

УДК 665.6.035.6

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОНАПОЛНЕННОГО КРАХМАЛОМ ПОЛИЭТИЛЕНА

Корчагин В.И., Студеникина Л.Н.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, e-mail: kvi-vgta@rambler.ru*

Исследование реологического поведения наполненного полиэтилена с использованием капиллярной вискозиметрии показало, что при содержании крахмала свыше 30 об. % отмечается режим неустойчивого течения при скорости сдвига более 100 с^{-1} . Модифицирующие добавки на основе побочных продуктов производства растительного масла – фуза и соапстока позволяют создать высоконаполненные полимерные композиции на основе полиэтилена. Максимальное наполнение крахмалом полиэтилена достигается за счет использования модифицирующих добавок в качестве структурного пластификатора, что позволяет реализовать течение высоконаполненной полимерной системы в формирующем канале перерабатывающего оборудования без достижения критических значений напряжений сдвига. Определены истинные значения сдвигового напряжения для высоконаполненного крахмалом полиэтилена, модифицированного продуктами растительного происхождения, при истечении через капилляр.

Ключевые слова: высоконаполненный полиэтилен, крахмал, модифицирующие добавки, структурный пластификатор, напряжение сдвига, скорость сдвига

RHEOLOGICAL BEHAVIOR MIXTURES OF POLYETHYLENE WITH THE HIGH CONTENT OF THE STARCH

Korchagin V.I., Studenikina L.N.

Voronezh state university of engineering technologies, Voronezh, e-mail: kvi-vgta@rambler.ru

Research by a method capillary viscometry rheological properties of the polyethylene filled with starch, has shown that at concentration of starch it is more than 30% begin a mode of an unstable current at processing. Additives on the basis of by-products of manufacture of vegetable oil are structural softeners for the filled polyethylene, they promote a current расплава to a composition in modern high-speed the equipment without critical pressure. Additives allow to receive polyethylene with the big concentration of starch. Have calculated pressure at deformation of compositions taking into account pressure losses on an input in a capillary.

Keywords: filled polyethylene, starch, modifying additives, structural softener, pressure at deformation

Максимальное наполнение полиолефинов природными полимерами направлено на получение композиций с минимально возможным содержанием синтетических термопластов, которые при массовом захоронении оказывают негативное воздействие на окружающую среду. Природные полимеры относятся к возобновляемым ресурсам и их утилизация не вызывает загрязнения окружающей среды.

Высокое содержание природных полимеров (крахмала, декстрина, целлюлозы и т.п.) в композиции на основе полиэтилена (ПЭ) затрагивает реологические аспекты, связанные с установлением влияния состава полимерных систем на параметры переработки в высокоскоростном оборудовании. Расширение представлений о реологическом поведении высоконаполненных полимерных систем позволяет целенаправленно воздействовать на технологический процесс с целью его интенсификации и получения полимерных изделий высокого качества [2].

Высокое наполнение ПЭ жесткоцепными природными полимерами снижает его текучесть за счет ограничения подвижности макромолекулярных цепей, что в свою очередь, способствует при деформировании

в формирующих каналах – фильерной головке возникновению высоких напряжений, способствующих механотермической деструкции природного полимера. Переработка ПЭ с высоким содержанием крахмала ограничена низким температурным режимом, находящимся в узком интервале $160\text{--}180^\circ\text{C}$, из-за термолабильности природного полимера.

Цель работы – создание высоконаполненной крахмалом композиции на основе ПЭ, способной перерабатываться в высокоскоростном оборудовании.

Поставленная цель может быть достигнута введением модифицирующей добавки (МД), способствующей снижению взаимодействия надмолекулярных структур в наполненной полимерной композиции, т.е. выполняющей функцию структурного пластификатора при переработке в рабочих органах оборудования. Выбор МД определяется природой полимерных составляющих композиции с учетом ее доступности и дешевизны.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись композиции на основе ПЭ марки ПВД-10803-020 с содержанием кукурузного крахмала (ГОСТ Р 51985-2002) от 20,0 до 48,5 об. % и МД 3,0 и 10,0 об. %. На основе побоч-

ных продуктов производства растительного масла – соапстока (ТУ 10-04-02-80-91) и фуза (ТУ 9147-006-14539079-06) получали МД (соответственно МДС и МДФ), которые сравнивали с воском марки ПВ-200 (в тексте МДВ), т.к. модифицирующие свойства восков известны [5]. При получении МД фуз и соапсток предварительно обезвоживали и измельчали. Композиции приготавливали смешением компонентов с последующим экструдированием при температуре 160–170 °С.

Фуз – побочный продукт стадии фильтрации растительного масла, состоит из глицеридов карбоновых кислот, преимущественно линолевой (50–70%), фосфатидов ($\approx 1,5\%$ от количества глицеридов), растительного белка (20–30%), минеральных веществ, воды, витаминов, пигментов (10–20%). Соапсток – отстой, образующийся в результате щелочного рафинирования растительного масла, состоит из нейтрального жира (40–50%); влаги ($\approx 30\%$), свободных жирных кислот ($\approx 15\%$), содержит мыла ($\approx 10\%$), фосфолипиды, воскоподобные вещества и другие примеси (менее 5%).

Реологические свойства композиций исследовали на капиллярном реометре «SmartRHEO» с про-

граммным обеспечением «CеastVIEW 5.94 4D» в широком диапазоне скоростей сдвига (25–400 с^{-1}) при использовании двух капилляров диаметром 1,0 мм с различной длиной ($L_k = 5,0$ и $L_d = 30,0$ мм). Показатель текучести расплава (ПТР) определяли по ГОСТ 11645–73.

Результаты исследования и их обсуждение

Введение наполнителя в ПЭ, с одной стороны, оказывает влияние на межмолекулярное взаимодействие, а с другой, ограничивает гибкость макромолекулярных цепей. Из таблицы видно, что при истечении через капилляр увеличение содержания крахмала в ПЭ вызывает снижение ПТР и способствует монотонному нарастанию показателя эффективной вязкости полимерной композиции при фиксированных скоростях сдвига, сопоставимых со скоростями, развиваемыми в современном перерабатывающем оборудовании.

Влияние содержания крахмала на показатели эффективной вязкости и текучести расплава полимерной композиции

Содержание крахмала в композиции, об. %	ПТР, г/10 мин, при $T = 160$ °С и нагрузке 2,16 кг	Значения показателя эффективной вязкости η , Па·с, ($T = 160$ °С, $L_k = 5$ мм) при скорости сдвига τ , с^{-1} :		
		100	200	400
0	2,05	360	228	104
20	1,85	1046	707	466
30	1,40	1351	870	549
40	0,82	1774	1125	765

Повышение скорости сдвига при деформировании в капилляре приводит к снижению показателя эффективной вязкости композиции за счет разрушения узлов флуктуационно-пространственной сетки (сетки зацеплений) между макромолекулами полимеров и их агрегатами. При этом, чем выше степень наполнения, тем более интенсивно отмечается снижение показателя эффективной вязкости, т.е. проявляется аномалия вязкости, которая обусловлена более глубоким разрушением флуктуационно-пространственной сетки наполненной композиции.

При изучении реологического поведения композиций с содержанием крахмала свыше 30,0 об. % установлено, что в области скоростей сдвига $\lg \dot{\gamma} = 2,3–2,6 \text{ с}^{-1}$ возникают критические напряжения сдвига $\tau_{кр} > \lg 5,3 \text{ Па}$, способствующие режиму неустойчивого течения [3]. Режим неустойчивого течения сопровождается внешними дефектами поверхности экструдата в виде «акульей кожи», что снижает качество продукта.

Использование МД позволяет снизить напряжения сдвига при деформировании в капилляре наполненного крахмалом ПЭ,

т.е. оказать пластифицирующее действие при переработке неполярного ПЭ с жесткоцепным полярным крахмалом.

Известно [4], что снижение вязкости связано с микрорасслоением многофазной системы на отдельные фазы и появлением избыточного свободного объема, который локализуется на границе их раздела.

Из рис. 1 видно, что введение МД, отличающихся составом, способствует пластифицирующему эффекту и реализации вязкого течения высоконаполненной композиции при деформировании в капилляре со скоростью сдвига до $\lg \dot{\gamma} = 2,6 \text{ с}^{-1}$.

Показатель эффективной вязкости композиции с МДФ отмечается на 2–7% выше показателя композиции с МДС при содержании МД в композиции 3,0 об. %. Повышение содержания МД до 10 об. % не оказывает существенного влияния на показатель эффективной вязкости, т.к. он снижается только на 15–20% при скорости сдвига $\lg \dot{\gamma} = 2,6 \text{ с}^{-1}$. Отсюда следует, что МДФ и МДС в наполненной полимерной композиции на основе разнополярных полимеров выполняет функцию структурного пластификатора.

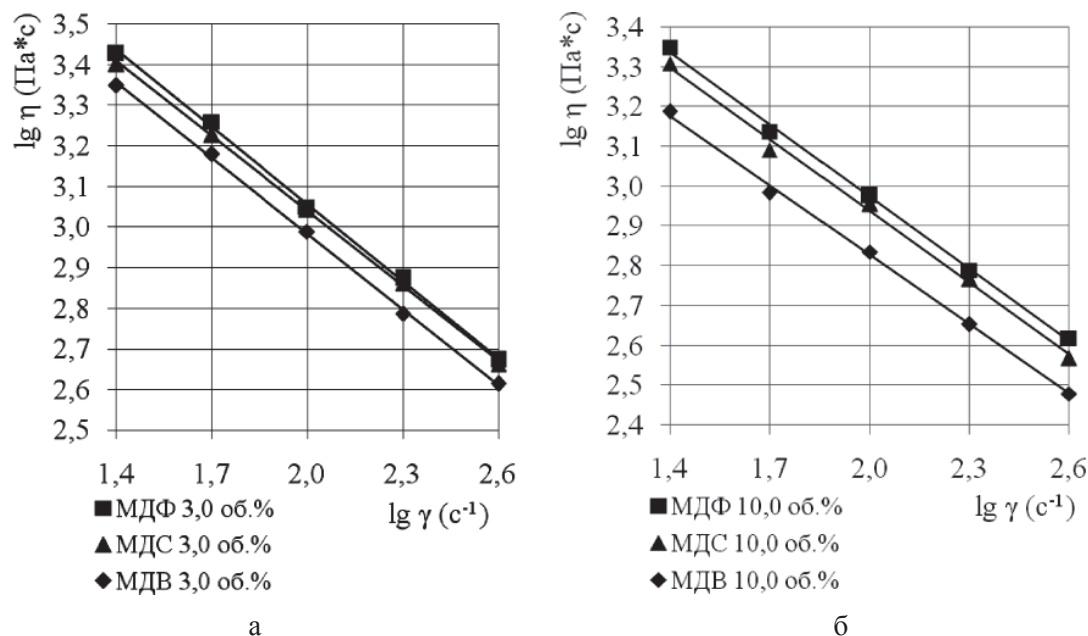


Рис. 1. Зависимость показателя эффективной вязкости – $lg \eta$ (Па·с) от скорости сдвига – $lg \gamma$ (с⁻¹) композиции с соотношением компонентов, об. %, ПЭ : крахмал : МД = 48,5:48,5:3,0 (а) и 45,0:45,0:10,0 (б) при температуре $T = 160^\circ\text{C}$ и длине капилляра $L = 5$ мм

Наличие разнополярных групп в составе фуза и соапстока дает основание полагать, что МДФ и МДС являются агентами сочетания между ПЭ и крахмалом.

Снижение показателя эффективной вязкости композиции при использовании в качестве МД неполярного воска обусловлено отсутствием взаимодействия МД с крахмалом и ПЭ и, как следствие, большим микро-расслоением полимерной системы. При этом проявляется эффект «выдавливания» МДВ на поверхность экструдата, что сопровождается повышением эффекта смазки у стенок капилляра и приводит к снижению сдвиговых напряжений при продавливании.

Кривые течения, представленные на рис. 2, показывают, что с увеличением длины капилляра происходит снижение сдвиговых напряжений во всех рассматриваемых композициях.

Увеличение длины капилляра при деформации приводит к возникновению больших усилий, способствующих повышению эффекта «выдавливания» МД на поверхность экструдата, и, как следствие, приводит к снижению напряжений сдвига.

При продавливании через капилляры длиной 5 и 30 мм наполненного крахмалом ПЭ с МД отмечаются близкие значения угла

наклона кривых течения для всех исследуемых полимерных систем, что характеризует воспроизводимость реологических характеристик независимо от длины капилляра.

Известно [1], что развитие течения при втекании полимера в канал сопровождается изменением структуры полимера, на что расходуется энергия.

Для получения истинных данных по сдвиговому напряжению с учетом перепадов давления на входе применяли коррекцию данных (по Бегли). Графические результаты расчета значений давления в капилляре с учетом входных потерь представлены на рис. 3.

Близкие значения углов наклона кривых, полученных в результате проведенной коррекции, для наполненного ПЭ с МДС и МДФ указывают на одинаковый характер течения, т.е. идентичный механизм пластификации при истечении через капилляр. Иной механизм пластификации отмечается для наполненного ПЭ с МДВ, т.к. с увеличением скорости сдвига давление в капилляре развивается более интенсивно.

На основании полученных результатов были рассчитаны эмпирические зависимости изменения давления в капилляре от скорости сдвига, позволяющие рассчитывать

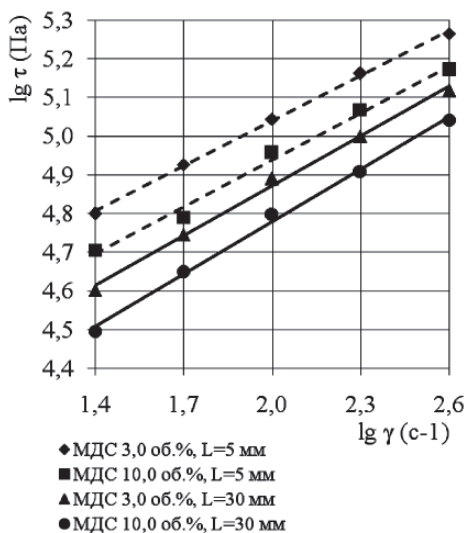
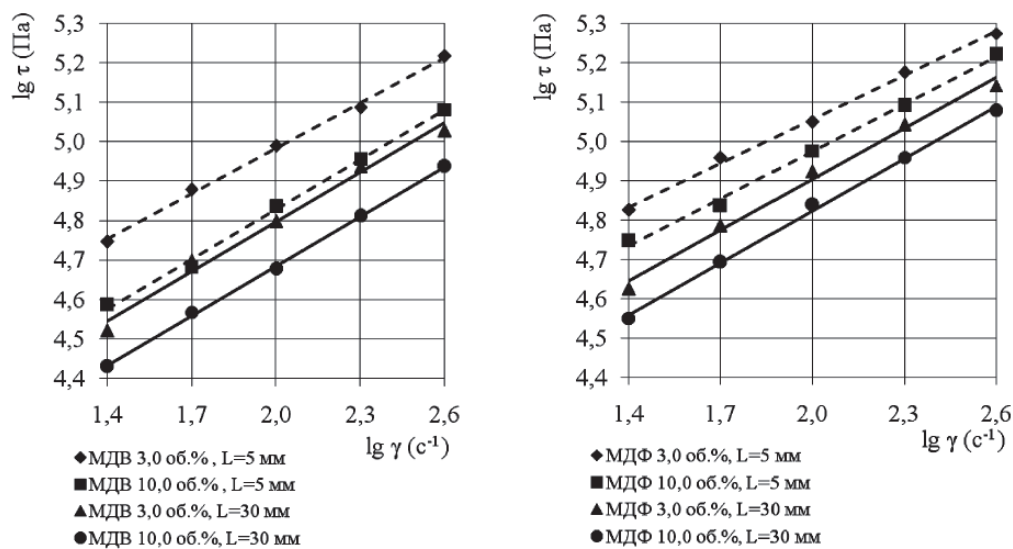


Рис. 2. Влияние скорости сдвига – $\lg \gamma \text{ c}^{-1}$ на напряжение сдвига – $\lg \tau \text{ Па}$ композиции с соотношением компонентов, об. %, ПЭ: крахмал : МД = 48,5:48,5:3,0 и 45:45:10 при деформировании в капиллярах длиной $L = 5 \text{ мм}$ (\diamond) и $L = 30 \text{ мм}$ (\circ) ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$)

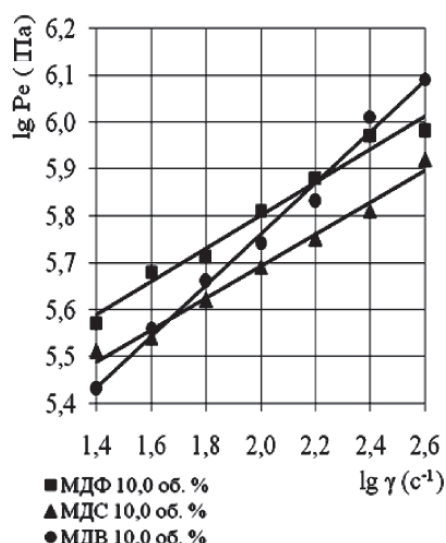
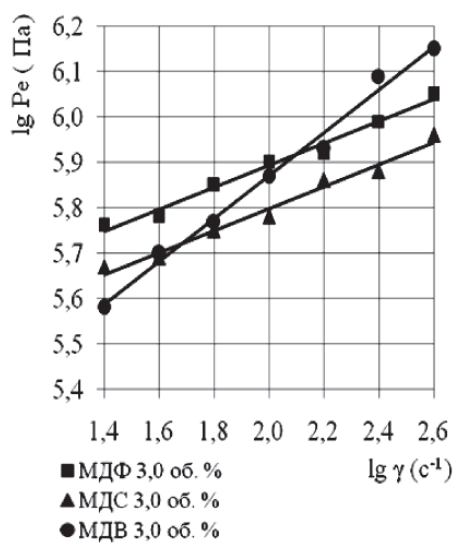


Рис. 3. Зависимость давления в капилляре с учетом входных потерь – $\lg P_e \text{ (Па)}$ от скорости сдвига – $\lg \gamma \text{ (c}^{-1}\text{)}$ при продавливании композиций с соотношением компонентов, об. %, ПЭ: крахмал : МД = 48,5:48,5:3,0 (а) и 45,0:45,0:10,0 (б) ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$)

истинное значение сдвигового напряжения в реальных условиях переработки для композиций, отличающихся МД:

$$Y_{\text{МДВ } 3,0\%} = 19982 \cdot x^2 + 9641 \cdot x + 38199;$$

$$Y_{\text{МДФ } 3,0\%} = 8224 \cdot x^2 + 23951 \cdot x + 54131;$$

$$Y_{\text{МДС } 3,0\%} = 7478 \cdot x^2 + 12765 \cdot x + 44472;$$

$$Y_{\text{МДВ } 10,0\%} = 22612 \cdot x^2 - 22942 \cdot x + 29216;$$

$$Y_{\text{МДФ } 10,0\%} = 2806 \cdot x^2 + 81314 \cdot x + 28369;$$

$$Y_{\text{МДС } 10,0\%} = 10477 \cdot x^2 - 2819 \cdot x + 31842,$$

где $Y_{\text{МДВ } 3,0\%}$, $Y_{\text{МДФ } 3,0\%}$, $Y_{\text{МДС } 3,0\%}$, $Y_{\text{МДВ } 10,0\%}$, $Y_{\text{МДФ } 10,0\%}$, $Y_{\text{МДС } 10,0\%}$ – значения давления в капилляре с учетом входных потерь – P_c , Па, при продавливании композиции с соотношением компонентов (об. %) ПЭ:крахмал:МД = соответственно 48,5:48,5:3,0 и 45,0:45,0:10,0, где в качестве МД используется соответственно: МДВ, МДФ, МДС ($T = 160^\circ\text{C}$); x – соответствующие скорости сдвига $\dot{\gamma}$, мин^{-1} .

Выводы

Метод капиллярной вискозиметрии позволяет изучить реологическое поведение высоконаполненного крахмалом ПЭ и рассчитать истинные значения сдвиговых напряжений при его деформировании в круглом канале.

Наполнение ПЭ крахмалом свыше 30 об. % без использования МД ограничено возникновением режима неустойчивого течения при истечении в формирующих каналах перерабатывающего оборудования.

Использование МДС и МДФ в качестве структурного пластификатора высоконаполненного крахмалом ПЭ позволяет реализовать течение в формирующем канале без достижения критических значений напряжений сдвига.

МД на основе побочных продуктов производства растительного масла – фуза и соапстока целесообразно использовать при создании высоконаполненного крахмалом

ПЭ, способного перерабатываться в высокоскоростном оборудовании.

Список литературы

1. Калинин Э. Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: справочное пособие. – Л.: Химия, 1983. – С. 126–135.
2. Корчагин В.И. Реологические аспекты при переработке высоконаполненных каучуков // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2005. — Т. 48, Вып. 4. — С. 137–139.
3. Корчагин В.И. Критические параметры деформирования высоконаполненных каучуков при течении в канале круглого сечения // Каучук и резина. – 2004. – №6. – С. 4–6.
4. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах: справочное пособие. – Киев: Наукова думка, 1980. – С. 260.
5. Santos Rosa Derval, Gaboardi Flavia, Guedes Fassina, Calil Maria Regina. Influence of oxidized polyethylene wax (OPW) on the mechanical, thermal, morphological and biodegradation properties of PHB/LDPE blends // J. Mater. Sci. – 2007. – Т.42, № 19. – С. 8093–8100.

References

1. Kalinichev E.L., Sakovtseva M.B. Svoistva i pererabotka termoplastov [Properties and processing of thermoplasts]. Leningrad, Himiya, 1983.
2. Korchagin V.I. Reologicheskie aspekti pri pererabotke visokonaplnennikh kauchukov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Chemistry and chemical technology], 2005, T. 48, no 4, pp. 137–139.
3. Korchagin V.I. Kriticheskie parametri deformirovaniya visokonaplnennikh kauchukov pri techenii v kanale kruglogo secheniya. Kauchuk i rezina [Latex and rubber], 2004, no 6, pp. 4–6.
4. Lipatov Y.S. Megfaznie yavleniya v polimerach [The interphase phenomena in polymers]. Kiev, Naukova dumka, 1980.
5. Santos Rosa Derval, Gaboardi Flavia, Guedes Fassina, Calil Maria Regina. Influence of oxidized polyethylene wax (OPW) on the mechanical, thermal, morphological and biodegradation properties of PHB/LDPE blends. J. Mater. Sci., 2007, T.42, no 19, pp. 8093–8100.

Рецензенты:

Бельчинская Л.И., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии Воронежской государственной лесотехнической академии, г. Воронеж;

Шаталов Г.В., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии ВМС и коллоидов Воронежского государственного университета, г. Воронеж.

Работа поступила в редакцию 29.02.2012.