

## Summary

Energy-saving technologies are developed which will allow to reduce a power consumption to power-intensive stages technological process of manufacture of wood-fiber plates by wet way - sites milling of chipwood and post-pressing heat treatments of wood-fiber. The first technology includes using active additives at milling of chipwood, the second technology offers to exclude this stage due to technological process changing.

УДК 678.5.066:620.193.8

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ  
ИНСЕКТИЦИДНЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОК**

**Г.М. Власова, В.Е. Сыцко, А.В. Макаревич**  
*УО «Белорусский торгово-экономический  
университет потребительской кооперации»,  
Институт механики металлополимерных систем  
им. В.А. Белого НАН Б*

Значимость индустрии упаковки в развитии мировой экономической инфраструктуры возрастает с каждым годом. В настоящее время — это мощная самостоятельная отрасль, связывающая воедино многие сферы производства, торговли и потребления. Она претерпевает быстрые, порой противоречивые изменения. Три силы направляют эти стремительные перемены. Первая — глобализация, высокие темпы роста мировой торговли и обострение международной конкуренции. Вторая — технологический прогресс, связанный с открытиями в области информационных и коммуникационных технологий, электроники, новых материалов и биогенетических методов. И, наконец, третья — обострение сырьевой, энергетической и экологической проблем, которые в начале третьего тысячелетия приобрели глобальный характер.

Особую актуальность имеет проблема утилизации и вторичной переработки (recycling) полимерных отходов. Одним из направлений ее решения является разработка биоразлагаемых полимерных материалов с регулируемым временем «жизни» [1]. К числу последних принадлежат обсуждаемые в работе биоразлагаемый полимерный композит (БПК) и полученный на его основе инсектицидный биоразлагаемый пленочный материал (ИБПМ), который предназначен для упаковывания кератинсодержащей продукции, выпускаемой легкой промышленностью (шерстяных тканей, одежды, обуви, пушно-меховых полуфабрикатов, мебели и т. п.).

В качестве базового полимера использовали многотоннажный, высокотехнологичный и относительно дешевый полиэтилен (ПЭ) высокого (ПЭВД, ГОСТ 16337, ТУ 6-05-1866-78) и низкого (ПЭНД, ГОСТ 16338) давлений. Биоразлагаемым наполнителем ПЭ служил пластифицированный кукурузный крахмал (КК, ГОСТ 7697), который является недефицитным продуктом переработки воспроизводимого растительного сырья. КК все чаще составляет альтернативу традиционным минеральным наполнителям, что решает проблемы ресурсосбережения и поддержки сельского хозяйства за счет расширения рынка сбыта сельскохозяйственной продукции.

Нативный КК, состоящий из термопластичного (амилоза) и неплавкого (амилопектин) полимерных компонентов, не является пленкообразующим веществом. При модифицировании им синтетических термопластов необходимо использовать пластификаторы (ПФ), повышающие совместимость КК и термопластичного полимера, улучшающие реологические свойства расплавов и физико-механические характеристики формируемых материалов [2].

Пластификаторы (глицерин, диэтиленгликоль, диоктилфталат, вазелиновое масло и их смеси) оценивали на соответствие критерию термодинамической совместимости с ПЭ, КК и инсектицидной добавкой.

Таблица 1 - Прочностные и функциональные характеристики полимерных пленок

Состав пленки, мас. %			$\sigma_p$ , МПа	Инсектицидность $U$ , %	Скорость биодеструкции $v$ , ** %
ПЭНД	Крахмал	Перметрин			
100	–	–	21,3	10	–
90	–	10	20,2	67	–
80	–	20	19,8	99	1
70	30	–	13,3	12	40
63	27	10	12,5	65	43
56	24	20	11,9	98	45
50	50	–	7,3	11	50
45	45	10	6,3	63	52
40	40	20	5,5	97	54

Примечания. \*  $U = (n_0 - n_1) \cdot 100 / n_0$ ; \*\*  $v = (m_0 - m_1) \cdot 100 / m_0$

Важным показателем технологической совместимости компонентов БПК и ИБПМ является их термостойкость при совместной экструзионной переработке (табл. 2).

Таблица 2 - Параметры термостойкости компонентов ИБПМ и их смесей по данным дериватографического анализа

Наименование образца	$T_{нд}$ , К	$T_{нид}$ , К
ПЭВД	516	655
Крахмал	503	533
Глицерин	413	–
Вазелиновое масло	458	493
Перметрин	468	513
Диоктилфталат + перметрин	435	448
ПЭВД + крахмал	523	533

Установлено, что температуры начала термодеструкции ( $T_{нд}$ ) и начала интенсивной термодеструкции ( $T_{нид}$ ) исследуемых веществ и их смесей, как правило, превышают значения контрольных технологических температур.

Значительную роль при переработке полимерных материалов в изделия играет реология, рассматривающая процессы деформации и течения реальных физических тел. При малых скоростях деформации и повышенных температурах расплавы полимеров ведут себя аналогично жидкостям – остаточная деформация в них непрерывно возрастает под действием постоянного тангенциального напряжения.

Течение жидкостей связано с деформацией сдвига и выражается зависимостью между напряжением и скоростью сдвига при перемещении слоя жидкости, заключенного между подвижной и неподвижной плоскостями. Коэффициент пропорциональности ( $\eta$ ) в уравнении (1) представляет собой константу внутреннего трения материала, т.е. коэффициент динамической вязкости

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \dot{\gamma}, \quad (1)$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига;  $\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx}$  – скорость сдвига.

Вязкость — свойство полимерных систем, находящихся в вязкотекучем состоянии, оказывать сопротивление необратимому изменению формы образца – имеет перво-степенное значение при переработке полимерных расплавов и растворов в пленки и покрытия.

Известно, что  $\eta$  зависит, с одной стороны, от природы полимера (гибкости цепи, разветвленности, полярности макромолекул), его молекулярно-массового распределе-ния, наличия модифицирующих добавок, а с другой – от условий переработки (темпе-ратуры, давления, интенсивности механического воздействия).

В связи с этим возникает необходимость оценки реологических свойств полимеров и их композиций в конкретных условиях переработки. Наиболее простой метод, приме-няемый для этих целей – капиллярная вискозиметрия. Этот метод использован в на-стоящей работе для исследования реологии композиционных расплавов.

Он состоит в измерении перепада давления  $\Delta p$  между концами капилляра и соот-ветствующей объемной скорости истечения  $Q$  исследуемого расплава (в ламинарном режиме) через капиллярный канал с известными формой поперечного сечения, длиной  $L$  и внутренним радиусом  $R$ .

Вязкость рассчитывают по формуле Гагена-Пуазейля:

$$\eta = \Delta p \pi R^4 / 8QL. \quad (2)$$

Для ньютоновской жидкости  $\Delta p/Q = \text{const}$  и, следовательно,  $\eta = \text{const}$ ; для ненью-тоновской – эффективная вязкость зависит от условий эксперимента. Обычно измеря-ют  $\Delta p$  при  $Q = \text{const}$  (метод постоянного расхода), либо  $Q$  при  $\Delta p = \text{const}$  (метод по-стоянного давления). Первый был использован нами при работе на установке HAAKE RHEOCORD 90.

Исследуемый расплав продавливали под действием постоянного усилия (задавае-мого скоростью вращения шнека экструдера) через капилляры различной длины ( $L_1 = 53,8$ ;  $L_2 = 30$  мм), но одного диаметра ( $d = 5$  мм). Реологические характеристики вычис-ляли для участка установившегося течения расплава через профилирующее отвер-стие. При снятии реологических характеристик поддерживали определенный диапазон температур по зонам червячного экструдера и экструзионной головки ( $T = 453$  К).

Расход материала через капилляр определяли по формуле:

$$Q = \frac{m \cdot 10^3}{\rho \cdot t}, \quad (3)$$

где  $Q$  – расход, мм<sup>3</sup>/с;  $m$  – масса материала, г, отобранного за время испытания  $t$ , с (средняя из 5-ти замеров);  $\rho$  – плотность композиционного материала, г/см<sup>3</sup>.

Строили зависимости  $\Delta p - Q$  для обоих капилляров (рис.).

Для каждого заданного значения  $Q$  вычисляли эффективный градиент скорости сдвига  $\dot{\gamma}_{\text{эф}}$  и напряжение сдвига  $\tau$  при установившемся течении расплава в отверстии капилляра по формулам (4, 5):

$$\dot{\gamma}_{\text{эф}} = \frac{4Q}{\pi R^3}, \quad \tau = \frac{(\Delta p_1 - \Delta p_2) \cdot R}{2 \cdot (L_1 - L_2)}. \quad (4, 5)$$

Др, МПа

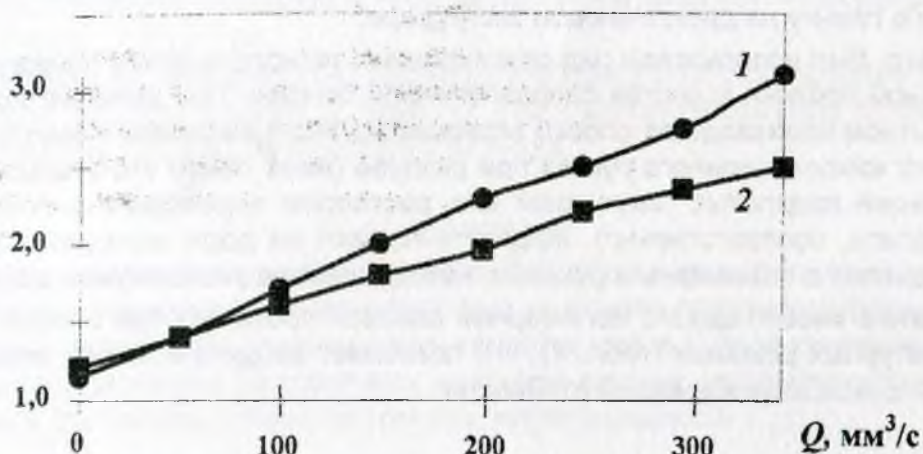


Рисунок 1 - Зависимость перепада давления на капилляре  $\Delta p$  от расхода материала  $Q$  при истечении композиционного расплава через капилляр длиной, мм: 1 — 53,8; 2 — 30

Эффективную вязкость  $\eta_{\text{эф}}$  определяли по уравнению:

$$\eta_{\text{эф}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{\text{эф}}} \quad (6)$$

При изменении расхода перерабатываемого материала состава, мас. % – 63 ПЭ + 27 КК + 10 глицерин – от 1,0 до 3,5 мм³/с эффективная вязкость расплава возрастает от 1,0 до 1,4 кПа·с. Таким образом, величина  $\eta_{\text{эф}}$  исследуемого композиционного расплава близка к таковой для расплавов классических термопластичных полимеров — ПЭ, полипропилена, полистирола.

Очевидно, ИБПМ, оптимизированные по показателям прочности и биоразлагаемости (табл. 1), могут быть получены на основе БПК, реологические свойства которых позволяют эффективно перерабатывать их в пленки на традиционном для типовых термопластов экструзионном оборудовании.

ИБПМ разработанной рецептуры получали методами плоскощелевой и рукавной экструзии, используя оригинальные технологические приемы модифицирования инсектицидом биоразлагаемой основы как на стадии подготовки БПК, так и при формировании пленки.

В первом случае, рациональным ведением процесса смешения ПЭ, биоразлагаемого наполнителя и других модификаторов стремились к более равномерному распределению компонентов в полимерной массе. Компоненты разрабатываемых ИБПМ имеют в исходном состоянии разную физическую форму (ПЭ основа – гранулы, биоразлагаемый наполнитель (КК) – порошок, ПФ (глицерин) и инсектицид (перметрин) – жидкости). Поэтому, когда переработка композиции в пленку осуществлялась на одношнековых экструдерах, был использован «метод концентрата». Предварительно получали гранулят, содержащий пластифицированный глицерином или эмульсией перметрина в глицерине КК и небольшое количество ПЭ. Затем гранулированный концентрат загружали в смеситель и перемешивали с оставшейся частью гранул ПЭ. Такое технологическое решение позволило значительно облегчить последующий процесс пластикации материала. Принципиально изменился и характер смеси «полимер-биоразлагаемый наполнитель». Смешение произошло на микроуровне, и компоненты смеси образовали взаимопроникающую сетчатую структуру, которая впоследствии обеспечила быструю

биодеструкцию материала. Такой же эффект достигается при прямой переработке композиции в пленку на двухшнековом экструдере.

Кроме того, был использован ряд оригинальных технологических приемов введения инсектицидной добавки в состав биоразлагаемой основы. Так, запатентован и реализован в опытно-производстве способ термодиффузного насыщения внутреннего слоя полимерного композиционного рукава при раздуве (ниже линии его отвердевания) модифицирующей жидкостью (эмульсией или раствором перметрина в глицерине или диоктилфталате, соответственно). Жидкость подают на дорн экструзионной головки, приводя в контакт с полимерным рукавом, находящимся в вязкотекучем состоянии.

Совмещение инсектицида с полимерной основой протекает при относительно мягких температурных режимах (табл. 4), что позволяет вводить в пленку инсектициды и репелленты с низкой термической стойкостью.

Таблица 4 - Параметры технологического процесса получения ИБПМ (толщиной ~ 100 мкм)

Т по зонам, К		Т <sub>ж</sub> , К	h <sub>ж</sub> , мм	P <sub>распл</sub> , МПа	V <sub>экстр</sub> , м/с
Цилиндра	Головки				
I — 393	I — 423	373-393	5-15	12	0,05±0,1
II — 413	II — 413				
III — 423	на выходе —				
IV — 433	403				

Структура сформированных таким образом пленок характеризуется наличием студнеобразного модифицированного слоя, содержащего инсектицидную жидкость, которая пролонгированно выделяется из пленки по механизму синерезиса. Модифицированный слой постепенно переходит по толщине пленки в сплошной полимерный слой, выполняющий барьерные функции.

Изменяя параметры h<sub>ж</sub> и v<sub>экстр</sub>, можно регулировать время контактирования функциональной жидкости с расплавленной полимерной основой и таким образом задавать толщину модифицированного слоя и количество введенного в нее инсектицида. Производственные затраты при данном способе изготовления минимальны, инсектицид в процессе эксплуатации пленки расходуется экономно, выделяясь преимущественно с одной ее стороны — внутрь упаковки.

При целевой экструзии определены следующие оптимальные температурные режимы переработки по зонам экструдера: I — 393, II — 413, III — 423 К, на выходе головки — 433 К.

Установлено, что ИБПМ, полученные по предложенным технологическим схемам, проявляют сильное инсектицидное действие в отношении кератофагов и подвергаются биодеструкции в пахотной почве в течение 6–12 мес.

Таким образом, разработаны и оптимизированы по технико-экономическим критериям рецептуры и технологические методы получения композиционных ИБПМ. Последние относятся к новому поколению активных биоразлагаемых полимерных материалов. Их применение позволит не только расширить номенклатуру и технические возможности многофункциональной упаковки, но и будет способствовать решению глобальной экологической проблемы, связанной с загрязнением окружающей среды отходами полимерных материалов.

#### Список использованных источников.

1. Lingle Rick. Degradable plastics: all sizzle and no steak // Prepared Foods, 159 (1990), N 1, 144–145

2. Vlasova G., Makarevich A., Sytsko V. Insecticidal biodegradable films for non-food products packaging // Proc. of 12<sup>th</sup> World Conf. On Packaging. Warszawa, Poland (2001), 7 pp
3. Vlasova G., Makarevich A. Technology of insecticidal biodestructive films for non-food products packing // Abstr. of The Polymer Processing Society Regional Meeting. Antalya, Turkey (2001), 521–522

#### Аннотация

Обсуждаются результаты исследований по разработке технологии получения инсектицидных биоразлагаемых полимерных пленок на основе пластифицированных композиций крахмал-полиэтилен. Рецептурные, температурные и реологические параметры процесса оптимизированы по комплексу наиболее важных эксплуатационных характеристик пленок (прочность, биоразлагаемость, инсектицидность и др.).

#### Summary

Results are discussed of investigation aiming to production technique development of insecticidal biodegradable polymer films based on plasticized starch-polyethylene compositions. Formulation, temperature and rheological parameters of the process have been optimized by a complex of most significant film performances (strength, biodegradability, insecticidity, etc.).

УДК 628.336

### КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОРГАНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ВЫСОКОКАЛОРИЙНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ГАЗ ИЛИ СЫРЬЁ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ

*Р.А. Андреева, Г.Н. Абаев, И.А. Ельшина,  
Т.А. Рудинская, Л.П. Шевченко*

*УО «Полоцкий государственный университет»*

На кафедре "Химическая техника" УО "ПГУ" более 10 лет ведутся работы по созданию технологии и аппаратурного оформления комплексной переработки органосодержащих отходов (очистных сооружений промышленного производства, леса, города, пищевых и др.) в высококалорийное топливо либо нефтехимическое сырьё [1]. Намечались два основных направления в работе:

1. Комплексная переработка, включающая стадии:

- обезвоживания;
- метаногенной предобработки;
- пиролиза и окислительной термодеструкции.

Основной, продуктивной стадией этого направления является пиролиз, где образуются пирогаз, по своим характеристикам близкий к получаемому при пиролизе бензинов и других нефтепродуктов.

Все стадии этого направления проверены на пилотных установках. Разработан бизнес-план создания опытно-промышленной установки КПОО, мощностью 10 тыс. т/год по газу.

Важной особенностью и достоинством КПОО 1-го направления является тот факт, что органические отходы последовательно подвергаются превращению на различных стадиях (метаногенная обработка, пиролиз, окислительная термодеструкция без остатка). В результате переработки органосодержащих отходов по схеме КПОО органи-