

Профессор В.И. Корчагин, Л.Н. Студеникина,
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра инженерной экологии и техногенной безопасности, тел. (473) 249-60-24

профессор Г.О. Магомедов,
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра технологии хлебопекарного, макаронного и кондитерского производств, тел. (473) 255-38-51

доцент Л.Н. Ананьева
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра процессов и аппаратов химических и пищевых производств, тел. (473) 255-35-54

Влияние термомеханического воздействия на стабильность высоконаполненного крахмалом полиэтилена при экструзионной переработке

Термические исследования биоразлагаемого высоконаполненного крахмалом полиэтилена, модифицированного добавками на основе побочных продуктов масложировой промышленности, позволили оптимизировать температурный интервал его переработки (160 ÷ 190 °С). Нижний предел обусловлен высокой вязкостью полимерной системы, а верхний – исключает течение термоокислительных процессов в природном наполнителе и модифицирующих добавках.

Thermal studies of polyethylene highly filled with starch, modified by addition of by-products of oil industry, have allowed to determine its processing temperature range (160 ÷ 190 °C). The lower limit due to the high viscosity of the polymer system, and the upper limit of the rule during the oxidative processes in the natural fillers and modifying additives.

Ключевые слова: термостабильность, полиэтилен, крахмал, модифицирующие добавки.

Поиск доступного углеводородного сырья и ужесточение нормативных требований к образованию отходов вызывают необходимость использования нетрадиционных технологических решений в производстве изделий на основе полимеров. Максимальное наполнение полиэтилена (ПЭ) полимерами растительного происхождения, которые относятся к возобновляемым ресурсам и не вызывают загрязнения окружающей среды при утилизации, позволяет сократить потребление синтетических полимеров, а также стимулировать разложение изделий из данных композитов в условиях окружающей среды после их использования.

Высокое наполнение ПЭ жесткоцепными природными полимерами снижает его текучесть за счет ограничения подвижности макромолекулярных цепей, что, в свою очередь, способствует при деформировании в формующих каналах – фильерной головке – возникновению высоких напряжений, способствующих механотермической деструкции природного полимера.

Термическое воздействие при переработке высоконаполненного крахмалом ПЭ в экструзионном оборудовании ограничено температурой разложения наполнителя и локальными перегревами, возникающими из-за высокой вязкости и отсутствия сцепления между материалом и поверхностью перерабатывающего оборудования, что сопровождается снижением физико-механических показателей.

Деструкция крахмала под действием высоких температур сопровождается изменением органолептических показателей композиций, в частности, появлением запаха подгоревшего хлеба и потемнением материала.

Введение в состав биоразлагаемого высоконаполненного крахмалом ПЭ модифицирующих добавок (МД) на основе побочных продуктов масложировой промышленности, обладающих функциями структурного пластификатора, позволяет снизить вязкость композиции и реализовать течение без достижения критических сдвиговых напряжений в современном высокоскоростном оборудовании [1].

Интерес к использованию побочных продуктов производства растительного масла – фуза и соапстока – основан на том, что в своем составе они содержат более 50 % веществ жировой природы (глицериды, свободные жирные кислоты, фосфолипиды, мыла и т.д.) и не содержат крупнодисперсных твердых минеральных примесей.

Цель работы – изучить влияние МД на термостабильность высоконаполненного крахмалом ПЭ и определить температурный интервал его переработки на экструзионном оборудовании.

Объектами исследования являлись композиции на основе ПЭ марки ПВД-10803-020 с содержанием кукурузного крахмала 45,0 и 48,5 % об. и МД 3,0 и 10,0 % об. На основе соапстока (ТУ 10-04-02-80-91) и фуза (ТУ 9147-006-14539079-06) получали МД (соответственно МДС и МДФ), влияние которых на перерабатываемость полимерных композиций сравнивали с воском марки ПВ-200 (МДВ), т.к. модифицирующие свойства восков известны. Композиции приготавливали смешением компонентов с последующим экструдированием при температуре 160 °С.

Фуз – побочный продукт стадии фильтрования растительных масел, состоит преимущественно из глицеридов карбоновых кислот (50 ÷ 70 % мас.), фосфатидов (1,5 % мас. от содержания глицеридов), растительного белка (до 30 % мас.), влаги (до 10 % мас.), минеральных веществ и других примесей (< 5 % мас.).

Соапсток – отстой, образующийся в результате щелочного рафинирования растительного масла. Жировая составляющая представлена нейтральными жирами (до 40 % мас.) и свободными жирными кислотами (до 20 % мас.), содержит значительное количество воды (до 40 %), мыла (до 10 %), а также примеси фосфолипидов,

воскоподобных веществ и др. (менее 5 %).

МДФ и МДС получали вакуумным обезвоживанием с дальнейшим измельчением исходных побочных продуктов масложировой промышленности.

Динамические термогравиметрические исследования проводили на ИК-влажмере «FD-610» согласно ГОСТ 29127-91.

Степень деструкции композиций при воздействии температуры оценивали по снижению показателя эффективной вязкости, который определяли на капиллярном реометре «Smart RHEO» с программным обеспечением «CeastVIEW 5.94 4D». Испытания проводили в диапазоне температур 160 ÷ 220 °С с шагом 10 °С, в интервале скоростей сдвига 25 ÷ 400 с⁻¹, при использовании капилляра диаметром $D = 1,0$ мм и длиной $L = 5,0$ мм.

При переработке высоконаполненного ПЭ, содержащего более 30 % об. крахмала без МД, в экструзионном оборудовании при температуре свыше 180 °С были отмечены более низкие крутящие моменты, чем при температурах порядка 160 ÷ 170 °С. При этом наблюдалось изменение цвета композиции и появление запаха подгоревшего хлеба, что указывает на течение механотермической деструкции крахмала. По-видимому, это обусловлено локальным перегревом на стенках экструзионного оборудования за счет трения при низкой адгезии между материалом и цилиндром.

Введение модифицирующих добавок, распределяющихся на поверхности агломератов ПЭ и крахмала, способствует снижению вязкости и увеличению сцепления материала с поверхностью перерабатывающего оборудования.

Зависимость уменьшения массы индивидуальных компонентов и композиций от температуры при нагревании в среде кислорода воздуха отражена на рис. 1.

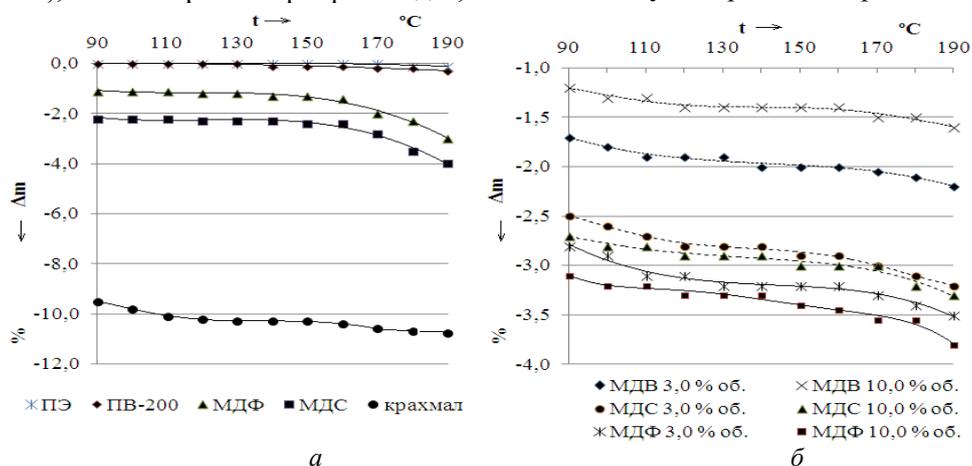


Рис. 1. Зависимость потери массы Δm , %, от температуры нагревания t , °С, в среде кислорода воздуха: а – исходные компоненты; б – композиции ПЭ : крахмал : МД

Отмечено разделение термограмм на следующие температурные области:

- I (до 120 °С) – удаление сорбционной влаги;
- II (120 ÷ 170 °С) – стабильное состояние;
- III (170 ÷ 200 °С) – удаление низкокипящих компонентов из МД;
- IV (свыше 200 °С) – термоокислительная деструкция.

Наиболее термостойким в присутствии кислорода воздуха является наполненный ПЭ, модифицированный воском. Наличие низкокипящих компонентов, содержащихся в МДС и МДФ, несколько снижают термостабильность ПЭ, высоконаполненного крахмалом, т.е. начало потери массы при температуре 170 °С обусловлено их улетучиванием.

Невысокое содержание МДС и МДФ в высоконаполненном ПЭ и наличие зоны дегазации для удаления незначительного количества низкокипящих компонентов (менее 1,0 % мас.) позволяют проводить переработку в экструзионном оборудовании свыше 200 °С.

Термодеструктивные процессы в крахмале при термическом воздействии в среде кислорода воздуха были отмечены при температуре свыше 200 °С.

Термоокислительная деструкция высоконаполненного крахмалом ПЭ характеризуется наличием периода термостабильности, в течение которого скорость деструкции настолько мала, что молекулярная масса и вязкость расплава практически не изменяются.

По мере увеличения времени термического воздействия скорость термоокислительной деструкции возрастает с ускорением.

С учетом всех технологических условий для надежной переработки полимера период термостабильности его расплава в этом температурном интервале должен быть не менее 15 мин [2]. При этом условия максимальную температуру T_{max} переработки определяют по зависимости периода термостабильности от температуры, задавая время действия температур не менее 15 мин.

Термостабильность расплава при переработке характеризуют также периодом термостабильности по изменению вязкости на 5 ÷ 15 %. Введение этого показателя объясняется тем, что с высокой степенью точности период термостабильности, в течение которого вязкость сохраняет постоянное значение, определять затруднительно, поскольку вязкость определяют с погрешностью, и переход к нетермостабильному периоду не является одной точкой, а происходит плавно.

На рис. 2 представлены экспериментально определенные зависимости периода термостабильности τ_t , мин, (по отношению вязкости $\eta_{(мин)} / \eta_{(мин)}$) от температуры.

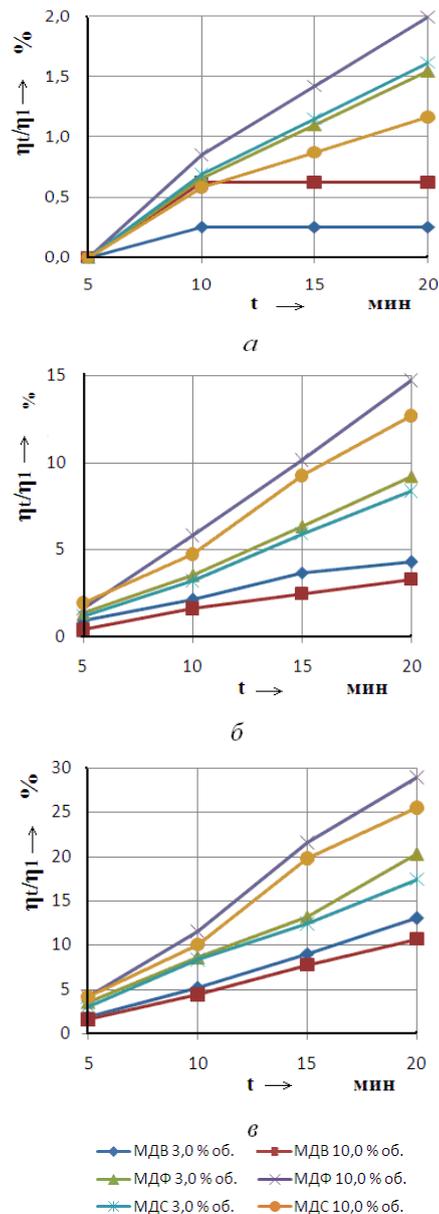


Рис. 2. Зависимость периода термостабильности τ_t , мин, (по отношению вязкости $\eta_{(мин)} / \eta_{(мин)}$) от температуры при температуре переработки, К: а – 443; б – 463; в – 483

Из рис. 2 видно, что с повышением температуры переработки для всех рассматриваемых композиций период термостабильности уменьшается. Для композиций, модифицированных МДФ и МДС в количестве 10,0 об.%, снижение вязкости при увеличении времени нагрева проявляется наиболее интенсивно.

Температурно-временную область переработки высоконаполненного крахмалом ПЭ определяли по зависимости периода термостабильности расплава от температуры и времени переработки (см. рис.2).

На рис. 3 изображены температурно-временные области переработки высоконаполненного крахмалом ПЭ, модифицированного добавками на основе фуза и соапстока, в сравнении с композициями, модифицированными техническим воском. Критерием возможности нахождения точки в области переработки был выбран 5 %-ый предел снижения показателя эффективной вязкости при повышении времени действия температуры.

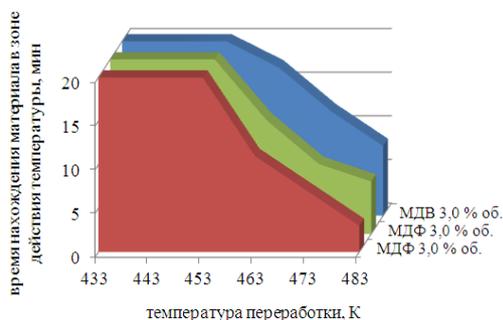
Температурно-временная область, в которой возможна переработка полимера без протекания термоокислительной деструкции, на рис. 3 закрашена. Со стороны низких температур она ограничена минимальной температурой переработки T_{min} , которую выбирают исходя из температуры текучести с учетом реологических свойств и условий формования, в данном случае 433 К. Со стороны высоких температур эта область ограничена максимальной температурой переработки (температурой, при которой начинаются необратимые процессы деструкции наполнителя и модифицирующих добавок), которая равна 483 К.

В технологической практике, учитывая возможные отклонения температурного режима перерабатывающего оборудования, максимальную температуру переработки T_{max} задают ниже температуры T_{max} на 10 К, т.е. в данном случае - 473 К.

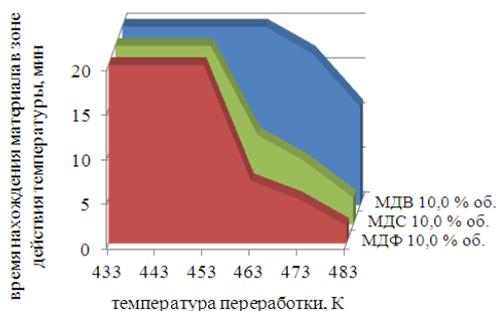
Таким образом, термические исследования высоконаполненного крахмалом ПЭ, модифицированного побочными продуктами масложировой промышленности, позволили определить температурный интервал его переработки (160 ÷ 190 °С). Нижний предел обусловлен высокой вязкостью композиций, а верхний – исключает течение термоокислительных процессов в природном наполнителе и жиросодержащих МД. Наличие в композиции модифицирующих добавок, обеспечивающих защитную оболочку крахмала и обладающих свойствами смазки, снижает интенсивность течения процесса термоокислительной и механотермической деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баймурзаев, А.С. Биоразлагаемые высоконаполненные композиции на основе полиэтилена [Текст] / А.С. Баймурзаев, Л.Н. Студеникина, Н.А. Балакирева // Экология и промышленность России. – 2012. – № 3. – С. 9-11.
2. Калинин, Э.Л. Свойства и переработка термопластов [Текст]: справочное пособие / Э.Л. Калинин, М.Б. Саковцева. - Л.: Химия, 1983.



а



б

Рис. 3. Температурно-временная область переработки модифицированного высоконаполненного крахмалом ПЭ при соотношении компонентов, % об., : а - 48,5 : 48,5 : 3,0; б - 45,0 : 45,0 : 10,0

