

УДК 541.64:542.92

© 1991 г. Н. Н. Комова, О. Н. Бойко, Г. Е. Заиков,  
С. В. Портненко

**ОСОБЕННОСТИ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА  
ПРИ ЕГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ  
В СМЕСИ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ**

Изучено изменение средневязкостной ММ полистирола при его переработке на дисковом экструдере в смеси с ПЭ разного состава. Полученные результаты проанализированы с учетом реологических свойств смесей ПЭ – ПС и характером процесса деструкции ПС в аналогичных условиях. Изменение ММ зависит от режимов переработки и состава смеси. При определенных режимах и соотношении компонентов возможно увеличение ММ при переработке ПС с ПЭ.

Промышленный синтез полимеров не может в достаточной степени обеспечить непрерывно растущие потребности в полимерных материалах с разнообразными свойствами. Эта задача в значительной степени решается путем использования смесей полимеров. Смесевые материалы имеют свои специфические характеристики и являются зачастую более экономически эффективными, чем гомополимеры. Технология смесевых материалов выдвигает свои задачи, одной из которых является получение однородного и гомогенного материала.

Существует множество научных и технологических разработок по получению гомогенной смеси полимеров [1–3]. Наиболее прогрессивной из них является технология получения такого материала непосредственно при изготовлении изделий, т. е. совмещение процесса смешения и переработки смесей. В частности, такой процесс реализуется на дисковом экструдере [4, 5]. В этом экструдере используются мощные механические поля, создающие ламинарные и турбулентные потоки расплавов полимеров и высокие сдвиговые и нормальные напряжения в полимере [6], приводящие к деструкции макромолекул.

Изучению деструкции полимеров, изменению их свойств в процессе экструзии посвящена серия работ [7–10]. В работах [11–13] доказано образование блок-сополимеров при переработке смесей полимеров.

В настоящей работе изучали влияние режимов переработки при дисковой экструзии на деструкцию ПС, а также особенности деструкции ПС в смеси с ПЭНП при разном составе смеси.

Использовали ПС марки ПСС-500 и ПЭНП марки 15803-020. Переработку полимеров проводили на комбинированном червячно-дисковом экструдере с диаметром диска 10 см, диаметром червяка 10 см и его длиной 15 см при 150, 170 и 190° в широком диапазоне скоростей вращения диска.

Средневязкостную ММ полистирола определяли по характеристической вязкости раствора ПС в толуоле, измеренной на вискозиметре Уббелоде при 30°. Для расчета  $M_\eta$  использованы коэффициенты  $K=1,1 \cdot 10^4$  и  $\alpha=0,725$  [14]. По проведенным экспериментальным исследованиям для данного вида ПС в диапазоне концентраций 0,1–0,5 г/л соблюдается линейная зависимость отношения удельной вязкости раствора к его концентрации  $\eta_{уд}/c$  от концентрации  $c$ . Этот факт дает основания для определения характеристической вязкости раствора по одной точке с использованием уравнения [15]

$$[\eta] = 2(\eta_{уд} - \ln \eta_{отн})^{1/2}/c$$

Разделение смесей ПЭ–ПС проводили кипячением в растворе толуола в течение  $\geq 5$  ч с аргоновой продувкой для предотвращения деструкции полимеров. Затем рас-

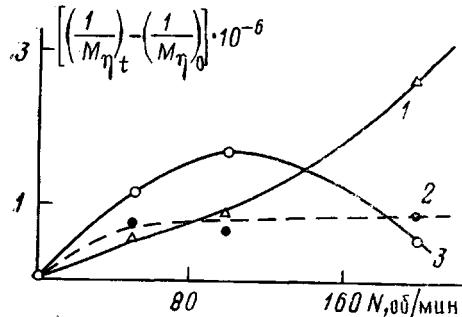


Рис. 1. Зависимость степени деструкции ПС от скорости вращения диска при 150 (1), 170 (2) и 190° (3)

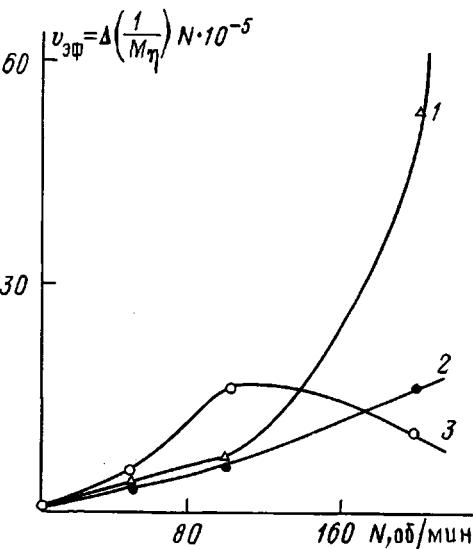


Рис. 2. Зависимость эффективной скорости деструкции ПС от скорости вращения диска при 150 (1), 170 (2) и 190° (3)

твор фильтровали и промывали. Предполагалось, что в результате экстракции в растворе в толуоле находятся ПС и продукты деструкции (низкомолекулярная часть ПЭ). Для учета влияния на вязкость ПС раствора низкомолекулярной части ПЭ проделана серия экспериментов по экстракции переработанного чистого ПЭ в толуоле. Вязкость экстракта из ПЭ практически не зависит от условий переработки и линейно зависит от количества ПЭ. Расчет эффективной вязкости ПС проводили с учетом экстрагированной из ПЭ части.

Для характеристики деструкции ПС при переработке анализировалась зависимость изменения величины, обратной значению  $M_n$  (которая характеризует степень деструкции), от скорости вращения диска  $N$  для различных температур (рис. 1). Полученные зависимости для исследованных температур оказались различными. Для 190° наблюдается экстремум при  $\sim 100$  об/мин – именно в этой области происходит наиболее интенсивная деструкция ПС. Для 170° (рис. 1, кривая 2) зависимость деструкции от скорости вращения диска слабая, изменение ММ практически не зависит от  $N$ . При понижении температуры до 150° происходит усиление деструкции с увеличением интенсивности переработки (скорости вращения диска).

Учитывая что время нахождения полимера в поле термомеханического воздействия, а следовательно, и время процесса деструкции, обратно пропорционально скорости вращения диска, то, умножив разность изменения обратной величины ММ ( $\Delta(1/M_n)$ ) на скорость вращения диска  $N$ , получим некую величину, пропорциональную скорости деструкции. Зависимость этого параметра (эффективной скорости деструкции  $v_{\text{эф}}$ ) от скорости вращения диска представлена на рис. 2. При небольших значениях  $N$  ( $< 100$  об/мин) эффективная скорость деструкции растет практически пропорционально скорости вращения диска, интенсивность роста увеличивается с ростом температуры, что указывает на термоокислительную деструкцию. При больших значениях  $N$  происходит обратный процесс – рост эффективной скорости деструкции с понижением температуры. Такая зависимость от температуры характерна для механохимических процессов [16].

Наличие экстремума (максимума эффективной скорости деструкции при 100 об/мин) для 190° (рис. 2, кривая 3) можно объяснить, учитывая радикальный характер деструкции ПС в термомеханическом поле. Для описания этого процесса, происходящего также и при переработке ПЭ, в работе [17] предложена схема радикальных превращений в полимере,

из которой следует, что при переработке в полимере протекают два конкурирующих процесса: разрушение молекулярной цепи и реакции, приводящие к увеличению длины макромолекул. Разной зависимостью констант этих процессов от температуры и объясняется различие характера кривых зависимости скорости деструкции ПС от скорости вращения диска при разных температурах (рис. 2).

Деструкция ПС при переработке в смеси с ПЭ, как и следовало предполагать, имеет свои особенности. Введение второго компонента существенно изменяет характер полимерной системы, и, следовательно, процессы, протекающие в ней. Прежде всего изменяется вязкость расплава и ее зависимость от температуры и напряжения сдвига.

На рис. 3 [18, с. 385] показаны результаты, полученные для смеси ПЭ – ПС при  $210^{\circ}$ . При высоких напряжениях сдвига вязкость ПС ниже вязкости ПЭ, а при низких – наоборот. В основном кривые зависимости вязкости смесей от напряжения сдвига лежат между кривыми, описывающими поведение гомополимеров (рис. 4, кривые 1 и 5), но при напряжениях сдвига  $\tau > 5 \cdot 10^4$  Па вязкость смеси ПЭ – ПС состава 10 : 90 заметно ниже вязкости самого ПС.

При высоких  $\tau$  вязкость смеси значительно ниже тех предельных значений, которые вытекают из анализа границ изменения вязкости на основе вариационных принципов [18]. Объяснение этого факта находится в макрореологическом поведении, которое определяется главным образом взаимодействием между частицами. Миграция частиц в суспензионной фазе, представляющей собой вязкоупругую жидкость, обусловливает возникновение структуры типа ядро – оболочка. В результате появления в процессе течения структуры такого типа уменьшается вязкость смеси и увеличивается расход при заданном градиенте давления. Смеси, образующие дисперсии с деформируемыми каплями, имеют вязкость, величина которой ниже, чем у каждого компонента смеси [18].

Побочным эффектом наличия структуры в расплаве является образование поверхностных слоев, состав которых существенно отличается от состава материала в объеме. Основные обменные радикальные процессы между полимерами проходят в этих слоях [19].

Морфология смесей ПЭ – ПС состава 25 : 75 и 50 : 50 одинакова [18, с. 378]. Обе смеси представляют собой капли ПС, диспергированные в матрице ПЭ. В смеси же состава 75 : 25 четкая непрерывная фаза не образуется и оба компонента переплетены. Типичные результаты для двух различных  $\tau$  и трех разных температур показаны на рис. 4 [20]. Видно, что зависимости имеют экстремальный характер при соотношении ПЭ : ПС = 75 : 25, причем величина экстремумов убывает с ростом температуры и  $\tau$ .

Характерной особенностью зависимостей нормальных напряжений от состава смеси ПЭ – ПС является существование абсолютного минимума в области соотношения полимеров 75 : 25, для которых характерно взаимное проникновение фаз [20] (рис. 5). С увеличением  $\tau$  минимум становится более резким. Этот факт свидетельствует о росте величин максимумов нормальных напряжений при сглаживании экстремальных зависимостей вязкости от состава смеси ПЭ – ПС. Таким образом, действие механического поля на расплав смеси полимеров приводит к изменению реологических параметров. Влияние реологического состояния системы на превращения в ней оказывается в изменении ММ полимеров.

Эксперимент по влиянию состава этой смеси на изменение  $M_n$  ПС для скорости вращения диска 100 об/мин и трех температур представлен на рис. 6. Как видно, зависимости для  $150$  и  $170^{\circ}$  (кривые 1 и 2) имеют два максимума в области соотношения полимеров ПЭ : ПС = 80 : 20 и 40 : 60. Сравнивая зависимости реологических параметров от состава смеси (рис. 4 и 5) и изменение  $M_n$  ПС, можно заключить, что уменьшение  $M_n$  ПС при содержании ПЭ 70–60 вес. % следует связать с особенностью морфологии системы (переплетением макромолекул), что подтверждается увеличением вязкости при таких составах (рис. 4). Исчезновение минимума значений  $M_n$  при этом составе в результате повыше-

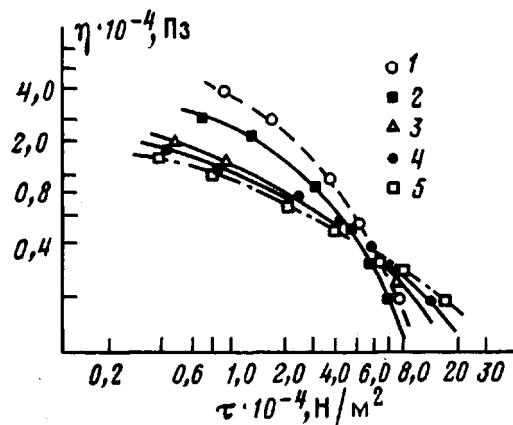


Рис. 3. Зависимость вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $\tau$  для смесей ПС : ПЭ = 100 : 0 (1), 90 : 10 (2), 50 : 50 (3), 30 : 70 (4) и 0 : 100 (5)

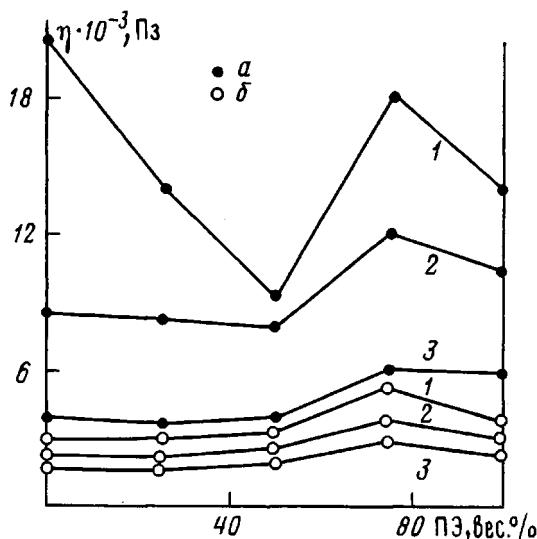


Рис. 4. Зависимость вязкости смесей ПС – ПЭ от состава, температуры при напряжениях сдвига  $\tau = 4 \cdot 10^4$  (а) и  $9 \cdot 10^4$  Па (б). Температура 200 (1), 220 (2) и 240° (3)

ния температуры до 190°, очевидно, связано с изменением морфологии системы и параметров течения.

Как уже отмечалось, с понижением температуры увеличивается скорость механоинициирования радикалов. Влияние состава смеси и температуры на скорость инициирования и величину констант радикальных реакций приводит к сложной зависимости изменения  $M_\eta$  ПС при переработке в смеси с ПЭ. Наиболее плавной эта зависимость является для наибольшей температуры (190°) (рис. 6, кривая 3') и более резкой — для наименьшей из исследованных температур переработки — 150° (рис. 6, кривая 1). Для 170° (кривая 2), хотя и наблюдаются экстремумы, но они не настолько велики, как для 150°. Из этого можно заключить, что при 150 и 170° проходят аналогичные процессы, но для 150° их скорость гораздо больше. При этой температуре наблюдается наибольшая скорость механоинициирования при прочих равных условиях.

Переработка ПС в смеси с ПЭ может приводить к увеличению его ММ при определенном составе смеси и определенных режимах переработки (150°) (рис. 6, кривая 1). С повышением температуры вероятность этого процесса уменьшается.

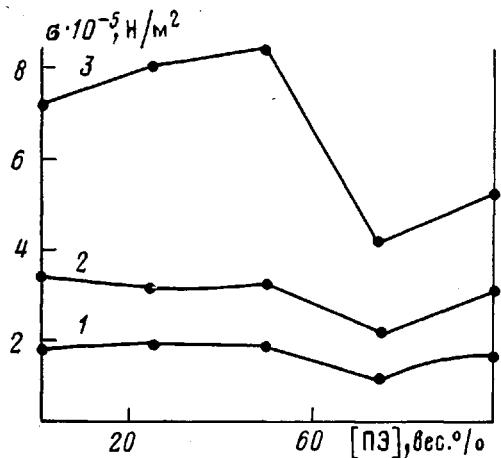


Рис. 5. Зависимость первой разности нормальных напряжений  $\sigma$  для смесей ПС – ПЭ от состава при напряжениях сдвига  $\tau \cdot 10^{-4} = 4$  (1), 6 (2) и 9 Па (3)

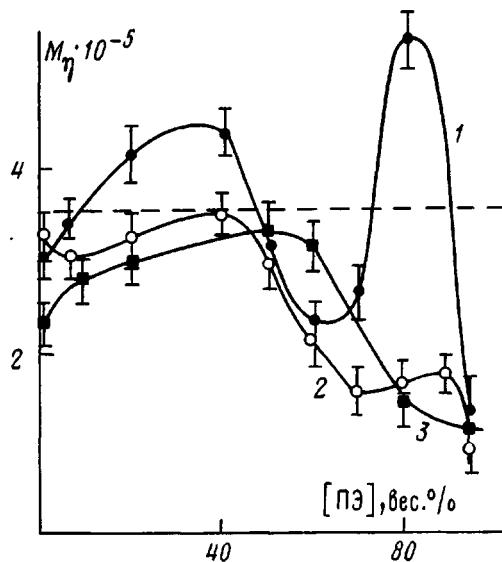


Рис. 6. Зависимость средневязкостной ММ полистирола в смеси ПС – ПЭ от содержания ПЭ при скорости вращения диска 100 об/мин и 150 (1), 170 (2) и 190° (3)

Не следует отбрасывать и влияние на процесс изменения ММ образования блок-сополимера ПЭ с ПС. Однако имеются основания считать, что образование блок-сополимера должно сдвигать  $M_\eta$  ПС в сторону увеличения. Отделить ПС от образовавшегося в процессе переработки блок-сополимера сложно. Но если считать рост  $M_\eta$  ПС после переработки в смеси с ПЭ результатом образования блок-сополимера, то наибольшее его количество возникает при 150°.

Сравнивая деструкцию при переработке на дисковом экструдере ПС без добавок и в смеси с ПЭ, можно заметить ряд характерных черт для этих процессов. Так, при понижении температуры усиливаются механические инициированные процессы. В случае чистого ПС это приводит к увеличению скорости деструкции при увеличении скорости вращения диска. В случае переработки ПС в смеси с ПЭ этот фактор может приводить как к увеличению, так и к уменьшению его ММ в зависимости от состава смеси и режимов переработки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Похощки А.* // Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. Т. 2. М., 1984. С. 339.
2. *Maxwell B., Scalora A. H.* // Mod. Plast. 1959. V. 37. № 37. P. 107.
3. *White J. L., Tokita N.* // J. Appl. Polymer Sci. 1968. № 12. P. 1589.
4. Дисковые экструдеры. Киев, 1972. 210 с.
5. *Спорягин Э. А., Слесаренко Л. К., Пилиповский В. П., Ярцев И. К.* // Пласт. массы. 1968. № 10. С. 38.
6. *Спорягин Э. А.* Дис. ... д-ра техн. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981. 325 с.
7. *Гольдберг В. М., Свиридовская Е. А., Паверман Н. Г., Кербер М. Л.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 5. С. 1172.
8. *Гольдберг В. М., Комова Н. Н., Ракова В. Г., Валиотти Н. Н.* // Свойства и применение пленочных материалов. М., 1982. С. 72.
9. *Goldberg V. M., Komova N. N., Zaikov G. E.* // Plaste und Kautschuck. 1985. № 5. S. 177.
10. *Ярцев И. К., Сульженко Л. С., Виноградов Г. В.* // Пласт. массы. 1968. № 11. С. 48.
11. *Протасов В. Г., Барамбайм Н. К.* // Пласт. массы. 1972. № 8. С. 22.
12. *Oprea C. V., Rora M.* // Polymer Bull. 1984. V. 11. № 3. P. 269.
13. *Комова Н. Н.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988. 141 с.
14. *Trossarelli L., Campi E., Saini G.* // J. Polymer Sci. 1959. V. 35. № 205.
15. *Solomon O. F., Cuita J.* // J. Appl. Polymer Sci. 1962. V. 6. P. 683.
16. *Барамбайм Н. К.* Механохимия высокомолекулярных соединений. М., 1978. 348 с.
17. *Moss S., Lueifel H.* // Polymer Degrad. and Stability. 1989. № 4. P. 211.
18. *Оуэн ван Х.* // Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. Т. 1. М., 1984. С. 337.
19. *Протасов В. Г.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Пути повышения эффективности использования вторичных полимерных ресурсов». Кишинев, 1989. С. 117.
20. *Han C. D., Kim J. W.* // Trans. Soc. Rheol. 1975. V. 19. P. 245.

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семёнова АН СССР

Поступила в редакцию  
02.03.90

N. N. Komova, O. N. Boiko, G. Ye. Zaikov, S. V. Portnenko

### FEATURES OF DEGRADATION OF POLYSTYRENE IN THE COURSE OF ITS INTENSIVE PROCESSING IN THE BLEND WITH POLYETHYLENE

#### Summary

The change of the viscosity-average MM of polystyrene under processing with the plate extruder in the blend with PE of various compositions has been studied. The obtained results are analysed taking into account the rheological properties of PE - PS blends and the character of the degradation of PS in analogous conditions. The change of MM depends on regimes of processing and blend composition. For some regimes and components ratios an increase of MM when processing of PS with PE is possible.