

Ep. 6.7  
471

ISSN 0136-3549  
0320-3395

TALLINNA  
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI  
TOIMETISED

471

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО  
ИНСТИТУТА

ТРИ  
'79

ОКИСЛЕНИЕ  
И ОКРАШИВАНИЕ  
УГЛЕВОДОРОДНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ



Сборник статей по химии  
и химической технологии XLVШ



471

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

**ТРИ  
'79**

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 678.742:542.943:678.029.86

● **ОКИСЛЕНИЕ  
И ОКРАШИВАНИЕ  
УГЛЕВОДОРОДНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ**

Сборник статей по химии  
и химической технологии XLVIII

Таллин 1979

Таллинский политехнический институт  
Труды ТПИ № 471

ОКИСЛЕНИЕ И ОКРАШИВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ  
Сборник статей по химии и химической технологии XI УИИ

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 14 февраля 1979 года.

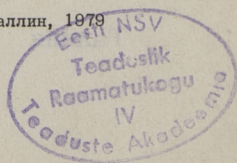
Редактор Х. Силланд. Техн. редактор Л. Лоопер.

Подписан к печати 12 сент. 1979 года. Бумага 60x90/16.

Печ. л. 5,25 + прил. 0,5. Уч.-изд. л. 4,2. Тираж 300. МВ-07953.

Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 638. Цена 65 коп.

© ТПИ, Таллин, 1979



Р.Л. Кальвик, А.В. Эббер,  
И.А. Харина, В. Кормош

### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ДЕЙСТВИИ ПЛАМЕНИ ГАЗОВОЙ ГОРЕЛКИ\*

Одним из известных способов окисления поверхности полиэтилена для повышения поверхностной энергии полиэтилена является его обработка пламенем газовой горелки. Хотя этот способ активирования поверхности полиэтилена широко используют в технике, процесс низкотемпературного окисления мало изучен и регулирование процесса активирования ПЭ происходит эмпирически.

Целью настоящей работы является изучение процесса низкотемпературного окисления (активирования) поверхности ПЭ низкой плотности газовым пламенем для выявления всех факторов, влияющих на процесс. При этом изучались т.н. технологические и конструкционные факторы.

Опыты проводились на специально сконструированной установке, которая состоит из двух основных частей: горелки с системой подачи газа и воздуха и барабана с образцами, вращающегося над горелкой [1]. При этом установка сконструирована так, что имеется возможность изменять технологический режим окисления с целью изучения следующих технологических факторов: продолжительность окисления (время активирования) -  $\tau$ ; соотношение воздуха и газа (коэффициент избытка воздуха) -  $\alpha$ ; скорость газа в отверстиях горелки (характеризует количество сжигаемого газа) -  $v$ ; высота зоны активирования от поверхности

\* Работа выполнена под руководством Э.К. Пийроя.

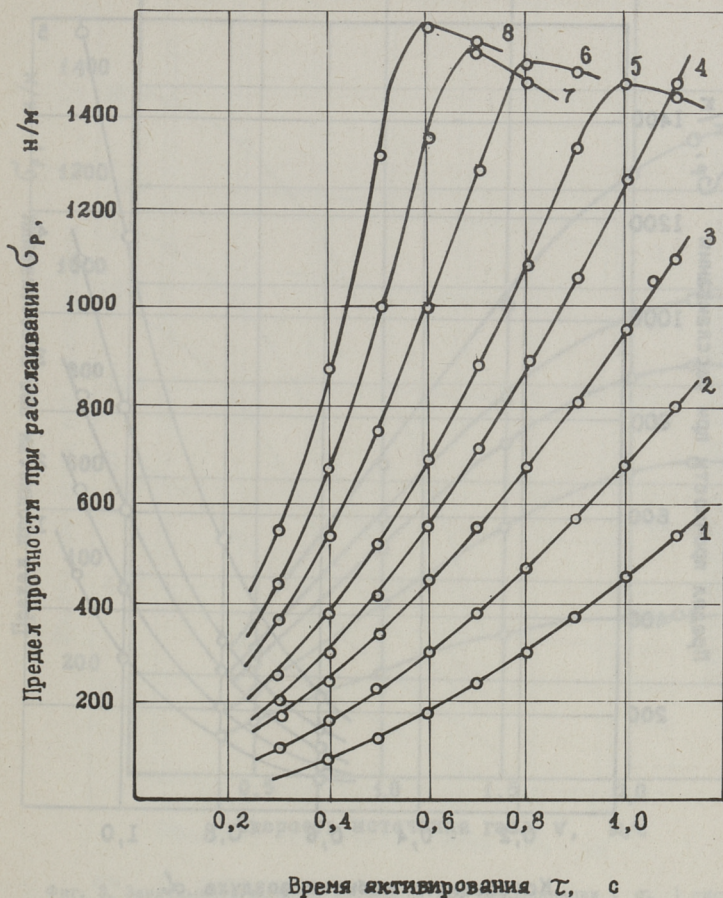
сопла горелки -  $h$ ; диаметр отверстий в сопле горелки -  $d$  и площадь свободного сечения сопла горелки -  $S$ .

Интенсивность процесса окисления выражали адгезионной прочностью, определяемой методом неравномерного отрыва, так как методы определения поверхностной энергии невозможно было применять из-за образования большой шероховатости поверхности после обработки. Методика определения адгезионной прочности описана в опубликованной нами ранее работе [2].

В данной работе систематически изучалось влияние всех вышеперечисленных факторов. Для выяснения влияния фактора времени варьировали продолжительность обработки пламенем от 0,3 до 1,1 с. Результаты опытов приведены на фиг. 1.

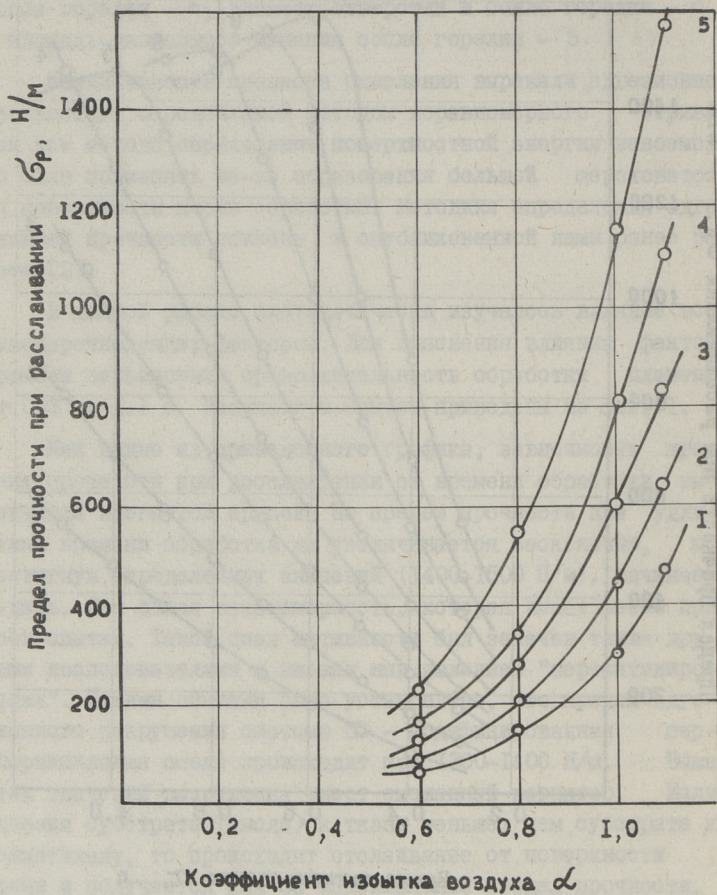
Как видно из приведенного графика, зависимость предела прочности при расслаивании от времени обработки выражается изогнутой кривой. Но предел прочности при удлинении времени обработки не увеличивается бесконечно, а, достигнув определенных значений (1400-1500 Н/м), начинает падать. Это общая закономерность, которая имеет место при всех опытах. Такой спад активности был замечен также другими исследователями и назван ими явлением "переактивирования". Нашими опытами было установлено, что предел адгезионного разрушения системы ПЭ - модифицированная перхлорвиниловая смола происходит при 1300-1400 Н/м. Выше этих значений разрушение имеет смешанный характер. Если адгезия субстрата (смола) к ткани меньше, чем субстрата к полиэтилену, то происходит отслаивание от поверхности ткани и получается как бы максимальный предел прочности. При разработке методики данных опытов были учтены все эти факторы и поэтому на основе полученных результатов можно было сделать вывод о том, что т.н. "переактивация" является смешанным разрушением при расслаивании.

При длительной обработке на поверхности образцов происходят видимые глазом изменения - деформация образцов и расплавление поверхности. Наряду с этим происходит также деструкция молекул ПЭ, результатом которой является потеря веса (пропорционально от продолжительности обработки) и увеличение шероховатости поверхности образца. Следовательно, и это явление можно считать "переактивацией", так как



Фиг. 1. Зависимость предела прочности при раслаивании ( $\sigma_p$ ) системы ПЭВП - модифицированная перхлорвиниловая смола от времени обработки ( $\tau$ ):

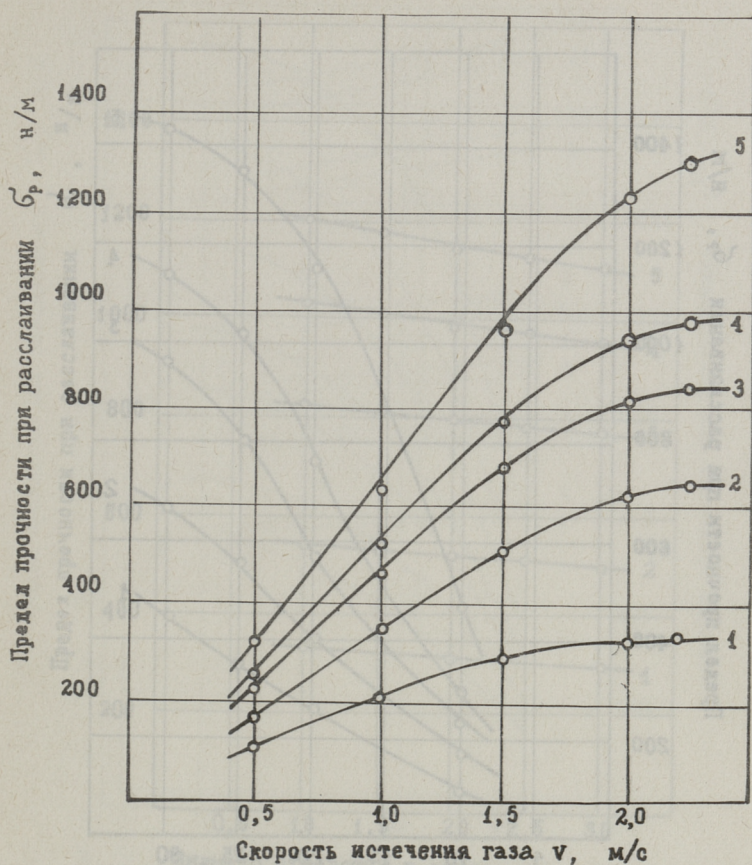
- |    |                  |                 |              |                |             |
|----|------------------|-----------------|--------------|----------------|-------------|
| 1) | $\alpha = 0,8$ ; | $v = 1,0$ м/с;  | $h = 20$ мм; | $S = 22,5\%$ ; | $d = 3$ мм; |
| 2) | $\alpha = 1,1$ ; | $v = 2,25$ м/с; | $h = 10$ мм; | $S = 22,5\%$ ; | $d = 2$ мм; |
| 3) | $\alpha = 0,8$ ; | $v = 1,5$ м/с;  | $h = 25$ мм; | $S = 45\%$ ;   | $d = 2$ мм; |
| 4) | $\alpha = 1,0$ ; | $v = 2,0$ м/с;  | $h = 20$ мм; | $S = 22,5\%$ ; | $d = 1$ мм; |
| 5) | $\alpha = 1,0$ ; | $v = 1,5$ м/с;  | $h = 20$ мм; | $S = 45\%$ ;   | $d = 1$ мм; |
| 6) | $\alpha = 1,1$ ; | $v = 2,25$ м/с; | $h = 20$ мм; | $S = 35\%$ ;   | $d = 2$ мм; |
| 7) | $\alpha = 1,1$ ; | $v = 2,0$ м/с;  | $h = 20$ мм; | $S = 60\%$ ;   | $d = 2$ мм; |
| 8) | $\alpha = 1,1$ ; | $v = 2,25$ м/с; | $h = 20$ мм; | $S = 75\%$ ;   | $d = 3$ мм; |



Фиг. 2. Зависимость предела прочности при расслаивании ( $\sigma_p$ ) системы ПЭНП - модифицированная перхлорвиниловая смола от коэффициента избытка воздуха ( $\alpha$ ):

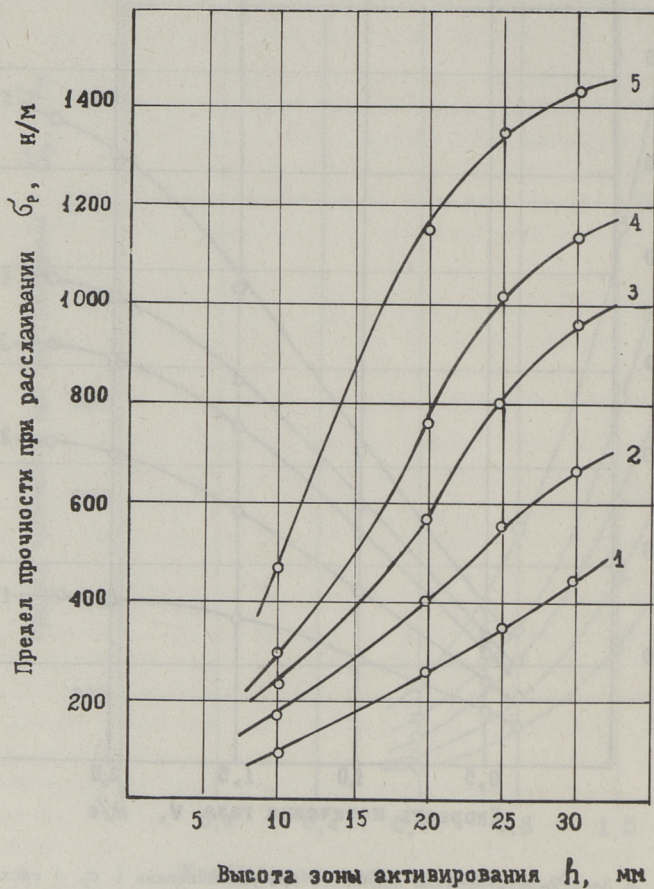
- |    |                 |                 |              |               |             |
|----|-----------------|-----------------|--------------|---------------|-------------|
| 1) | $\tau = 0,6$ с; | $v = 2,25$ м/с; | $h = 10$ мм; | $S = 45$ %;   | $d = 2$ мм; |
| 2) | $\tau = 0,6$ с; | $v = 1,5$ м/с;  | $h = 20$ мм; | $S = 22,5$ %; | $d = 1$ мм; |
| 3) | $\tau = 0,4$ с; | $v = 2,0$ м/с;  | $h = 25$ мм; | $S = 45$ %;   | $d = 1$ мм; |
| 4) | $\tau = 0,4$ с; | $v = 2,25$ м/с; | $h = 30$ мм; | $S = 45$ %;   | $d = 1$ мм; |
| 5) | $\tau = 0,6$ с; | $v = 2,0$ м/с;  | $h = 30$ мм; | $S = 35$ %;   | $d = 2$ мм. |





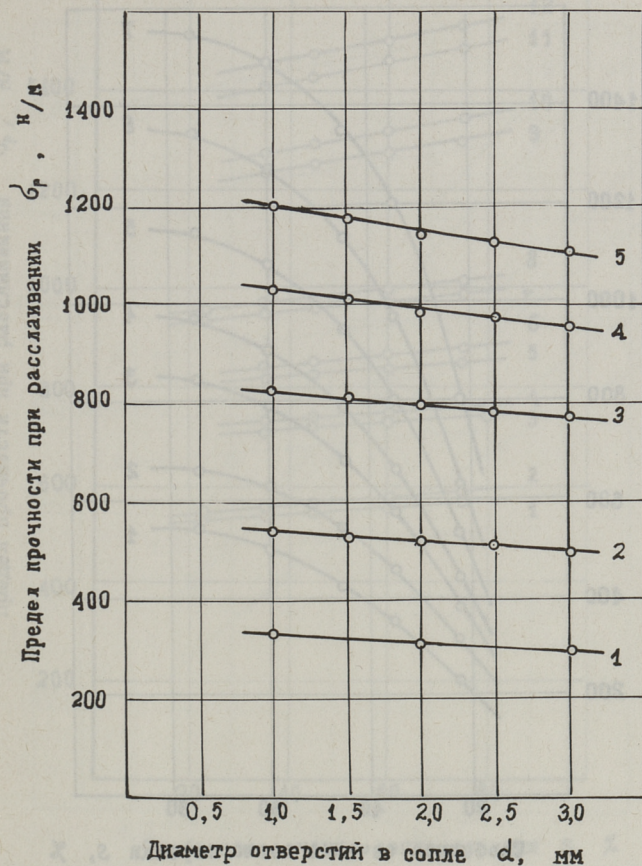
Фиг. 3. Зависимость предела прочности при расслаивании ( $\sigma_p$ ) системы ПЭНП - модифицированная смола перхлорвиниловая от скорости истечения газа ( $v$ ):

- |    |                 |                  |              |               |             |
|----|-----------------|------------------|--------------|---------------|-------------|
| 1) | $\tau = 0,4$ с; | $\alpha = 1,0$ ; | $h = 20$ мм; | $S = 22,5$ %; | $d = 1$ мм; |
| 2) | $\tau = 0,4$ с; | $\alpha = 1,1$ ; | $h = 20$ мм; | $S = 45$ %;   | $d = 1$ мм; |
| 3) | $\tau = 0,6$ с; | $\alpha = 1,0$ ; | $h = 20$ мм; | $S = 45$ %;   | $d = 2$ мм; |
| 4) | $\tau = 0,6$ с; | $\alpha = 1,0$ ; | $h = 25$ мм; | $S = 35$ %;   | $d = 2$ мм; |
| 5) | $\tau = 0,6$ с; | $\alpha = 1,1$ ; | $h = 25$ мм; | $S = 35$ %;   | $d = 2$ мм. |



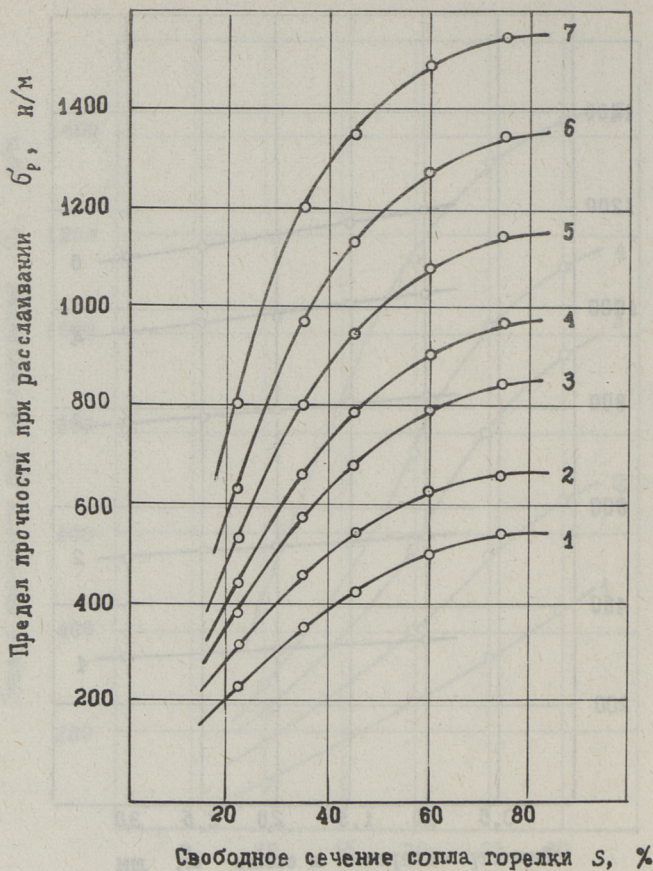
Фиг. 4. Зависимость предела прочности при раслаивании ( $\sigma_p$ ) системы ПЭНП - модифицированная перхлорвиниловая смола от высоты зоны активирования ( $h$ ):

- 1)  $\tau = 0,4$  с;  $\alpha = 1,0$ ;  $v = 1,5$  м/с;  $S = 22,5$  %;  $d = 1$  мм;
- 2)  $\tau = 0,4$  с;  $\alpha = 1,0$ ;  $v = 2,25$  м/с;  $S = 35$  %;  $d = 2$  мм;
- 3)  $\tau = 0,4$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 2,0$  м/с;  $S = 45$  %;  $d = 3$  мм;
- 4)  $\tau = 0,6$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 2,25$  м/с;  $S = 22,5$  %;  $d = 2$  мм;
- 5)  $\tau = 0,6$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 2,25$  м/с;  $S = 45$  %;  $d = 2$  мм.



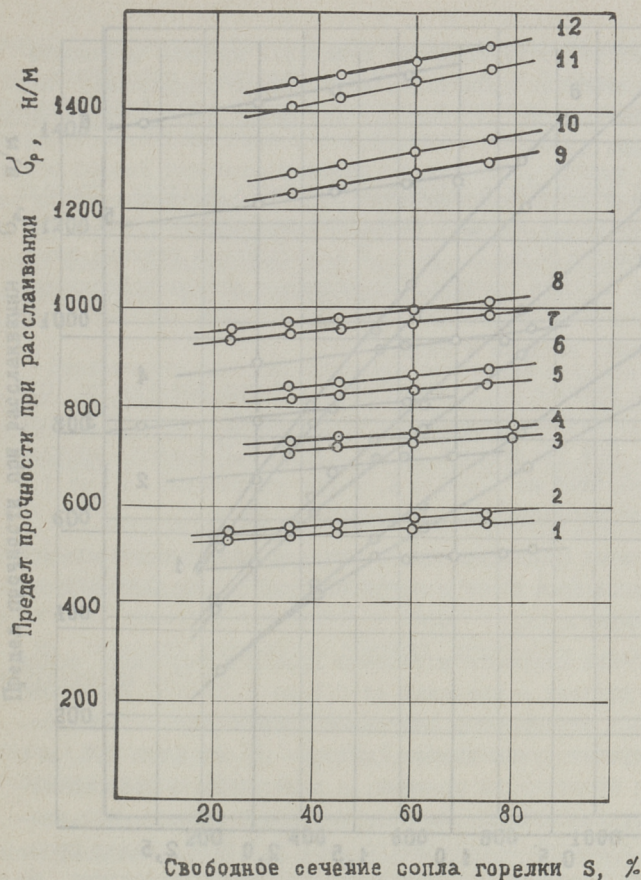
Фиг. 5. Зависимость предела прочности при раслаивании ( $\sigma_p$ ) системы ПЭНП - модифицированная перхлорвиниловая смола от диаметра отверстий в сопле ( $d$ ):

- 1)  $\tau = 0,4$  с;  $\alpha = 1,0$ ;  $v = 1,5$  м/с;  $h = 20$  мм;  $S = 35$  %;
- 2)  $\tau = 0,4$  с;  $\alpha = 1,0$ ;  $v = 2,25$  м/с;  $h = 30$  мм;  $S = 22,5$  %;
- 3)  $\tau = 0,6$  с;  $\alpha = 1,0$ ;  $v = 2,0$  м/с;  $h = 20$  мм;  $S = 45$  %;
- 4)  $\tau = 0,4$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 2,0$  м/с;  $h = 30$  мм;  $S = 45$  %;
- 5)  $\tau = 0,6$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 2,25$  м/с;  $h = 20$  мм;  $S = 45$  %.



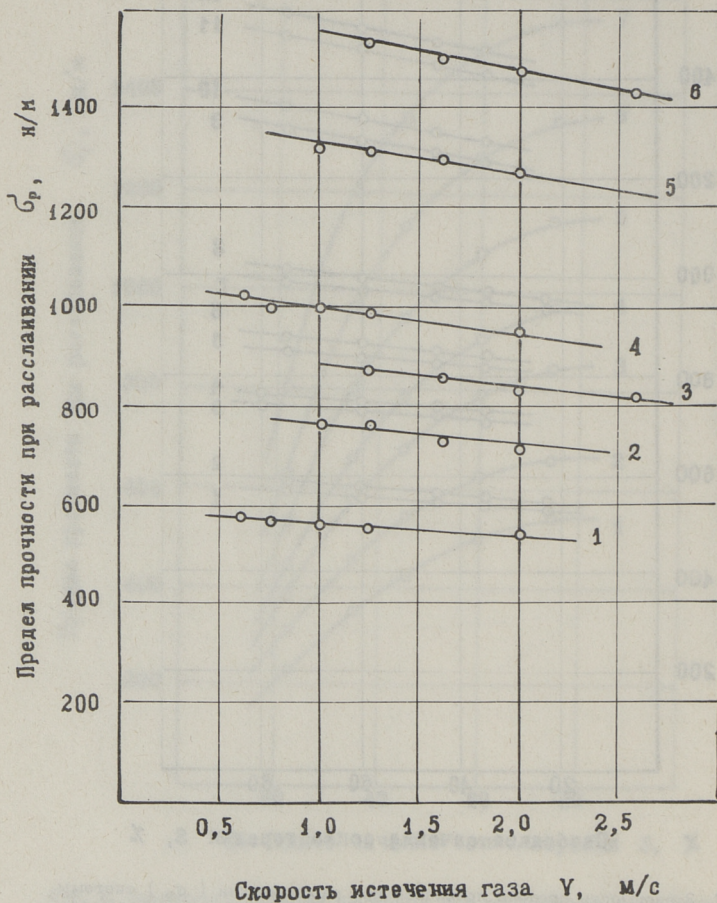
Фиг. 6. Зависимость предела прочности при раслаивании ( $\sigma_p$ ) системы ПЭНП - модифицированная перхлорвиниловая смола от свободного сечения сопла горелки ( $S$ ):

- 1)  $\tau = 0,4$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 1,0$  м/с;  $h = 20$  мм;  $d = 2,5$  мм;
- 2)  $\tau = 0,4$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 1,5$  м/с;  $h = 20$  мм;  $d = 3,0$  мм;
- 3)  $\tau = 0,4$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 2,25$  м/с;  $h = 20$  мм;  $d = 2,5$  мм;
- 4)  $\tau = 0,4$  с;  $\alpha = 1,0$ ;  $v = 2,0$  м/с;  $h = 30$  мм;  $d = 2,5$  мм;
- 5)  $\tau = 0,6$  с;  $\alpha = 1,0$ ;  $v = 2,0$  м/с;  $h = 20$  мм;  $d = 3,0$  мм;
- 6)  $\tau = 0,6$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 1,5$  м/с;  $h = 20$  мм;  $d = 3,0$  мм;
- 7)  $\tau = 0,6$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 2,0$  м/с;  $h = 20$  мм;  $d = 3,0$  мм.



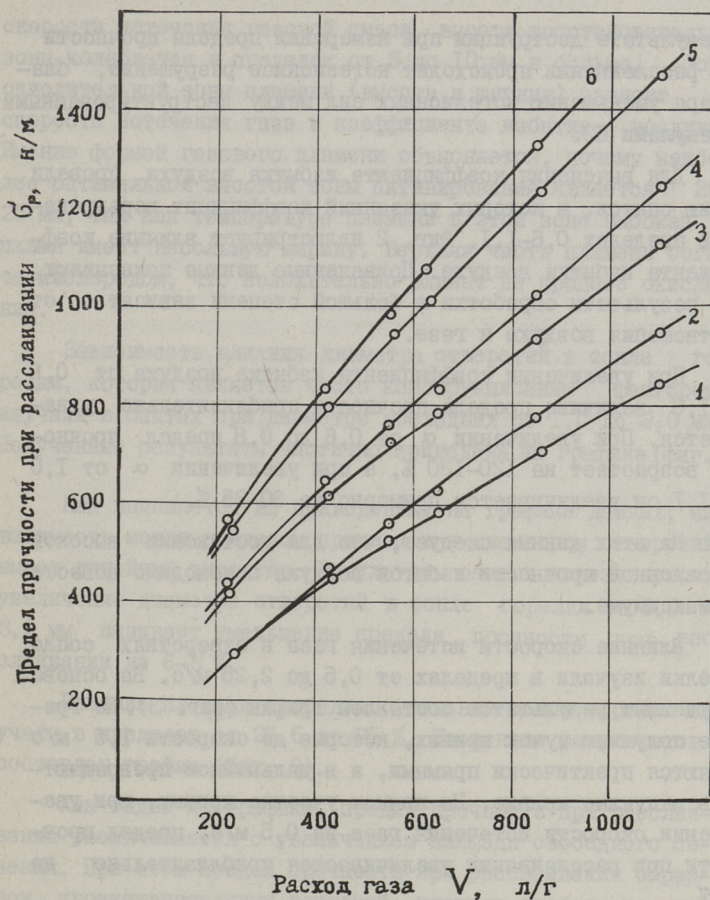
Фиг. 7. Зависимость предела прочности при расслаивании ( $\sigma_p$ ) системы ПЭНП - модифицированная перхлорвиниловая смола от свободного сечения сопла горелки ( $S$ ) при постоянной величине расхода газа ( $V$ ):

- |     |                 |                  |              |             |                 |
|-----|-----------------|------------------|--------------|-------------|-----------------|
| 1)  | $\tau = 0,5$ с; | $\alpha = 1,1$ ; | $h = 20$ мм; | $d = 3$ мм; | $V = 560$ л/ч;  |
| 2)  | $\tau = 0,5$ с; | $\alpha = 1,1$ ; | $h = 20$ мм; | $d = 2$ мм; | $V = 560$ л/ч;  |
| 3)  | $\tau = 0,5$ с; | $\alpha = 1,1$ ; | $h = 20$ мм; | $d = 3$ мм; | $V = 865$ л/ч;  |
| 4)  | $\tau = 0,5$ с; | $\alpha = 1,1$ ; | $h = 20$ мм; | $d = 2$ мм; | $V = 865$ л/ч;  |
| 5)  | $\tau = 0,5$ с; | $\alpha = 1,1$ ; | $h = 20$ мм; | $d = 3$ мм; | $V = 1102$ л/ч; |
| 6)  | $\tau = 0,5$ с; | $\alpha = 1,1$ ; | $h = 20$ мм; | $d = 2$ мм; | $V = 1102$ л/ч; |
| 7)  | $\tau = 0,6$ с; | $\alpha = 1,1$ ; | $h = 25$ мм; | $d = 3$ мм; | $V = 560$ л/ч;  |
| 8)  | $\tau = 0,6$ с; | $\alpha = 1,1$ ; | $h = 25$ мм; | $d = 2$ мм; | $V = 560$ л/ч;  |
| 9)  | $\tau = 0,6$ с; | $\alpha = 1,1$ ; | $h = 25$ мм; | $d = 3$ мм; | $V = 865$ л/ч;  |
| 10) | $\tau = 0,6$ с; | $\alpha = 1,1$ ; | $h = 25$ мм; | $d = 2$ мм; | $V = 865$ л/ч;  |
| 11) | $\tau = 0,6$ с; | $\alpha = 1,1$ ; | $h = 25$ мм; | $d = 3$ мм; | $V = 1102$ л/ч; |
| 12) | $\tau = 0,6$ с; | $\alpha = 1,1$ ; | $h = 25$ мм; | $d = 2$ мм; | $V = 1102$ л/ч. |



Фиг. 8. Зависимость предела прочности при расслаивании ( $\sigma_p$ ) системы ПЭНП - модифицированная перхлорвиниловая смола от скорости истечения газа ( $v$ ) при постоянной величине расхода газа ( $V$ ):

- 1)  $\tau = 0,5$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $h = 20$  мм;  $d = 2$  мм;  $V = 560$  л/ч;
- 2)  $\tau = 0,5$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $h = 20$  мм;  $d = 2$  мм;  $V = 865$  л/ч;
- 3)  $\tau = 0,5$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $h = 20$  мм;  $d = 2$  мм;  $V = 1102$  л/ч;
- 4)  $\tau = 0,6$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $h = 25$  мм;  $d = 2$  мм;  $V = 560$  л/ч;
- 5)  $\tau = 0,6$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $h = 25$  мм;  $d = 2$  мм;  $V = 865$  л/ч;
- 6)  $\tau = 0,6$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $h = 25$  мм;  $d = 2$  мм;  $V = 1102$  л/ч.



Фиг. 9. Зависимость предела прочности при расслаивании ( $\sigma_p$ ) системы ПЭНП - модифицированная перхлорвиниловая смола от расхода газа ( $V$ ):

- 1)  $\tau = 0,5$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 2$  м/с;  $h = 20$  мм;  $d = 2$  мм;  $S = 35$  %;
- 2)  $\tau = 0,5$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 1$  м/с;  $h = 20$  мм;  $d = 2$  мм;  $S = 35$  %;
- 3)  $\tau = 0,6$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 2$  м/с;  $h = 20$  мм;  $d = 2$  мм;  $S = 35$  %;
- 4)  $\tau = 0,6$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 1$  м/с;  $h = 20$  мм;  $d = 2$  мм;  $S = 35$  %;
- 5)  $\tau = 0,6$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 2$  м/с;  $h = 25$  мм;  $d = 2$  мм;  $S = 35$  %;
- 6)  $\tau = 0,6$  с;  $\alpha = 1,1$ ;  $v = 1$  м/с;  $h = 25$  мм;  $d = 2$  мм;  $S = 35$  %.

в результате деструкции при измерении предела прочности при расклеивании происходит когезионное разрушение, благодаря уменьшению когезионных сил между деструктурированными молекулами ПЭ.

Для выяснения коэффициента избытка воздуха провели серию опытов, в которых указанный коэффициент варьировали в пределах 0,6–1,1. Фиг. 2 иллюстрирует влияние коэффициента избытка воздуха. Приведенные данные показывают, что результаты обработки в большей степени зависят от соотношения воздуха и газа.

При увеличении коэффициента избытка воздуха от 0,8 до 1,0 величина предела прочности приблизительно удваивается. При увеличении  $\alpha$  от 0,6 до 0,8 предел прочности возрастает на 120–130 %, а при увеличении  $\alpha$  от 1,0 до 1,1 он увеличивается примерно на 30–35 %.

Из этих данных следует, что для достижения высокой адгезионной прочности избыток воздуха необходимо довести до максимума.

Влияние скорости истечения газа в отверстиях сопла горелки изучали в пределах от 0,5 до 2,25 м/с. На основе полученных результатов составлен график (фиг. 3). На графике получили пучок кривых, которые до скорости 1,5 м/с являются практически прямыми, а в дальнейшем превращаются в выпуклые кривые. На прямом участке кривых, при увеличении скорости истечения газа на 0,5 м/с, предел прочности при расклеивании увеличивается приблизительно на 50 %.

Скорость истечения газовой смеси характеризует также количество сжигаемого газа. Чем больше скорость истечения газа при постоянной площади свободного сечения сопла горелки, тем больше сжигается газа и тем больше освобождается термической энергии, которая действует на поверхность ПЭ.

Влияние высоты зоны активирования изучали, варьируя этот фактор от 10 до 30 мм. На основе полученных результатов составлен график (фиг. 4).

Выбор опытной зоны обусловлен строением газового пламени. В зависимости от коэффициента избытка воздуха и



скорости истечения газовой смеси, высота восстановительной зоны колеблется в пределах от 5 до 10 мм и больше. Форма окислительной зоны пламени (высота и ширина) зависит от скорости истечения газа и коэффициента избытка воздуха. Именно формой газового пламени объясняется, почему наиболее оптимальной высотой зоны активирования является 20–25 мм, так как температура пламени в этой зоне высокая и пламя имеет небольшую ширину. Верхняя часть пламени богата кислородом, что положительно влияет на процесс окисления.

Зависимость влияния диаметра отверстий в сопле горелки, которая является чисто конструкционным фактором, изучали в опытах при диаметре последних от 1,0 до 3,0 мм. Полученные результаты частично приведены на графике (фиг. 5).

Как выясняется из приведенных на графике данных, зависимость между пределом прочности и диаметром отверстий имеет линейный характер. Результаты опытов показывают, что увеличение диаметра отверстий в сопле горелки от 1,0 до 3,0 мм вызывает уменьшение предела прочности при расслаивании на 6–8 %.

Влияние площади свободного сечения сопла горелки изучали в пределах от 22,5 до 75 %. На основе результатов составлен график (фиг. 6).

Как видно из графика, предел прочности при расслаивании увеличивается с увеличением площади свободного сечения. При этом предел прочности при расслаивании образцов, проактивированных горелкой, площадь свободного сечения сопла которой выше 60 %, увеличивается незначительно. Например, при увеличении площади свободного сечения на 15 % (с 60 до 75 %) предел прочности увеличивается на 5 %. Как фактор скорости истечения газовой смеси, так и фактор площади свободного сечения фактически характеризует расход газа и выделяющуюся при его сжигании теплоту.

Чтобы выяснить, в какой степени предел прочности при расслаивании зависит от количества сжигаемого газа и как в действительности влияют скорость истечения газа

и площадь свободного сечения на результаты активирования, были проделаны опыты, в которых за исходные данные взяли расход газа в л/ч. В этих опытах определяли величину предела прочности при расслаивании в зависимости от площади свободного сечения сопла горелки и скорости истечения газа при постоянных количествах газа. Количество газа брали 560, 865 и 1102 л/ч, что соответствует скорости истечения газа 2 м/с при площади свободного сечения 22,5; 35 и 45 %.

При постоянной величине расхода газа влияние площади свободного сечения сопла горелки отличается от данных, приведенных на фиг. 6. При изучении влияния этого чисто конструкционного фактора использовали такие же горелки со свободным сечением сопла от 22,5 до 75 %. На основе полученных результатов составлен график (фиг. 7).

Сравнивая эти данные с кривыми на фиг. 6, видим, что при постоянном количестве газа зависимость предела прочности при расслаивании от площади свободного сечения носит линейный характер, причем прямая имеет небольшой угол подъема. Если площадь свободного сечения повышается от 22,5 до 75 %, то есть на 52,5 %, то предел прочности при расслаивании активированного ПЭ увеличивается только на 6-7 %. Отсюда следует, что зависимость приведенного на фиг. 6 предела прочности от площади свободного сечения на самом деле является зависимостью от количества сжигаемого газа.

Если на фиг. 3 предел прочности при расслаивании в значительной степени зависит от скорости истечения газа, то элиминируя из комплексно действующих факторов количество газа, оставляя его постоянным (скорость истечения газа, которая в зависимости от площади свободного сечения характеризует также количество газа), выясняется, что влияние скорости истечения газа носит совершенно противоположный характер (фиг. 8).

Уменьшение предела прочности не слишком большое, но все же заметное. Так, например, увеличивая скорость газа в 2 раза, т.е. с 1,0 до 2,0 м/с, предел прочности уменьшается на 4-5 %. Следовательно, именно скорость истечения газа влияет противоположно первоначальному данным. Отрицательное влияние скорости газа объясняется тем, что струя

газо-воздушной смеси при выходе из сопла присасывает с собой воздух, количество которого зависит от скорости истечения газа. Но из-за подсосываемого воздуха пламя охлаждается (приблизительно аналогичный эффект наблюдается при слишком высоком коэффициенте избытка воздуха) и активизируемая поверхность соприкасается с пламенем, имеющим более низкую температуру, вследствие чего поверхность полиэтилена нагревается хуже и процесс окисления протекает медленнее.

Проведенные опыты показывают, что влияние конструктивных факторов газовой горелки на результаты активирования ПЭ сравнительно незначительно, максимальное колебание полученных результатов - 10 %. Основными факторами, влияющими на активизируемость ПЭ, является время обработки, коэффициент избытка воздуха, состав газового пламени (высота зоны активирования и количество сжигаемого газа). Влияние количества сжигаемого газа выражено на графике (фиг. 9).

Из приведенных данных выясняется, что предел прочности при расслаивании находится почти в линейной зависимости от количества сжигаемого газа (расход газа). Как видно из фиг. 9, для сокращения времени активирования на 0,1 с (со времени обработки 0,6 до 0,5 с) и достижения предела прочности 1000 Н/м, необходимо увеличить расход газа с 855 до 1160 л/ч, т.е. в 1,3 раза. Отсюда можно сделать вывод о том, что с точки зрения экономии газа целесообразно более продолжительное время активирования, так как при удлинении времени активирования в 1,2 раза сократится расход газа в 1,3 раза. При пересчете расхода смеси на пропан-бутан разница в расходе газа небольшая - 21,4 и 29 л/ч, т.е. экономия составляет 7,6 л/ч. Учитывая экономию, получаемую за счет роста производительности машины в 1,2 раза, видим, что фактически расход газа на одно изделие остается постоянным.

Из проделанных опытов можно сделать заключение, что за время активирования 0,3-0,4 с можно достичь предела прочности при расслаивании 800-1000 Н/м, что считается хорошим показателем активности поверхности. Для этого необходимо соблюдать оптимальные режимы обработки: коэффици-

ент избытка воздуха ( $\alpha$ ) - 1,0-1,1; высота зоны активирования ( $h$ ) - 20-25 мм; скорость истечения смеси газа и воздуха ( $v$ ) - 2,0 м/с; площадь свободного сечения сопла горелки ( $S$ ) - 60-75 %; диаметр отверстий в сопле горелки ( $d$ ) - 1,5-2,5 мм.

При такой скорости активирования будет обеспечена синхронность работы активирующей установки с быстроходной печатной машиной, выпускающей 6000 изделий в час.

## Л и т е р а т у р а

1. П и й р о я Э.К. и др. Об активировании поверхности полиэтилена газовым пламенем. - Обработка поверхности полиолефинов и декорирование поверхности полиолефинов. Материалы республиканской научно-технической конференции, ч. I. Таллин, ТПИ, 1973, с. 27-35.

2. П и й р о я Э.К. и др. Зависимость активируемости поверхности полиэтилена от режима обработки. - Пласт. массы, 1974, № 3, с. 35-37.

R. Kalvik, A. Ebber,  
I. Narina, V. Kormosh

### Low-Temperature Oxidation of PE by Gas-Flame

#### Summary

The results of our experiments show that the effect of activation depends on some technological and constructional factors. The technological factors are: the time of treatment, excess air ratio, the altitude of activation and gas stream velocity. The constructional factors are: free nozzle exit section and the bore diameter of nozzle.

The influence of all these factors has been studied and as a result optimum regimes of treatment have been found.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА  
НИЗКОЙ И ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ\*

В последнее время повысился интерес к исследованиям, направленным в сторону изучения структурных изменений в высокомолекулярных соединениях под действием низкотемпературного окисления. В настоящее время задача исследований состоит не только в выяснении причин структурных изменений, но и в том, чтобы с помощью этих исследований определить те модификации материалов, которые более выгодны для определенных исследований или обработки. Такие же исследования, например, применялись для ПЭ.

Краска очень легко отслаивается с поверхности ПЭ, так как с поверхностью полиэтиленовой пленки она связана только механически, поэтому выработано несколько способов улучшения адгезии красок к поверхности ПЭ пленки или пластин. Обычно это достигается путем создания полярных групп в данной макромолекуле. Для такой модификации наилучшим является способ прямого окисления ПЭ пламенем газовой горелки, так как конечный результат окисления достигается за наиболее короткое время. Исследования проводились на двухлучевом инфракрасном спектроскопе типа UR-10.

Для идентификации и разделения линий спектра пользовались методами, известными по литературе [1-5]. Количественное содержание функциональных групп оценивали по изменению оптической плотности, так как эти величины пропорциональны. Для определения ненасыщенности ПЭ (на 1000 С)

\* Работа выполнена в сотрудничестве с Венгерским научно-исследовательским институтом пластмасс.

был использован способ Де Кока [3, 6]. Концентрация винилиденных, виниловых и виниленовых групп определялась на основе интенсивности полосы при 888, 910 и 864  $\text{см}^{-1}$ .

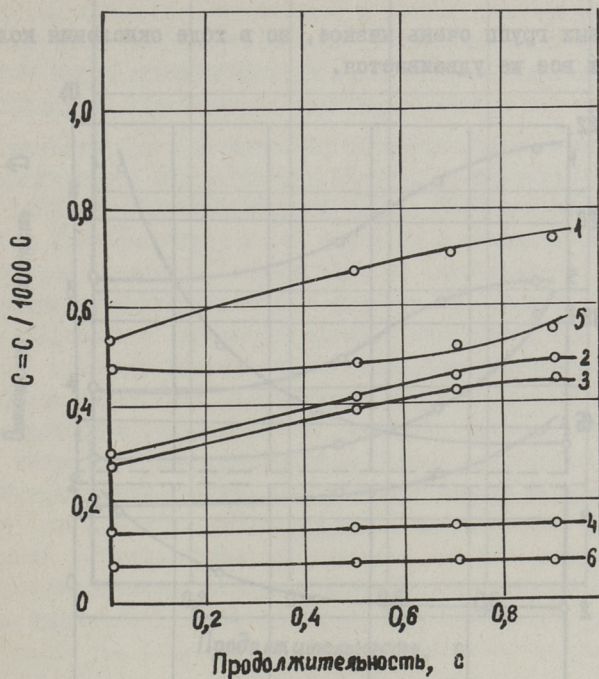
Для определения относительной концентрации карбонильных групп использовалась полоса поглощения при 1718  $\text{см}^{-1}$ , для карбоксильных групп — 3200  $\text{см}^{-1}$  и для гидроксильных групп соответственно 3615 и 3630  $\text{см}^{-1}$ .

Для определения разветвленности был использован способ Вильбурна [7]. Концентрация  $\text{CH}_3$ -групп определялась на 1000 С атомов. Полоса поглощений при 1379  $\text{см}^{-1}$ , характеризующая колебания  $\text{CH}_3$ -групп, имеет значительную интенсивность и очень чувствительна к изменению в концентрациях метиловых групп. Однако, как известно, эта полоса в совокупности с другими полосами (при 1365 и 1350  $\text{см}^{-1}$ ) дает широкую адсорбцию, обладающую несколькими максимумами. Поэтому необходимо применить компенсацию, после которой получается уже тонкая полоса поглощения при 1379  $\text{см}^{-1}$ . Для компенсации был применен линейный ПЭ "Марлекс".

Для спектрального анализа применяли как полиэтилен низкой плотности ПЭНП марки 10802-020 (ГОСТ 16337-70), так и полиэтилен высокой плотности ПЭВП марки 20706-016 (ГОСТ 16338-70). Методом литья были изготовлены плоские ПЭ образцы толщиной 1 мм, которые обрабатывали газовым пламенем, варьируя при этом коэффициент избытка воздуха и продолжительность обработки. Из окисленных образцов микрономом вырезали пленку, которую изучали методом ИКС.

Опытами было установлено, что при активировании газовым пламенем изменяется степень ненасыщенности ПЭНП, в то время как в ПЭВП происходит только увеличение концентрации винильных групп (см. фиг. 1).

По приведенному графику видно, что концентрация ненасыщенных связей у полиэтилена низкой плотности, т.е. винилиденных, винильных и виниленовых групп, увеличивается с ростом продолжительности активирования равномерно, причем углы подъема кривых во всех случаях одинаковые, то есть содержание винильных и виниленовых групп удваивается при обработке в течение 0,9 с, содержание же винилиденных групп увеличивается приблизительно лишь на 40 %.



Фиг. 1. Зависимость степени ненасыщенности ПЭНП и ПЭВП от продолжительности обработки газовым пламенем (коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 1,1$ ):

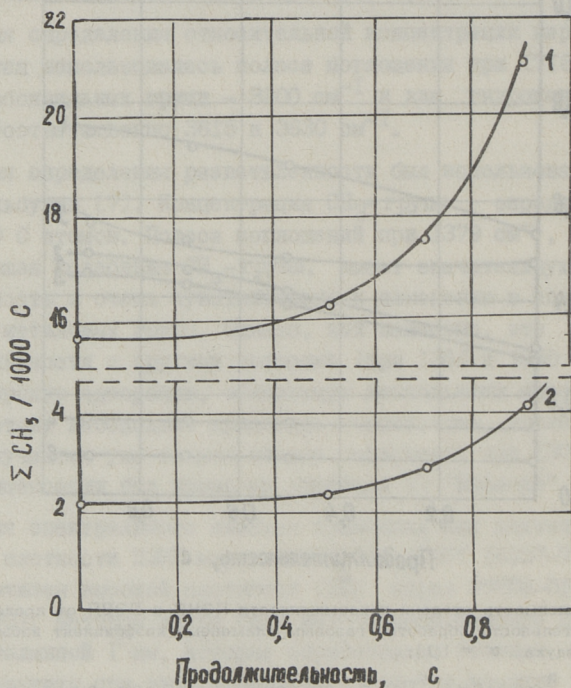
- 1)  $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C = CH_2$     2)  $R - CH = CH_2$     3)  $R - CH = CH - R'$  (пэнп)  
 4)  $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C = CH_2$     5)  $R - CH = CH_2$     6)  $R - CH = CH - R'$  (пэвл).

Значительно меньше превращений происходит в полиэтилене высокой плотности, в котором содержание винильных групп увеличивается приблизительно на 10%, а содержание винилиденовых и виниленовых групп изменяется незначительно.

В ходе обработки газовым пламенем происходит увеличение разветвленности молекулы, т.е. рост содержания метиленовых групп (см. фиг. 2).

Как выясняется по приведенному графику, в образцах из ПЭНП содержание метиленовых групп увеличивается приблизительно на 30% ( $\tau = 0,9$  с). В образцах из ПЭВП содержание

метиленовых групп очень низкое, но в ходе окисления количество их все же удваивается.

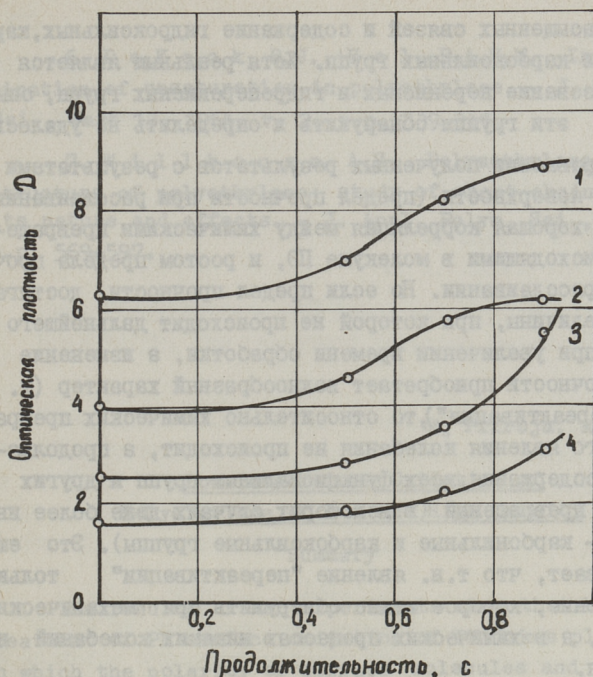


Фиг. 2. Увеличение разветвленности при окислении ПЭ газовым пламенем ( $\alpha = 1,1$ ): 1 - ПЭНП; 2 - ПЭВП.

При активировании газовым пламенем происходят также изменения содержания функциональных групп. В ходе обработки увеличивается содержание как первичных, так и третичных ОН-групп (фиг. 3).

Как видно из опытных данных, происходит интенсивный рост ОН-групп, а также всех других функциональных групп, при продолжительности обработки более 0,5 с. Это увеличение хорошо соответствует технологическим режимам, при которых был получен высокий предел прочности при расслаивании. Увеличение же концентрации гидроксильных групп носит иной характер, чем увеличение концентрации карбониль-





Фиг. 3. Зависимость оптической плотности от продолжительности окисления ПЭНП при газопламенной обработке ( $\alpha = 1,1$ ):

- 1 - содержание третичных -ОН групп;
- 2 - содержание первичных -ОН групп;
- 3 - содержание карбонильных групп;
- 4 - содержание карбоксильных групп;

ных и карбоксильных групп. Если зависимость роста концентрации гидроксильных групп от продолжительности активирования характеризуется выпуклой кривой, то увеличение содержания карбонильных и карбоксильных групп характеризуется вогнутой кривой, показывающей явное окисление гидроксильных групп в ходе активирования. На фиг. 3 приведены результаты для ПЭНП. Соответствующие показатели для ПЭВП были слишком малы, что не позволило в данных условиях сделать достоверных заключений.

На основе приведенных данных можно сделать единственно верный вывод, что при обработке поверхности ПЭ газовым пламенем протекают окислительные реакции, в результате чего разветвленность молекул ПЭ увеличивается, растет коли-

чество ненасыщенных связей и содержание гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп. Хотя реальным является также образование перекисных и гидроперекисных групп, опытным путем эти группы обнаружить и определить не удалось.

При сравнении полученных результатов с результатами активности поверхности (предел прочности при расслаивании) выявляется хорошая корреляция между химическими превращениями, происходящими в молекуле ПЭ, и ростом предела прочности при расслаивании. Но если предел прочности достигает такой величины, при которой не происходит дальнейшего его роста при увеличении времени обработки, а изменение предела прочности приобретает волнообразный характер (т. н. явление "переактивации"), то относительно химических превращений такого явления колебания не происходит, а продолжается рост содержания всех функциональных групп и других химических превращений (в некоторых случаях даже более интенсивный - карбонильные и карбоксильные группы). Это еще раз доказывает, что т. н. явление "переактивации" только мнимое явление, которое можно обнаружить при механических испытаниях, а в химических процессах никаких колебаний не наблюдается.

#### Л и т е р а т у р а

1. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. - М., Химия, 1976, 472 с.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. - М., Мир, 1976, 541 с.
3. Хаслам Дж., Виллис Г.А. Идентификация и анализ полимеров. - М., Химия, 1971, 432 с.
4. Борисова М.Э., Койков С.Н., Корсуков В.Е., Рубцов С.Н. Изменения ИК-спектров полиэтилена под действием электронной бомбардировки и газового разряда. - ВМС, 1974, Б XVI, 9, с. 697-699.
5. Holmström, A., Sörvik, E. Thermal degradation of polyethylene in a nitrogen atmosphere of low oxygen content III. Structural changes occurring in low-density polyethylene at oxygen contents below 1,2 %. - J. Appl. Polym. Sci., 1974, v. 18, p.p. 3153-3178.

6. De Kock, R.J., Hol, P.A.H.M. Infrared determination of unsaturation in polyethylene. - J. Appl. Polym. Sci., Part 13, 1964, v. 2, p.p. 339-341.

7. Willbourn, A.H. Polymethylene and the structure of polyethylene: study of short-chain branching, its nature and effects. - J. Appl. Polym. Sci., 1959, v. 24, p.p. 569-597.

E. Piiraja, A. Dankovich

Low-Temperature Oxidation of  
Polyethylene of Low and High Density

Summary

The results of our experiments show that by gas-flame treatment of PE surface oxidation of PE takes place, owing to which the polarity of surface molecules and surface energy rises (the activity of the surface).

The infrared spectroscopic study shows that oxidation increases the degree of PE molecules unsaturation and together with the increase of unsaturation the content of hydroxyl, hydroperoxide, carbonyl and carboxyl groups increases as well. The reactions of chain transfer also take place and owing to these reactions the branching is enhanced.

The intensity of oxidation depends on the sort of PE (PELD or PEHD).



УДК 678.742.2:542.943

С. Ф. Паула, К. К. Кюннапя,  
Т. А. Хинно, С. Н. БалогНИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ  
ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ТРАВЛЕНИИ ХРОМОВОЙ КИСЛОТЫ\*

Поверхность полиэтилена обладает очень низкой поверхностной энергией, поэтому она имеет очень слабые адгезионные свойства к различным субстратам. Для достижения удовлетворительной адгезии необходимо увеличить поверхностную энергию ПЭ для выполнения термодинамического условия

$$\sigma_{\text{субст.}} > \sigma_{\text{адг.}}$$

Одной из возможностей повышения поверхностной энергии является окисление молекул ПЭ [1,2]. Низкотемпературное окисление можно провести разными способами. Кроме широко используемого газопламенного метода известно еще травление химическими реагентами. Но применяемые агрессивные растворы для травления редко имеют высокую селективность. Они сильно разрушают поверхностные молекулы полимера и искусство травления состоит в выборе оптимальной степени обработки. Так как эффективность травления зависит от таких факторов, как концентрация компонентов, температура, продолжительность травления, сила окислителя и т.д., то выбор лучшего метода и режима химической обработки является сложной задачей [3].

Целью настоящей работы является выбор технологии низкотемпературного окисления поверхности ПЭ, изучение влияния отдельных факторов травления и нахождение вытекающих отсюда оптимальных режимов травления. В качестве травящего агента выбрали раствор хромового ангидрида в серной кислоте.

\* Работа выполнена под руководством Э.К. Пийроя.

В опытах были использованы литые образцы толщиной 1 мм из ПЭНП 10812-020 первого сорта (ГОСТ 16337-70), так как толщина таких образцов оказалась наиболее подходящей для определения предела прочности при расслаивании.

В данной работе интенсивность активирования определяли методом неравномерного отрыва. Для этого протравленный образец покрывали слоем перхлорвинилового лака методом трафаретной печати, на слой лака накладывали полоску ткани шириной 1 см, пропитанную раствором того же лака. Для получения более приближенных результатов образцы пропитывали равным количеством лака. Так как применяемая лавсановая ткань была довольно плотной, то через сутки образцы повторно покрывали слоем лака.

Применяли перхлорвиниловый лак следующего состава:

перхлорвиниловая смола	100 в.ч.
пентафталевый лак ПФЛ-10-300	38 в.ч.
циклогексанон	100 в.ч.
бутилацетат	до необходимой вязкости.

После повторного нанесения лака образцы выдерживали при комнатной температуре в течение суток, затем двое суток в термостате при 60 °С и, наконец, еще трое суток при комнатной температуре. Предварительными опытами было установлено, что такой режим сушки гарантирует минимальное образование внутренних напряжений (образовавшиеся внутренние напряжения, определенные консольным методом, были практически равны нулю).

После семи суток сушки определяли предел прочности при расслаивании на электрическом динамометре РМИ-5. Перед определением острым скальпелем прорезали лаковый слой по обоим краям ткани, чтобы избежать ошибки, вытекающей из когезионных сил лакового слоя. Расслаивание образцов проводили при скорости 30 мм/мин под углом 180 °.

Для каждого режима делали опыты с десятью образцами и с каждого образца получали по 10-14 отсчетов. Так, для каждой точки получали по 120-125 результатов, из которых 100 результатов статистически обрабатывались на ЭВМ, где интервал достоверности рассчитывали при помощи коэффициента Стьюдента для 90-процентной надежности экспериментов.

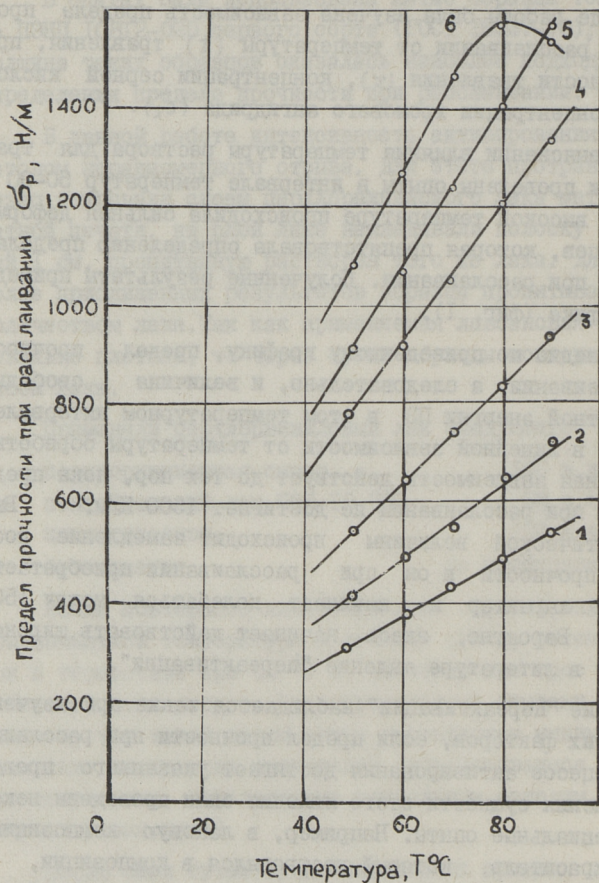
В ходе работы была изучена зависимость предела прочности при расслаивании от температуры ( $t$ ) травления, продолжительности травления ( $\tau$ ), концентрации серной кислоты ( $c_k$ ) и концентрации хромового ангидрида ( $c_x$ ).

При выяснении влияния температуры раствора для травления были проведены опыты в интервале температур 50–90 °С. При более высокой температуре происходила сильная деформация образцов, которая препятствовала определению предела прочности при расслаивании. Полученные результаты приведены на графике (фиг. 1).

Как видно по приведенному графику, предел прочности при расслаивании, а следовательно, и величина свободной поверхностной энергии ПЭ в этом температурном интервале находится в линейной зависимости от температуры обработки. Эта линейная зависимость действует до тех пор, пока предел прочности при расслаивании не достигает 1500 Н/м. Выше этой критической величины происходит замедление роста предела прочности и он при расслаивании приобретает волнистый характер и начинает колебаться между 1500–1600 Н/м. Вероятно, здесь начинает действовать широко описанное в литературе явление "переактивации".

Явление "переактивации" наблюдается также при изучении всех других факторов, если предел прочности при расслаивании в процессе активирования достигает указанного предела. Для выяснения сущности этого явления были проведены некоторые специальные опыты. Например, в лаковую композицию вносили краситель, который растворялся в композиции, но не мигрировал в ПЭ. Выбрали краситель жирорастворимый красный Ж, который придал лаковому слою интенсивную окраску даже в очень тонком слое.

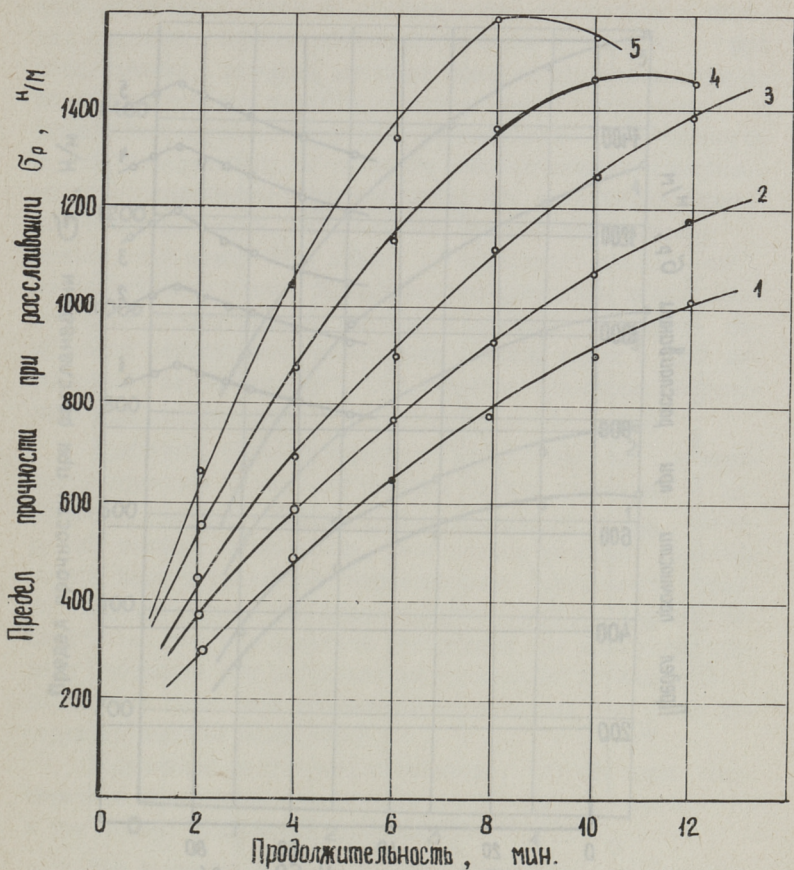
Применяя подкрашенный лаковый слой, можно было проверить тип, по которому произошло разрушение: адгезионный, когезионный или смешанный. Подобными опытами было выяснено, что предел адгезионного разрушения системы ПЭПП – модифицированная перхлорвиниловая смола находится в области до 1300–1400 Н/м. Выше этих значений разрушение имеет смешанный характер, что доказывается наличием цветных пятен краски на поверхности ПЭ образцов. При этом суммарная пло-



Фиг. 1. Зависимость предела прочности при расслаивании от температуры травления ПЭНП раствором  $H_2SO_4$ ,  $H_2O$  и  $CrO_3$ .

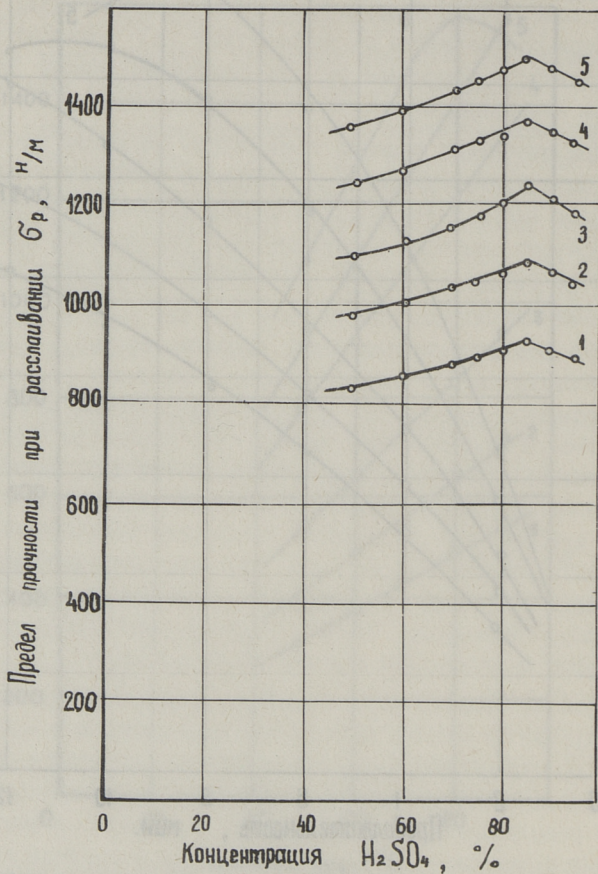
- |    |                  |               |              |
|----|------------------|---------------|--------------|
| 1) | $\tau = 2$ мин;  | $c_k = 70$ %; | $c_x = 3$ %; |
| 2) | $\tau = 4$ мин;  | $c_k = 60$ %; | $c_x = 2$ %; |
| 3) | $\tau = 6$ мин;  | $c_k = 60$ %; | $c_x = 2$ %; |
| 4) | $\tau = 6$ мин;  | $c_k = 35$ %; | $c_x = 5$ %; |
| 5) | $\tau = 10$ мин; | $c_k = 90$ %; | $c_x = 3$ %; |
| 6) | $\tau = 10$ мин; | $c_k = 85$ %; | $c_x = 5$ %. |





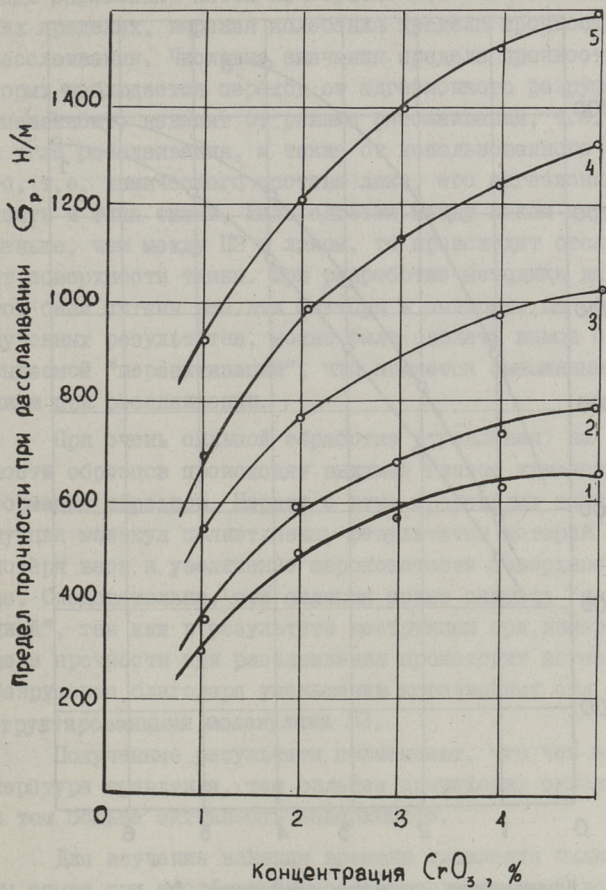
Фиг. 2. Зависимость предела прочности при расслаивании от продолжительности травления ПЭНП раствором  $H_2SO_4$ ,  $H_2O$  и  $CrO_3$  :

- |    |                    |                |               |
|----|--------------------|----------------|---------------|
| 1) | $t = 60^\circ C$ ; | $c_k = 60\%$ ; | $c_x = 2\%$ ; |
| 2) | $t = 60^\circ C$ ; | $c_k = 75\%$ ; | $c_x = 3\%$ ; |
| 3) | $t = 80^\circ C$ ; | $c_k = 80\%$ ; | $c_x = 2\%$ ; |
| 4) | $t = 90^\circ C$ ; | $c_k = 90\%$ ; | $c_x = 3\%$ ; |
| 5) | $t = 90^\circ C$ ; | $c_k = 85\%$ ; | $c_x = 5\%$ . |



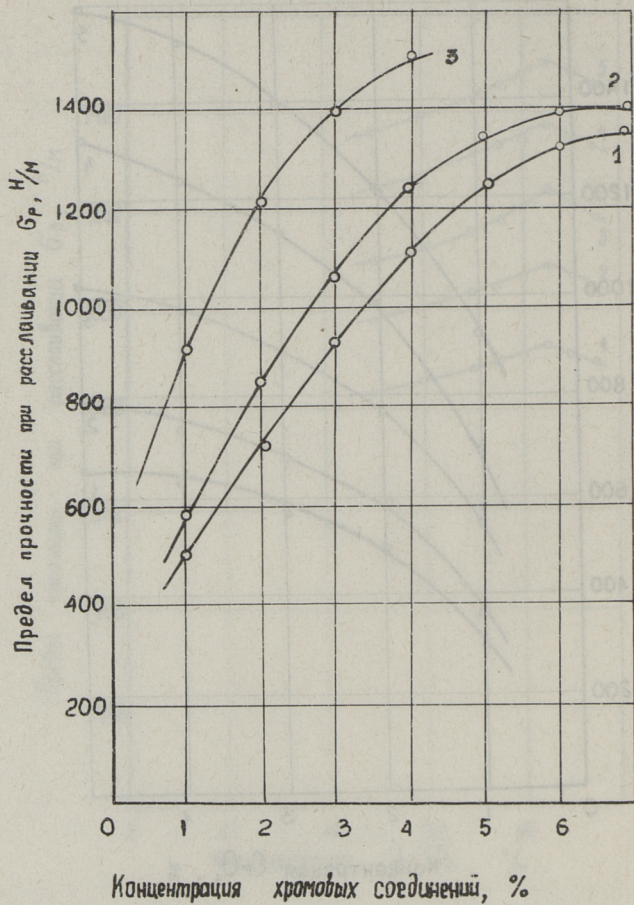
Фиг. 3. Зависимость предела прочности при расслаивании от концентрации  $H_2SO_4$  при травлении ПЭНП раствором  $H_2SO_4$ ,  $H_2O$  и  $CrO_3$ .

- |    |                    |                  |               |
|----|--------------------|------------------|---------------|
| 1) | $t = 60^\circ C$ ; | $\tau = 6$ мин;  | $C_x = 5\%$ ; |
| 2) | $t = 80^\circ C$ ; | $\tau = 8$ мин;  | $C_x = 2\%$ ; |
| 3) | $t = 60^\circ C$ ; | $\tau = 12$ мин; | $C_x = 3\%$ ; |
| 4) | $t = 70^\circ C$ ; | $\tau = 10$ мин; | $C_x = 4\%$ ; |
| 5) | $t = 90^\circ C$ ; | $\tau = 8$ мин;  | $C_x = 4\%$ . |



Фиг. 4. Зависимость предела прочности при расслаивании от концентрации  $\text{CrO}_3$  при травлении ПЭНП раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CrO}_3$ .

- |    |                          |                 |                |
|----|--------------------------|-----------------|----------------|
| 1) | $t = 60^\circ\text{C}$ ; | $\tau = 4$ мин; | $c_k = 60\%$ ; |
| 2) | $t = 70^\circ\text{C}$ ; | $\tau = 4$ мин; | $c_k = 70\%$ ; |
| 3) | $t = 70^\circ\text{C}$ ; | $\tau = 6$ мин; | $c_k = 75\%$ ; |
| 4) | $t = 90^\circ\text{C}$ ; | $\tau = 6$ мин; | $c_k = 80\%$ ; |
| 5) | $t = 90^\circ\text{C}$ ; | $\tau = 8$ мин; | $c_k = 85\%$ ; |



Фиг. 5. Зависимость предела прочности при раслаивании при травлении ПЭНП при температуре  $90^{\circ}C$ , продолжительности обработки 8 мин и концентрации 85 % от различных соединений хрома:

1 -  $K_2Cr_2O_7$  ; 2 -  $Na_2Cr_2O_7$  ; 3 -  $CrO_3$  .

щадь окрашенных пятен на образце может колебаться в широких пределах, выражая колебания предела прочности при расслаивании. Числовые значения предела прочности, при которых наблюдается переход от адгезионного разрушения к смешанному, зависят от режима расслаивания, т.е. скорости и угла расслаивания, а также от использованного связующего, т.е. химического состава лака, его адгезионноспособности и типа ткани. Если адгезия между лаком и тканью меньше, чем между ПЭ и лаком, то происходит отслаивание от поверхности ткани. При разработке методики данных опытов были учтены все эти факторы и поэтому, на основе полученных результатов, можно было сделать вывод о так называемой "переактивации", что является смешанным разрушением при расслаивании.

При очень сильной обработке (травлении) на поверхности образцов происходят видимые глазом изменения - деформация образцов. Наряду с этим происходит также деструкция молекул полиэтилена, результатом которой является потеря веса и увеличение шероховатости поверхности образца. Следовательно, эти явления можно считать "переактивацией", так как в результате деструкции при измерении предела прочности при расслаивании происходит когезионное разрушение благодаря уменьшению когезионных сил между деформированными молекулами ПЭ.

Полученные результаты показывают, что чем выше температура травления, тем сильнее происходит окисление ПЭ и тем больше активность поверхности.

Для изучения влияния времени травления были проведены опыты при продолжительности травления от 2 до 12 минут и при температурах 50-90 °С. На основе полученных пределов прочности составлены зависимости, приведенные на фиг. 2.

По приведенному графику видно, что зависимость предела прочности при расслаивании от продолжительности травления выражается выпуклой кривой. Аналогично данным, приведенным на фиг. 1, в данных опытах при более продолжительном травлении, если величина предела прочности при расслаивании выше 1400-1500 Н/м, наблюдается также уменьшение предела прочности, который начинает колебаться в области между 1400 и 1600 Н/м. Причина явно аналогичная вышесказанной.

На основе проведенных опытов можно сделать вывод о том, что чем выше температура раствора для травления, тем быстрее достигается предел т.н. "переактивации".

Влияние концентрации серной кислоты изучали водными растворами, содержащими от 50 до 95 %  $H_2SO_4$ . Результаты опытов показывают (фиг. 3), что концентрация серной кислоты имеет сравнительно небольшое влияние. Оптимальной концентрацией серной кислоты можно считать 85 %. При увеличении концентрации  $H_2SO_4$  от 50 до 85 % величина предела прочности при расслаивании увеличивается только примерно на 12 %. Повышение же концентрации выше 85 % уменьшает величину предела прочности.

Четвертым фактором, влияющим на интенсивность травления, является концентрация  $CrO_3$ . В опытах варьировали концентрацию  $CrO_3$  в пределах от 1 до 5 %. Выше этой величины повышать концентрацию нет смысла, так как при этом повышается предел растворимости  $CrO_3$ . Нерастворенный  $CrO_3$  в реакции участия не принимает. Увеличение содержания воды способствует растворению  $CrO_3$ , но поскольку при уменьшении концентрации  $H_2SO_4$  уменьшается предел прочности при расслаивании, то продолжительного эффекта при этом не достигается.

Как выясняется из приведенных на фиг. 4 данных, величина предела прочности увеличивается примерно на 45 % при увеличении содержания  $CrO_3$  от 2 до 5 %, предел прочности увеличивается на 25 % при увеличении содержания  $CrO_3$  от 2 до 4 %. Из этих данных следует, что максимальное содержание  $CrO_3$  обеспечивает большой подъем активности поверхности в процессе травления.

Наряду с хромовым ангидридом провели также испытания с  $Na_2Cr_2O_7$  и  $K_2Cr_2O_7$ . Проведенные опыты показывают, что полученные с данными соединениями результаты аналогичны результатам, полученным в опытах с хромовым ангидридом (фиг. 5). Таким образом, изученные для хромового ангидрида закономерности действительны также при использовании бихроматов.

На основе проведенных опытов можно сделать вывод, что тройной смесью  $CrO_3$ ,  $H_2SO_4$  и  $H_2O$  можно с успехом

повысить поверхностную энергию ПЭ (предел прочности при расслаивании), в результате чего его поверхность можно окрашивать, склеивать и металлизировать. Хотя активирование и проводится медленно, его преимуществом является универсальность, что выражается в возможности обрабатывать изделия различной формы и конфигурации. На основе проведенных опытов оптимальными можно считать следующие режимы травления ПЭП:

температура	80-90 °С;
продолжительность опыта	6-8 мин;
концентрация $H_2SO_4$	85 %;
концентрация $CrO_3$	4-5 %;
$K_2Cr_2O_7$	7-8 %;
$Na_2Cr_2O_7$	6-7 %.

#### Л и т е р а т у р а

1. С и р о т а А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов, изд. 2-е. - Л., Химия, 1974, 176 с.

2. М о д о р с к и й С. Термическое разложение органических полимеров. - М., Мир, 1967, 198 с.

3. Ш а л к а у с к а с М., В а ш к л я л и с А., Химическая металлизация пластмасс. - Л., Химия, 1972, 168 с.

S. Pajula, K. Künnapä,  
T. Hinno, S. Balog

#### Low-Temperature Oxidation of PE by the Chromic Acid Etching

#### Summary

The process of PE etching by the chromic acid (i.e. by the mixture of bichromate of potassium or sodium in the sulphuric acid and by the mixture of chromic anhydrite in the sulphuric acid) has been studied.

It is shown that the result of etching depends on the time of treatment, on the concentration of the chromic acid and on the temperature of the reactional mixture.

Optimum regimes of etching for PE of low and high density have been found.



УДК 678.742.2:542.943

Э. К. Пийроя, С. Ф. Паула

О ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ  
ТРАВЛЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ХРОМОВОЙ КИСЛОТОЙ

Для увеличения адгезионной прочности между поверхностью полиэтилена (ПЭ) и адгезивом, поверхность ПЭ подвергают окислительным воздействиям, таким как химическое окисление, обработка газовым пламенем, коронным разрядом или каким-либо другим способом [1]. При обработке вышеприведенными методами происходит увеличение удельной поверхности образца (уменьшается вес образца и увеличивается его шероховатость), что влияет на рост адгезионной прочности (увеличивается предел прочности при расслаивании).

Химические превращения в молекулах ПЭ в процессе активирования изучены сравнительно мало. В основном процесс окисления ПЭ изучался в интервале температур 200–800 °С [2, 3].

Целью настоящей работы было выяснение химических превращений, происходящих при низкотемпературном (до 100 °С) окислении ПЭ в ходе травления смесью  $\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Травление проводили по опубликованным ранее методикам [4]. Для опытов был применен ПЭНП марки 10802–020 (ГОСТ 16337–70) в виде пленки толщиной 0,06 мм.

Для выяснения химических процессов, протекающих при травлении, обработанную пленку изучали при комнатной температуре на инфракрасном спектрометре UR–20 (в области 700–4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Для идентификации и разделения линий спектра пользовались методиками, известными по литературным данным [5–9]. Количественное содержание функциональных групп оце-

нивали по изменению оптической плотности, так как эти величины пропорциональны. Оптическую плотность рассчитывали на 1 см толщины пленки по формуле Бера-Ламберта-Бугера:

$$D = \lg \frac{J_0}{J}$$

где  $J_0$  - интенсивность падающего на образец излучения;  
 $J$  - интенсивность излучения, прошедшего через образец [5].

Для определения ненасыщенности ПЭ (на 1000 С) был использован способ Де Кока [7, 10].

Спектральный анализ показал, что в ходе травления характер и количество химических превращений в молекулах ПЭ зависят от режимов обработки.

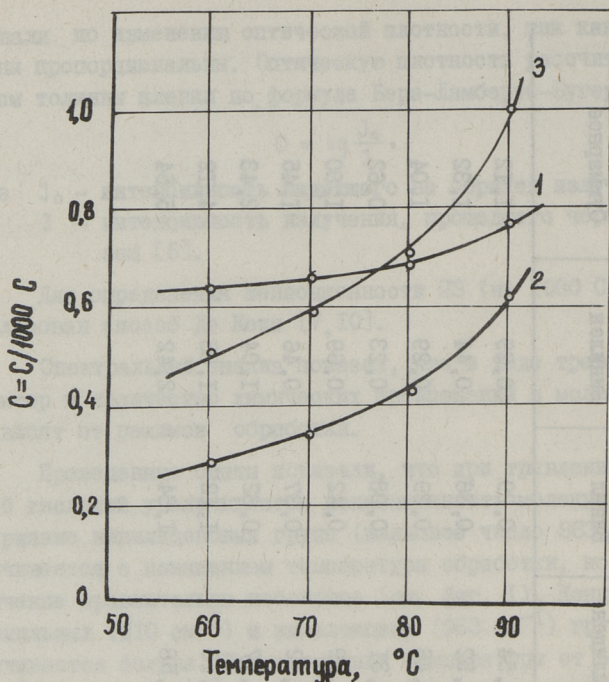
Проведенные опыты показали, что при травлении хромовой кислотой увеличивается ненасыщенность молекул ПЭ. Содержание винилиденных групп (волновое число  $883 \text{ см}^{-1}$ ) увеличивается с повышением температуры обработки, но это увеличение сравнительно небольшое (см. фиг. 1). Концентрация винильных ( $910 \text{ см}^{-1}$ ) и виниленовых ( $963 \text{ см}^{-1}$ ) групп увеличивается больше. При повышении температуры от 60 до 90 °С (т.е. на 30 °С) содержание этих групп удваивается. Но если сравнить их содержание в обработанном и необработанном ПЭ, то видно, что содержание винилиденных групп в ходе травления мало изменяется, содержание же винильных и виниленовых групп повышается значительно больше (фиг. 1).

Некоторые опытные данные о зависимости количества ненасыщенных связей в молекулах ПЭ от условий травления приведены в таблице 1.

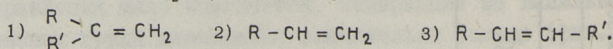
Из приведенных данных выясняется, что при менее жестких условиях обработки ненасыщенность уменьшается, а другие химические реакции происходят, вероятно, за счет ненасыщенности. При более жестких режимах обработки наблюдается значительный рост ненасыщенности (примерно в 5 раз), причем особенно увеличивается содержание винильных и виниленовых групп.

Увеличение концентрации серной кислоты в растворе для травления вызывает резкий рост ненасыщенности, что особенно ярко выражается при концентрациях выше 70 % (см. фиг. 2).





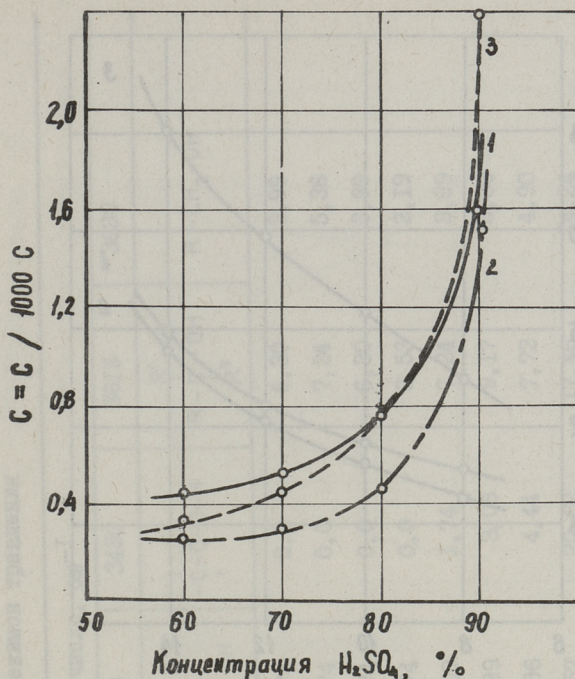
Фиг. 1. Степень ненасыщенности ПЭНП в зависимости от температуры травления. Состав реакционной смеси: 5 в.ч.  $\text{CrO}_3$  и 95 в.ч. 80-процентной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Время обработки - 10 мин:



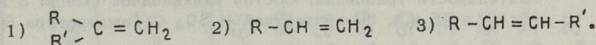
По технологическим данным известно (см. предыдущую статью), что при концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выше 85 % предел прочности начинает падать. Относительно степени ненасыщенности этого явления не наблюдается.

С увеличением продолжительности обработки при более низких концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  степень ненасыщенности уменьшается, а для 90-процентной кислоты увеличивается (см. табл. I и фиг. 3).

Эти результаты еще раз показывают, что при умеренных условиях травления химические реакции окисления происходят на базе ненасыщенных связей, а при высоких кон-

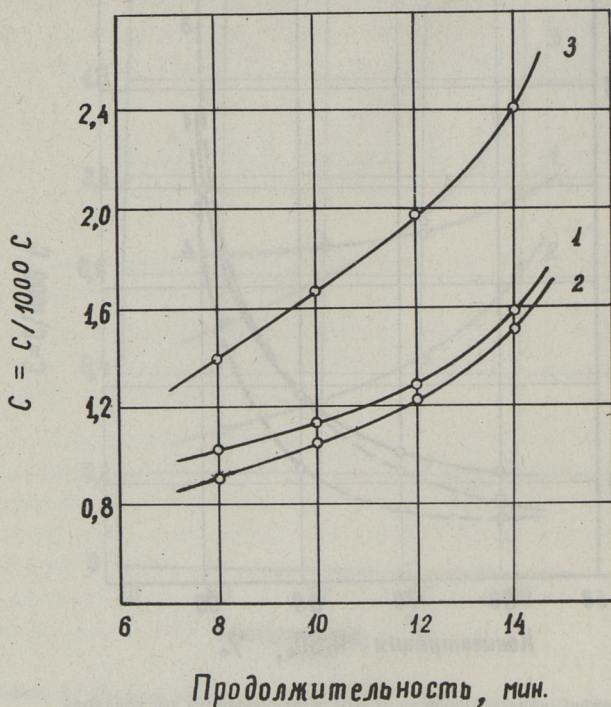


Фиг. 2. Степень ненасыщенности ПЭНП в зависимости от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 80 °С. Состав реакционной смеси: 5 в.ч. CrO<sub>3</sub> и 95 в.ч. водного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Время травления - 14 минут:



центрациях H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> происходит сильная деструкция с образованием ненасыщенных связей. Из таблицы видно, что при данных условиях травления суммарное количество ненасыщенных связей увеличивается в 5 раз.

Поскольку имеющаяся методика проведения опытов не позволяет рассчитать содержание функциональных групп, то проследим лишь изменение оптической плотности, так как изменение оптической плотности должно быть пропорционально изменению содержания соответствующих функциональных групп. Изменение оптической плотности в зависимости от условий обработки приведено в таблице 2, где номера опытов, пока-



Фиг. 3. Степень ненасыщенности ПЭНП в зависимости от продолжительности травления. Состав реакционной смеси: 5 в.ч.  $\text{CrO}_3$  и 95 в.ч. 90-процентной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Температура  $80^\circ\text{C}$ :

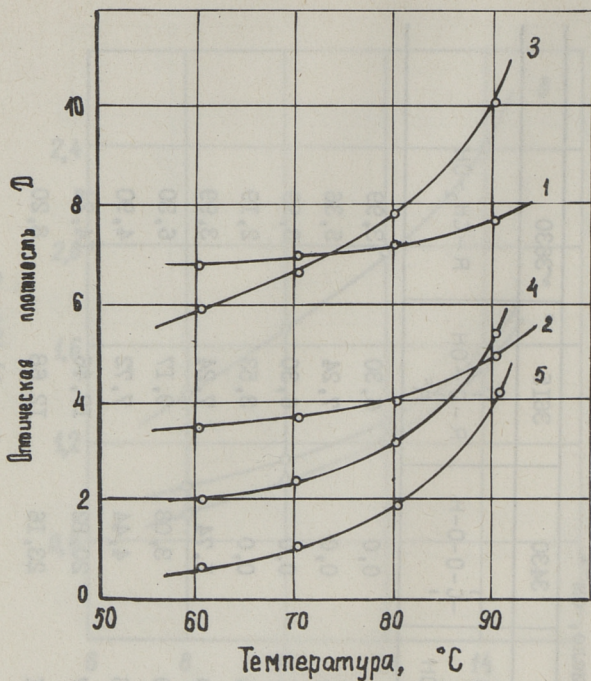
- 1)  $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix} > \text{C} = \text{CH}_2$     2)  $\text{R}-\text{CH} = \text{CH}_2$     3)  $\text{R}-\text{CH} = \text{CH}-\text{R}'$

зываются условия травления, соответствуют номерам, приведенным в таблице I.

Эти опыты показывают также, что при обработке 60-процентным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с ростом продолжительности травления интенсивно увеличивается содержание  $-\text{SO}_2$  и карбоксильных групп, а по отношению к другим группам наблюдается даже их уменьшение. Но при больших концентрациях серной кислоты увеличивается содержание всех функциональных групп при повышении как температуры, так и продолжительности обработки (см. фиг. 4 и 5).

Зависимость оптической плотности от режимов травления

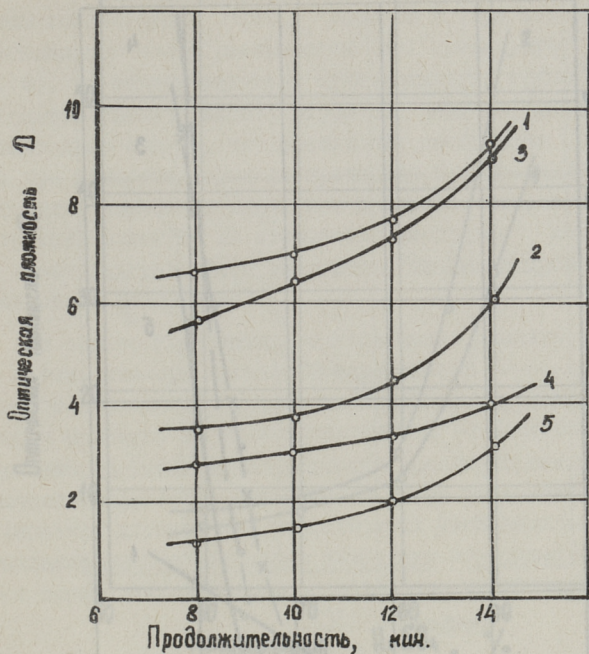
№	Волновое число, см <sup>-1</sup>								
	1140	1220	1720	3200	3430	3615	3630		
	-SO <sub>2</sub>	-SO <sub>2</sub>	>C=O	-C <sup>0</sup> = OH	-C-O-O-H   	R'   R-C-OH   R''	R-CH <sub>2</sub> -OH		
1	0,0	0,0	2,63	1,74	0,0	6,30	3,99		
2	5,36	6,30	3,99	1,74	0,0	7,24	5,36		
3	5,36	8,69	7,24	1,74	0,0	6,30	3,99		
4	4,44	6,77	8,69	1,74	0,0	3,53	2,19		
5	11,68	12,68	6,90	3,09	1,74	7,24	3,99		
6	12,67	13,36	9,36	3,99	3,08	9,17	6,80		
7	19,68	17,46	10,16	5,36	4,44	7,72	4,90		
8	31,31	32,65	19,12	25,57	20,82	17,46	14,24		
9	54,61	50,17	31,31	34,71	23,16	12,68	8,20		



Фиг. 4. Зависимость оптической плотности от температуры при травлении составом: 5 в.ч.  $\text{CrO}_3$ , 95 в.ч. 80-процентной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Время обработки - 10 минут:

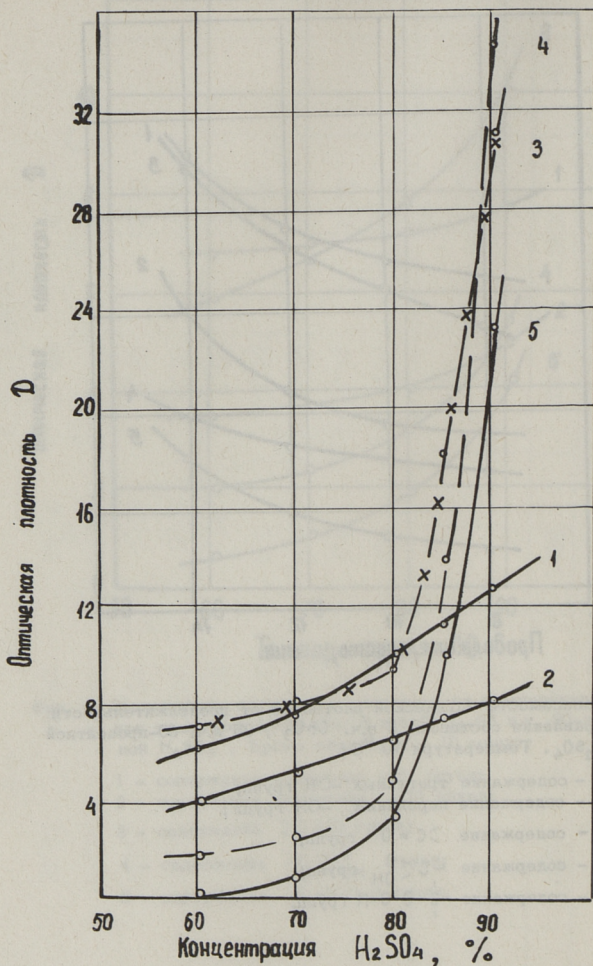
- 1 - содержание третичных  $-\text{OH}$  групп;
- 2 - содержание первичных  $-\text{OH}$  групп;
- 3 - содержание  $>\text{C}=\text{O}$  групп;
- 4 - содержание  $-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$  групп;
- 5 - содержание  $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  групп.





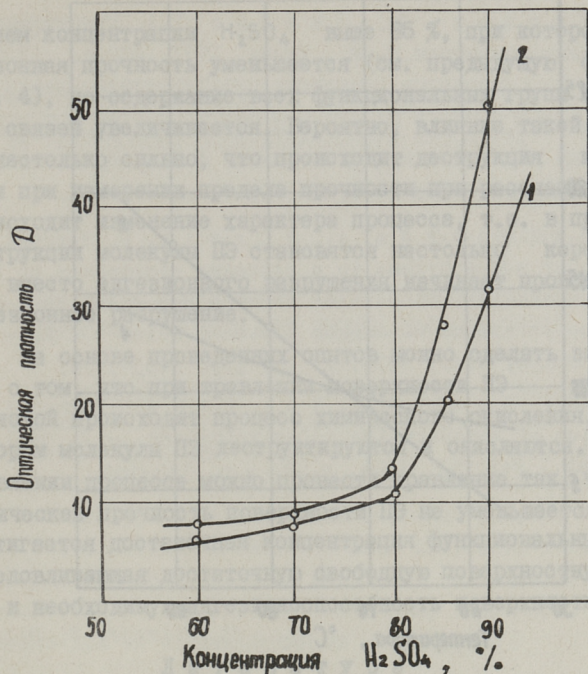
Фиг. 5. Зависимость оптической плотности от продолжительности травления составом: 5 в.ч.  $\text{CrO}_3$ , 95 в.ч. 80-процентной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Температура  $70^\circ\text{C}$ :

- 1 - содержание третичных  $-\text{OH}$  групп;
- 2 - содержание первичных  $-\text{OH}$  групп;
- 3 - содержание  $>\text{C}=\text{O}$  групп;
- 4 - содержание  $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$  групп;
- 5 - содержание  $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  групп.



Фиг. 6. Зависимость оптической плотности от концентрации  $H_2SO_4$  при травлении составом: 5 в.ч.  $C_{70}$  и 95 в.ч. водного раствора  $H_2SO_4$ . Температура  $80^\circ C$ . Время травления - 14 минут:

- 1 - содержание третичных  $-OH$  групп;
- 2 - содержание первичных  $-OH$  групп;
- 3 - содержание  $>C=O$  групп;
- 4 - содержание  $-C \begin{smallmatrix} =O \\ | \\ OH \end{smallmatrix}$  групп;
- 5 - содержание  $-C \begin{smallmatrix} | \\ -O-O-H \end{smallmatrix}$  групп.



Фиг. 7. Зависимость оптической плотности группы  $-SO_2$  ( $1220\text{ см}^{-1}$ ) от концентрации  $H_2SO_4$  при травлении составом: 5 в.ч.  $CrO_3$  и 95 в.ч. водного раствора  $H_2SO_4$  при температуре  $80^\circ\text{C}$ :

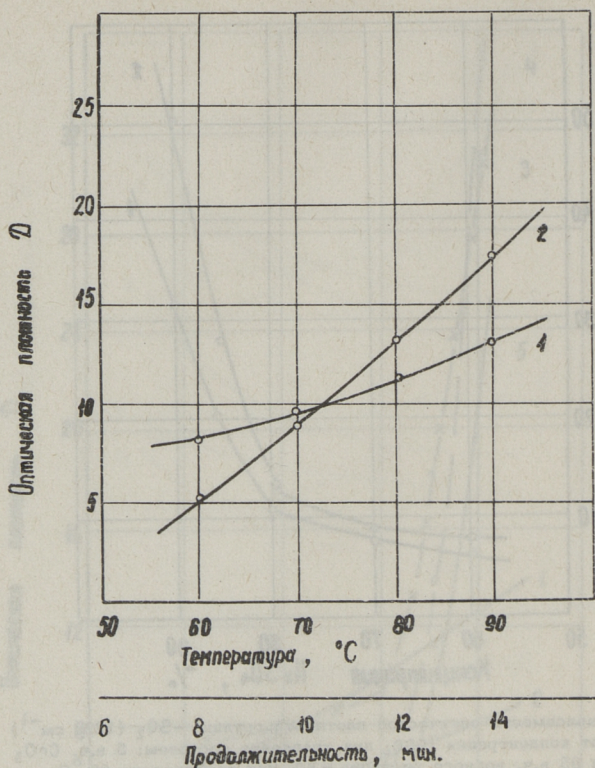
1 - время травления - 10 минут;

2 - время травления - 14 минут.

Концентрация серной кислоты оказывает очень сильное влияние при концентрациях выше 80 % (см. фиг. 6).

Отсюда видно, что, кроме гидроксильных групп при концентрации серной кислоты выше 80 %, содержание других функциональных групп очень резко возрастает (оптическая плотность увеличивается в 8-9 раз). Содержание сульфогрупп также растет с повышением температуры и продолжительности травления и с увеличением концентрации  $H_2SO_4$  (см. фиг. 7 и 8).

По всем приведенным данным можно сделать вывод о том, что при травлении хромовой кислотой происходит окисление молекулы ПЭ, что доказывается образованием гидроксильных, карбонильных, карбоксильных и гидроперекисных



Фиг. 8. Зависимость оптической плотности группы  $-\text{SO}_2(1220 \text{ см}^{-1})$  при травлении составом: 5 в.ч.  $\text{CrO}_3$  и 95 в.ч. 80-процентной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

- 1 - от продолжительности ( $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ );  
 2 - от температуры ( $\tau = 14$  минут).

групп и увеличением их содержания при определенных режимах обработки. Так как ненасыщенность также уменьшается при умеренных режимах травления, то имеется основание предположить протекание реакций радикальной окислительной деструкции. Увеличением содержания соответствующих полярных функциональных групп обусловлен рост свободной поверхностной энергии ПЭ, что выражается через рост адгезионной способности. Сравнивая увеличение содержания функциональных групп с пределом прочности при расслаивании, можно наблюдать между ними хорошую корреляцию, за исклю-

чением концентрации  $H_2SO_4$  выше 85 %, при которой адгезионная прочность уменьшается (см. предыдущую статью, фиг. 4), но содержание всех функциональных групп и двойных связей увеличивается. Вероятно, влияние такой кислоты настолько сильно, что происходит деструкция молекул ПЭ и при измерении предела прочности при расслаивании происходит изменение характера процесса, т.е. в процессе деструкции молекулы ПЭ становятся настолько короткими, что вместо адгезионного разрушения начинает происходить когезионное разрушение.

На основе проведенных опытов можно сделать заключение о том, что при травлении поверхности ПЭ хромовой кислотой происходит процесс химического окисления, при котором молекулы ПЭ деструктируются и окисляются. При направлении процесса можно провести травление так, что механическая прочность поверхности ПЭ не уменьшается, но достигается достаточная концентрация функциональных групп, обуславливающая достаточную свободную поверхностную энергию и необходимую адгезионную способность поверхности.

#### Л и т е р а т у р а

1. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. - М., Химия, 1974, 392 с.
2. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойства полиолефинов. - Л., Химия, 1974, 176 с.
3. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. - М., Мир, 1967. 328 с.
4. Пийроя Э.К., Левина Н.А., Балог С.Н. Активирование полиэтилена и полипропилена. - Обработка поверхности полиолефинов и декорирование полиолефинов. Материалы республиканской научно-технической конференции. - Таллин, ТПИ, 1973, ч. I, с. 51-64.
5. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. - М., Химия, 1976, 472 с.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. - М., Мир, 1976, 541 с.

7. Хаслам Дж., Виллис Г.А. Идентификация и анализ полимеров. - М., Химия, 1971, 432 с.

8. Борисова М.Э., Койков С.Н., Корсуков В.Е., Рубцов С.Н. Изменения ИК-спектров полиэтилена под действием электронной бомбардировки и газового разряда. - ВМС, 1974, Б XVI, 9, с. 697-699.

9. Holmström, A., Sörvik, E. Thermal degradation of polyethylene in a nitrogen atmosphere of low oxygen content III. Structural changes occurring in low-density polyethylene at oxygen contents below 1,2%. - J. Appl. Polym. Sci., 1974, v. 18, p.p. 3153-3178.

10. DeKock, R.J., Hol, P.A.H.M. Infrared determination of unsaturation in polyethylene. - J. Appl. Polym. Sci., Part 13, 1964, v. 2, p.p. 339-341.

E. Piiroja, S. Pajula

Chemical Processes Taking Place at PE  
Oxidation by Chromic Acid

Summary

It has been found out that the etching of PE by chromic acid leads to the oxidation of its surface.

The results of infrared spectral show that in the PE molecules hydroxyl, hydroperoxide, carbonyl and carboxyl groups are formed and the degree of unsaturation is increased. At that the content of R-CH=CH-R' groups increases noticeably, the content of  $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C = CH_2$  and R-CH = CH<sub>2</sub> groups increases less.

УДК 678.742.2:537.527.7

Р.А. Ойдрам, А.В. Эббер

ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ  
КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ ПРИ НИЗКОЙ ЧАСТОТЕ ТОКА\*

Для повышения адгезионной способности поверхности полиэтилена ее обрабатывают различными способами: химическими реагентами, пламенем газовой горелки, коронным разрядом и др. Для обработки поверхности полиэтиленовой пленки наиболее целесообразно использовать коронный разряд. Преимуществами этого метода являются большая скорость, возможность непрерывного активирования с рулона, а также механизации и автоматизации процесса. Обычно пленку активируют непосредственно при ее изготовлении на экструдере.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности активирования пленки коронным разрядом при низкой частоте тока на печатной машине непосредственно перед печатанием. Это позволит увеличить выпуск декоративного полиэтилена и расширить географию производства.

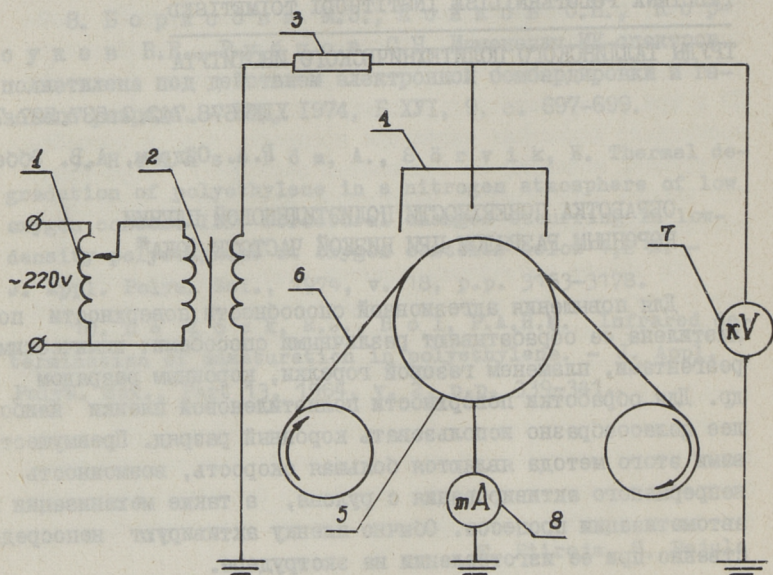
Для проведения опытов была сконструирована и построена специальная установка для активирования пленки коронным разрядом (фиг. I). Заземленным электродом служил свободно вращающийся медный барабан диаметром 100 мм. Коронирующие электроды были сделаны в виде пластин из меди толщиной 2 мм и длиной 70 мм. Имелась возможность регулировать число коронирующих электродов, их расстояние от заземленного электрода и скорость движения активируемой пленки (в пределах 4–50 м/мин).

Питание на коронирующие электроды подавалось через автотрансформатор, трансформатор высокого напряжения и через защитное сопротивление 30 кОм. Во время опытов измеряли

---

\*Работа выполнена под руководством Э.К. Пийроя.

средний ток короны и напряжение на электродах. Частота тока была 50 Гц.



Фиг. 1. Схема опытной установки:

- 1 - автотрансформатор; 2 - трансформатор высокого напряжения;
- 3 - защитное сопротивление; 4 - коронирующие электроды;
- 5 - заземленный электрод; 6 - ПЭ пленка; 7 - киловольтметр;
- 8 - миллиамперметр.

Для опытов использовалась нестабилизированная полиэтиленовая пленка (ГОСТ 10354-63 марки А), изготовленная из полиэтилена марки ПЭНП 10812-020 толщиной 0,030; 0,050; 0,065; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250 и 0,0300 мм.

Активность поверхности пленки невозможно оценить методом расслаивания [1, 2, 3] из-за сильной деформации пленки во время определения, методом определения угла скатывания капли [4] или методом определения натяжения смачивания [4, 5, 6]. Значительно лучшие результаты дает определение краевого угла смачивания [7]. По этому способу каплю проектируют на экран, проводят касательную в точке пересечения контура капли с подложкой и измеряют угол ее наклона.



Точность метода 3-5<sup>0</sup>. Данный способ был использован в настоящей работе и в каждом опыте для большей точности проводили 50 измерений. Так как шероховатость пленки небольшая, то ее влияние не учитывалось. Параллельно проводились измерения угла смачивания полиэтилена водой и формамидом. Степень активирования оценивалась по величине поверхностной энергии, согласно уравнению Неймана [7]

$$\cos \varphi = \frac{(0,015 \gamma_T - 2) \sqrt{\gamma_T \cdot \gamma_{ж}} + \gamma_{ж}}{\gamma_{ж} (0,015 \sqrt{\gamma_T \cdot \gamma_{ж}} - 1)},$$

где  $\gamma_T$  — свободная поверхностная энергия полиэтилена, дин/см;

$\gamma_{ж}$  — поверхностное натяжение жидкости (у воды 72,5, у формамида 58,2 дин/см);

$\varphi$  — угол смачивания.

Расчеты проводились на ЭВМ, причем конечный результат рассчитывали из данных, лежащих в интервале достоверности 95 %. Приведенные вычисления показали хорошее согласие поверхностной энергии, рассчитанной по данным смачивания разными жидкостями.

В ходе работы была изучена зависимость свободной поверхностной энергии ПЭ пленки от характера коронного разряда.

Проведенные опыты показали, что степень активирования зависит от скорости прохождения пленки и силы коронного тока, а не от приложенного к электродам напряжения. Зависимость свободной поверхностной энергии ПЭ пленки от силы коронного тока показана на фиг. 2.

Так как ток короны зависит от влажности воздуха, то при систематическом исследовании вольт-амперных характеристик (зависимость силы тока короны от приложенного к электродам напряжения) все опыты были проведены при относительной влажности 50-55 % и атмосферном давлении 755 - 765 мм рт.ст.

При исследовании вольт-амперных характеристик в качестве основной расчетной величины приняли удельный ток короны, т.е. значение тока короны на 1 см длины одного электрода. Важно, что эта величина не зависит от длины и коли-

чества электродов (однако зависит от конфигурации электродов).

Удельный ток короны связан с другими параметрами следующим соотношением:

$$J'_k = \frac{J_k}{N \cdot L}, \quad (I)$$

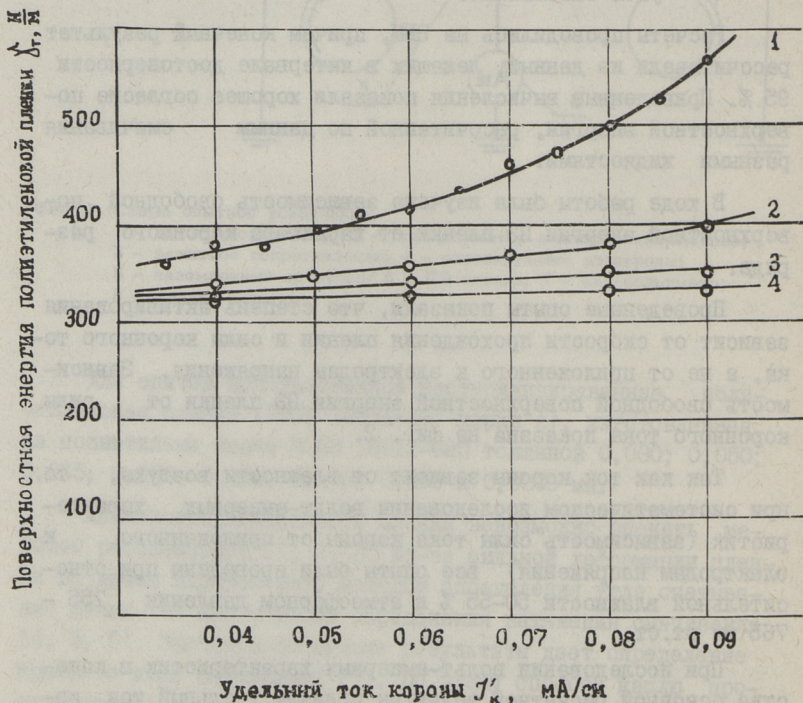
где  $J'_k$  - удельный ток короны, мА/см;

$J_k$  - ток короны, мА;

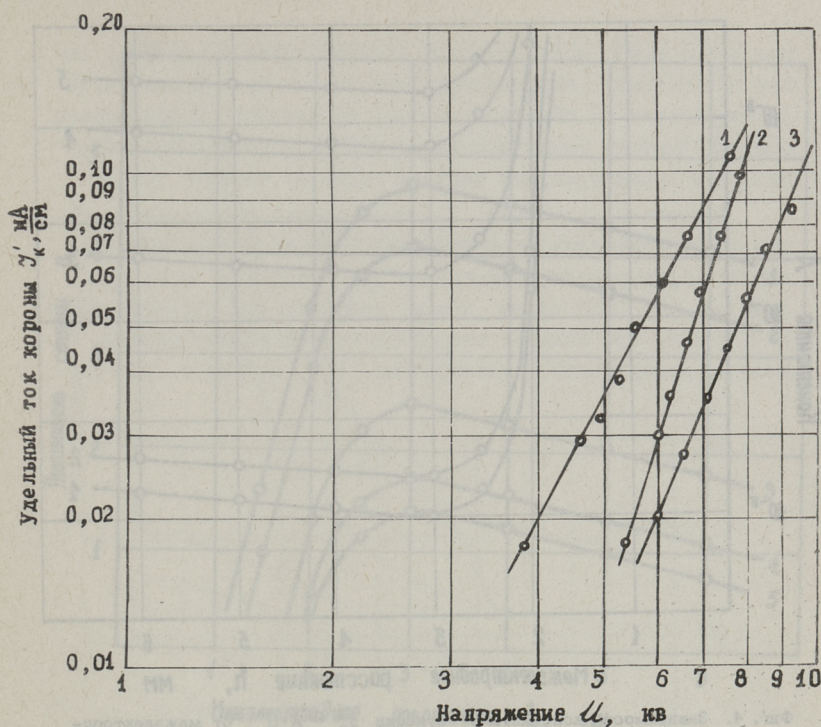
$N$  - число коронирующих электродов;

$L$  - длина электродов, см.

Было выяснено, что вольт-амперные характеристики в логарифмических координатах представляют прямые линии с наклоном, зависящим от межэлектродного расстояния и толщины активируемой пленки.



Фиг. 2. Зависимость поверхностной энергии ( $\gamma_s$ ) обработанной полиэтиленовой пленки от удельного тока короны ( $J'_k$ ) при межэлектродном расстоянии ( $h$ ) 3 мм и скорости движения пленки 4(1), 12,5(2), 25(3) и 50(4) м/мин.



Фиг. 3. Зависимость удельного тока короны ( $j'_k$ ) от напряжения ( $U$ ) при межэлектродном расстоянии ( $h$ ) 2(1), 3(2) и 4(3) мм. Толщина полиэтиленовой пленки ( $d_n$ ) 0,065 мм.

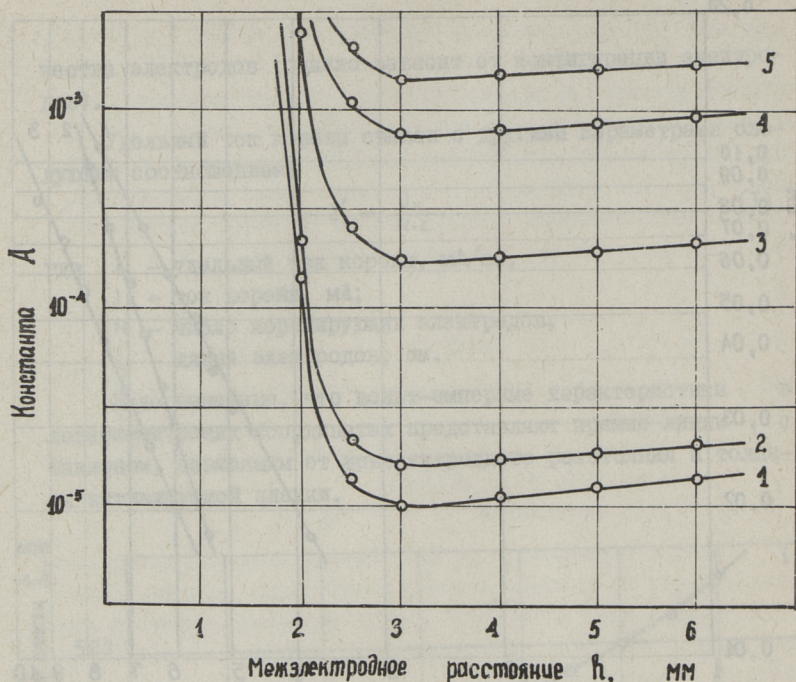
Из фиг. 3 видно, что вольт-амперные характеристики наиболее круты при межэлектродном расстоянии 3 мм, что наблюдалось во всех сериях опытов. Полученные зависимости можно аппроксимировать функцией

$$j'_k = A \cdot U^n, \quad (2)$$

где  $A$  и  $n$  — константы;

$U$  — приложенное к электродам напряжение, кВ.

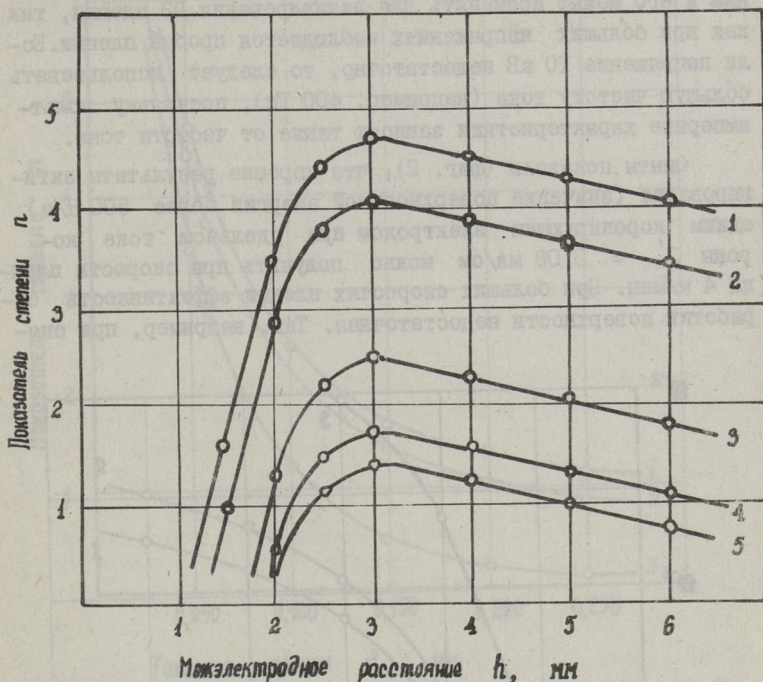
Снимая вольт-амперные характеристики при разных межэлектродных расстояниях и различной толщине пленки, можно исследовать влияние этих факторов на функцию (2). Найдена зависимость константы  $A$  и показателя степени  $n$  от межэлектродного расстояния, она изображена на фиг. 4 и 5. Из



Фиг. 4. Зависимость константы  $A$  функции  $J'_k = A \cdot U^n$  от межэлектродного расстояния ( $h$ ) при толщине ПЭ пленки ( $d_n$ ):  
 1 - 0,050 мм; 2 - 0,065 мм; 3 - 0,100 мм; 4 - 0,150 мм;  
 5 - 0,200 мм.

этих фигур видно, что константа  $A$  и показатель степени  $n$  в большой степени зависят от межэлектродного расстояния, причем расстояние 3 мм является оптимальным, так как прирост удельного тока короны при увеличении напряжения в этом случае максимальный.

На фиг. 6 и 7 изображена зависимость константы  $A$  и показателя степени  $n$  функции (2) от толщины активируемой полиэтиленовой пленки при межэлектродном расстоянии 3 мм. Аналогичные зависимости наблюдались при разных межэлектродных расстояниях. Из данных фигур следует, что константа  $A$  и показатель степени  $n$  в большой степени зависят от толщины активируемого полиэтилена. Используя полученные результаты, можно для полиэтиленовой пленки различной толщины найти зависимость удельного тока короны от напряжения на коронирующих электродах по формуле (2).



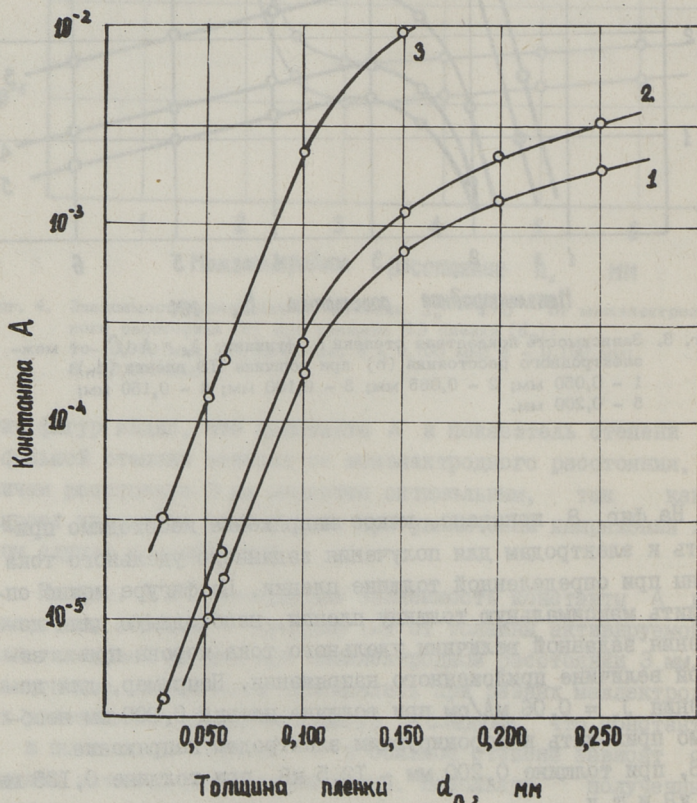
Фиг. 5. Зависимость показателя степени  $n$  функции  $J'_k = A \cdot U^n$  от межэлектродного расстояния ( $h$ ) при толщине ПЭ пленки ( $d_n$ ):  
 1 - 0,050 мм; 2 - 0,065 мм; 3 - 0,100 мм; 4 - 0,150 мм;  
 5 - 0,200 мм.

На фиг. 8 показано, какое напряжение необходимо приложить к электродам для получения заданного удельного тока короны при определенной толщине пленки. По фигуре можно определить максимальную толщину пленки, необходимую для достижения заданной величины удельного тока короны при заданной величине приложенного напряжения. Например, для достижения  $J'_k = 0,06$  мА/см при толщине пленки 0,300 мм необходимо приложить к коронирующим электродам напряжение 19 кВ, при толщине 0,200 мм - 12,5 кВ, при толщине 0,135 мм - 10 кВ и т.д.

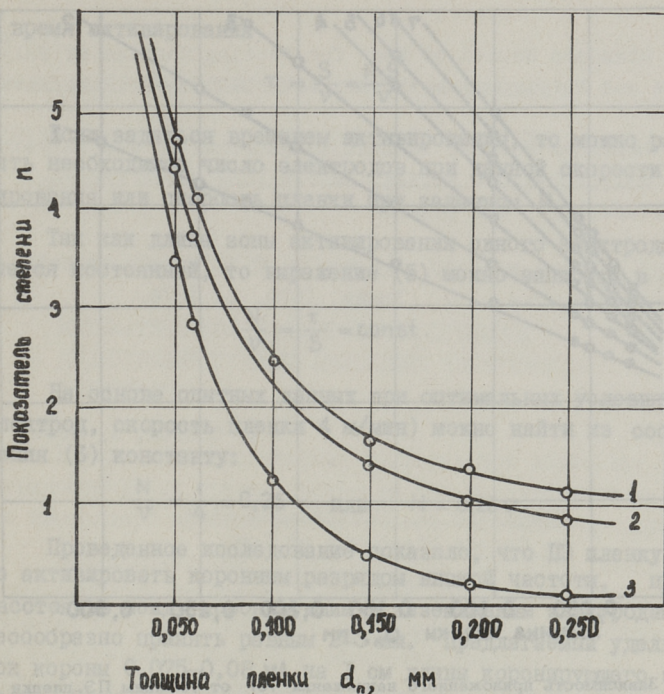
Используя трансформатор на 10 кВ, можно получить удельный ток короны  $J'_k = 0,08$  мА/см при толщине пленки до 0,110 мм. Практически напряжение 10 кВ является максималь-

ным и его можно применять для активирования ПЭ пленки, так как при больших напряжениях наблюдается пробой пленки. Если напряжение 10 кВ недостаточно, то следует использовать большую частоту тока (например, 400 Гц), поскольку вольт-амперные характеристики зависят также от частоты тока.

Опыты показали (фиг. 2), что хорошие результаты активирования (значение поверхностной энергии более 500 Н/м) одним коронирующим электродом при удельном токе короны  $J'_k = 0,08$  мА/см можно получить при скорости пленки 4 м/мин. При больших скоростях пленки эффективность обработки поверхности недостаточная. Так, например, при ско-



Фиг. 6. Зависимость константы А функции  $J'_k = A \cdot U^n$  от толщины ПЭ пленки ( $d_n$ ) при межэлектродном расстоянии ( $h$ ):  
1 - 3 мм; 2 - 2,5 мм; 3 - 2 мм.

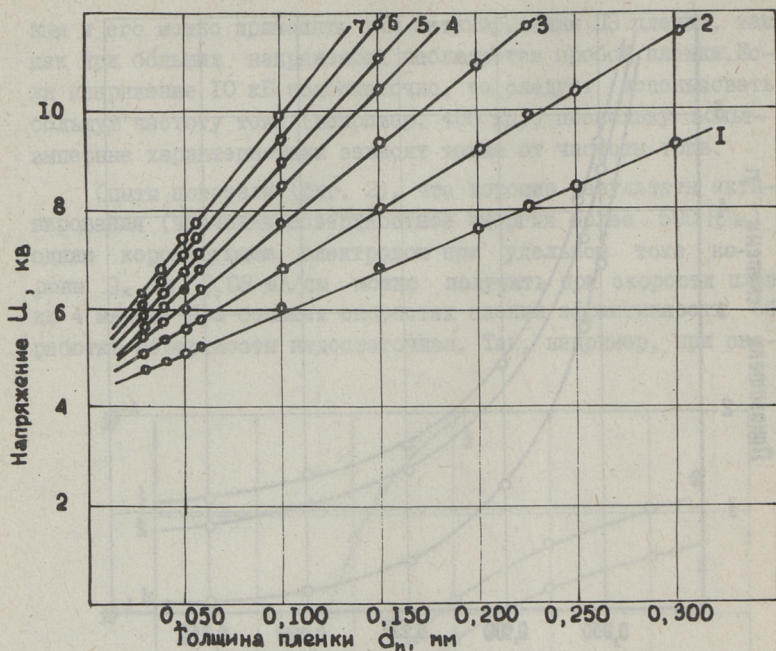


Фиг. 7. Зависимость показателя степени  $n$  функции  $J'_k = A \cdot U^n$  от толщины ПЭ пленки ( $d_n$ ) при межэлектродном расстоянии ( $h$ ):  
1 - 3 мм; 2 - 2,5 мм; 3 - 2 мм.

рости 12,5 м/мин поверхностная энергия составляла 380 Н/м, а при скорости 50 м/мин - лишь 340 Н/м, т.е. эффект активирования практически отсутствовал (поверхностная энергия неактивированного полиэтилена была 320 Н/м).

Скорость активирования можно повысить путем увеличения числа коронирующих электродов. Было доказано, что при активировании удельным током  $J'_k = 0,08$  мА/см тремя электродами можно достичь хорошего эффекта обработки ( $\gamma_T = 500$  Н/м) при скорости пленки 12,5 м/мин, в случае 6 электродов - 25 м/мин и в случае 12 электродов - 50 м/мин.

Влияние числа электродов на процесс активирования легко рассчитать. Для этого необходимо принять во внимание, что вторым важным фактором после удельного тока короны является время, в течение которого поверхность подвергается действию коронного разряда. Это следует из того, что активирование



Фиг. 8. Зависимость приложенного напряжения ( $U$ ) от толщины ПЭ пленки ( $d_n$ ) при постоянном значении удельного тока короны ( $J'_k$ ). Расстояние между коронирующим и заземленным электродами ( $h$ ) 3 мм:

1 -  $J'_k = 0,03$  мА/см,

2 -  $J'_k = 0,04$  мА/см,

3 -  $J'_k = 0,05$  мА/см,

4 -  $J'_k = 0,06$  мА/см,

5 -  $J'_k = 0,07$  мА/см,

6 -  $J'_k = 0,08$  мА/см,

7 -  $J'_k = 0,09$  мА/см.

главным образом определяется энергией коронного разряда, воздействующего на пленку, которую можно принять пропорциональной произведению среднего тока короны на время. Время воздействия коронного разряда (время активирования)  $\tau$  зависит от скорости движения пленки  $v$  и длины зоны активирования  $S'$ . Длина зоны активирования при неизменном напряжении есть длина участка пленки, которая находится в активной зоне коронного разряда.

Следовательно,

$$\tau = \frac{S'}{v}. \quad (3)$$

В случае  $N$  электродов длина зоны активирования

$$S = N \cdot S' \quad (4)$$



и время активирования

$$\tau = \frac{S}{v} = \frac{N \cdot S'}{v}. \quad (5)$$

Если задаться временем активирования, то можно рассчитать необходимое число электродов при данной скорости активирования или скорость пленки при заданном  $N$ .

Так как длина зоны активирования одного электрода является постоянной, то выражение (5) можно записать в виде

$$\frac{N}{v} = \frac{\tau}{S} = \text{const.} \quad (6)$$

На основе опытных данных при оптимальных условиях ( $I$  электрод, скорость пленки 4 м/мин) можно найти из соотношения (6) константу:

$$\frac{N}{v} = \frac{1}{4} = 0,25 \quad \text{или} \quad N = 0,25 v.$$

Проведенное исследование показало, что ПЭ пленку можно активировать коронным разрядом низкой частоты, причем расстояние между коронирующим и заземленным электродами целесообразно принять равным 2–3 мм. Предлагаемый удельный ток короны 0,075–0,08 мА на 1 см длины коронирующего электрода. Скорость активирования зависит от числа коронирующих электродов. Одним электродом можно активировать с максимальной скоростью 4 м/мин.

#### Л и т е р а т у р а

1. Подволоцкая М.Д. и др. Влияние технологии на свойства липкой полимерной пленки. – Пласт.массы, 1973, № 8, с. 19–21.

2. П и й р о я Э.К. и др. Зависимость активированности поверхности полиэтилена от режима обработки. – Пласт.массы, 1974, № 3, с. 35–37.

3. Standard Method of Test for Adhesion Ratio of Polyethylene Film, ASTM D-2141-68.

4. Подволоцкая М.Д. и др. Методы определения степени обработки поверхности полиэтиленовых пленок. – Пласт.массы, 1975, № 9, с. 64–65.

5. Standard Method of Test for Wetting Tension of Polyethylene and Polypropylene Films, ASTM D-2578-67. Reapproved 1972.

6. Deutsche Normen, Adhäsionseigenschaften von Polyäthylen und Polypropylen - Folien, Beurteilung durch Prüfung der Benetzbarkeit, DIN 53364.

7. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров, изд. 2-е. М., Химия, 1974, с. 1974.

R. Oidram, A. Ebber

Treatment of Polyethylene Film  
by Corona Discharge at Low  
Current Frequency

Summary

The possibility of PE film surface treatment by corona discharge to increase the PE surface energy has been studied.

It has been found that the activation depends on the specific corona current and not on the voltage. This dependence may be expressed by the following equation:

$$I_k = A \cdot U^n,$$

where  $I_k$  - specific corona current, mA/cm;

$A, n$  - constants;

$U$  - applied voltage.

Constants  $A$  and  $n$  depend on interelectrode distance and thickness of PE film.

Э.К. Пийроя, Г.Ю. Раяло, И.Р. Кирьянен

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ  
ПОЛИЭТИЛЕНА

Влияние технологических факторов при обработке поверхности ПЭ на предел прочности при расслаивании не было до настоящего времени математически систематизировано.

Целью настоящей работы являлось выяснение влияния этих факторов на предел прочности при расслаивании и математическое моделирование процессов травления поверхности ПЭ хромовой кислотой и обработки поверхности ПЭ при действии пламени газовой горелки. Для этого была использована ЭВМ, на которой обрабатывали технологические данные методом регрессионного анализа.

На основе проведенных расчетов были получены численные значения коэффициентов регрессии с доверительными границами, установленными с 95-процентной вероятностью, и корреляционная связь между измеренными величинами.

Проведенные технологические исследования показывают, что эффективность обработки поверхности ПЭ при действии пламени газовой горелки зависит от продолжительности обработки -  $\tau$ ; соотношения воздуха и газа (коэффициент избытка воздуха) -  $\alpha$ ; скорости истечения газа в отверстиях горелки -  $v$ ; высоты зоны активирования от поверхности сопла горелки -  $h$ ; диаметра отверстий в сопле горелки -  $d$ ; площади свободного сечения сопла горелки -  $S$ . Соответствующие оптимальные технологические режимы приведены в настоящем сборнике [1].

Используя все шесть вышеприведенных факторов, была выведена корреляция между пределом прочности при расслаивании

вании ( $\sigma_p$ ) и влияющими на него факторами, которая приведена в таблице I.

Т а б л и ц а I

Корреляция между пределом прочности при  
расплаивании и влияющими на нее факторами

№ п. п.	Показатель	Коэффициент корреляции
1.	Продолжительность обработки - $\tau$	0,46
2.	Соотношение воздуха и газа - $\alpha$	0,26
3.	Скорость истечения газа в отверстиях горелки - $\nu$	0,12
4.	Высота зоны активирования от поверхности сопла горелки - $h$	0,43
5.	Диаметр отверстий в сопле - $d$	0,02
6.	Площадь свободного сечения сопла горелки - $S$	0,44

На основе приведенных данных выясняется, что в основном предел прочности при распаивании удовлетворительно коррелирует со всеми влияющими на нее факторами, кроме диаметра отверстий в сопле ( $r_{\sigma_p, d} = 0,02$ ).

Математическую модель процесса обработки ПЭ пламенем газовой горелки можно выразить следующим образом:

$$\sigma_p = A_0 + A_1 \tau + A_2 \alpha + A_3 \nu + A_4 h + A_5 d + A_6 S,$$

где  $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$  и  $A_6$  - соответствующие коэффициенты регрессии с доверительными границами, установленными с 95-процентной вероятностью.

$$\begin{aligned} A_0 &= -2628, \\ A_1 &= 1096 \pm 72, \\ A_2 &= 1447 \pm 113, \\ A_3 &= 153,4 \pm 44,2, \\ A_4 &= 32,2 \pm 1,8, \\ A_5 &= 35,7 \pm 21,9, \\ A_6 &= 8,07 \pm 0,75. \end{aligned}$$

Следовательно, математическая модель процесса низкотемпературного окисления поверхности ПЭ при действии пламени газовой горелки выражается:

$$\sigma_p = -2628 + 1096 \tau + 1447 \alpha + 153,4 \nu + 32,2 h + 35,7 d + 8,07 S.$$

Общая корреляция вышеприведенного уравнения составляет  $R = 0,92$ , которая является сравнительно высокой величиной и доказывает хорошую достоверность полученных результатов.

Но, анализируя полученные коэффициенты корреляции и регрессии, следует констатировать, что диаметр отверстий сопла горелки недостаточно коррелирует с пределом прочности при раслаивании ( $r_{\sigma_p, d} = 0,02$ ) и так как из наших прежних работ известно [1], что этот фактор характеризует количество сжигаемого газа при постоянной скорости истечения газа и его значение в данном выражении очень маленькое ( $d$  измеряется в пределах 1-3 мм) в пределах от 35,7 до 107, то этот фактор можно полностью исключить из математической модели. Технологические определения показывают также, что величина диаметра при постоянном расходе газа имеет очень малое значение [1].

Скорость истечения газа и площадь свободного сечения сопла горелки являются также величинами, характеризующими расход газа. При составлении математической модели целесообразно перемножить эти две величины. При этом получается новое понятие - относительный расход газа:  $V_0 = v \cdot S$ . Таким образом удастся упростить математическую модель до пяти членов:

$$\sigma_p = A_0 + A_1 \cdot \tau + A_2 \cdot \alpha + A_3 \cdot h + A_4 \cdot V_0.$$

Корреляция между пределом прочности при раслаивании и влияющими на нее факторами приведена в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Корреляция между пределом прочности при раслаивании и влияющими на нее факторами

№ п.п.	Показатель	Коэффициент корреляции
1.	Продолжительность обработки - $\tau$	0,46
2.	Соотношение воздуха и газа - $\alpha$	0,26
3.	Высота зоны активирования - $h$	0,44
4.	Относительный расход газа - $V_0$	0,45

Приведенные данные показывают, что предел прочности при раслаивании хорошо коррелирует с влияющими на корреляцию факторами ( $r_{\sigma_p, i}$  в пределе 0,45).

Численные данные коэффициентов регрессии с доверительными границами вышеприведенной математической модели, установленными с 95-процентной вероятностью, следующие:

$$\begin{aligned} A_0 &= -2373, \\ A_1 &= 1045 \pm 65, \\ A_2 &= 1451 \pm 114, \\ A_3 &= 32,2 \pm 1,8, \\ A_4 &= 3,93 \pm 0,35. \end{aligned}$$

Следовательно, математическую модель можно выразить следующим образом:

$$\sigma_p = -2373 + 1045\tau + 1452\alpha + 32,2h + 3,93V_0.$$

Общая корреляция данного уравнения составляет  $R = 0,92$ .

Составленная математическая модель действительна в следующих пределах:

$$\begin{aligned} \tau &- 0,4 \dots 1,0 \text{ с}, \\ \alpha &- 0,6 \dots 1,1, \\ h &- 10 \dots 30 \text{ мм}, \\ v &- 0,5 \dots 2,25 \text{ м/с}, \\ S &- 22,5 \dots 75 \%, \end{aligned}$$

или  $V_0 = v \cdot S - 11,25 \dots 168,75$ ,  
 $d - 1,0 \dots 3,0 \text{ мм}$  (хотя в модели его нет).

По существу, вернее было бы ввести в математическую модель действительный расход газа  $V$  л/час, но он зависит от конструкции горелки. Относительный расход  $V_0$  является более общим показателем, действительным для любой горелки.

Если применять расход газа  $V$  л-час, то необходимо разделить его на коэффициент  $k$ , чтобы найти относительный расход газа  $V_0$ :

$$V_0 = \frac{V}{k}.$$

Коэффициент  $k$  используется для перевода скоростей истечения газа ( $v$ ) в действительный расход газа ( $V$ ) и значений площади сечения горелки из процентных в абсолютные величины. Таким образом,  $k = 360 S_0$ . Для использованной горелки  $S_0 = 0,0345 \text{ дм}^2$  и  $k = 12,42$ .

Если ввести в математическую модель расход газа  $V$  л/час, то она принимает следующий вид:

$$\sigma_p = -2373 + 1045\tau + 1451\alpha + 32,2h + 3,39 \frac{V}{k}.$$

Данное выражение действительно в пределах расхода газа  $V$  140 ... 2100 л/час при использовании горелки с площадью сечения сопла  $S_0 = 0,0345 \text{ дм}^2$ .

Эффективность травления поверхности ПЭ хромовой кислотой зависит от состава реакционной смеси, т.е. от концентрации серной кислоты -  $c_k$ ; концентрации хромового ангидрида -  $c_x$ ; продолжительности травления -  $\tau$  и температуры травления -  $t$ . Соответствующие оптимальные технологические режимы приведены в настоящем сборнике [2].

В результате проведенного анализа была найдена корреляция между пределом прочности при расслаивании ( $\sigma_p$ ) и влияющими на нее факторами, которая приведена в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Корреляция между пределом прочности при расслаивании и влияющими на нее факторами

№ п.п.	Показатель	Коэффициент корреляции
1.	Концентрация серной кислоты - $c_k$	0,05
2.	Концентрация хромового ангидрида - $c_x$	0,23
3.	Температура раствора для травления - $t$	0,32
4.	Продолжительность травления - $\tau$	0,86

Как выясняется из приведенных данных, очень хорошо коррелируется предел прочности при расслаивании с продолжительностью травления ( $r_{\sigma_p, \tau} = 0,86$ ), а хуже всего с концентрацией серной кислоты ( $r_{\sigma_p, c_k} = 0,05$ ), которая все-таки находится еще в удовлетворительном пределе.

Математическую модель процесса травления ПЭ можно выразить следующим образом:

$$\sigma_p = A_0 + A_1 \cdot c_k + A_2 \cdot c_x + A_3 \cdot t + A_4 \cdot \tau.$$

где  $A_0, A_1, A_2, A_3$  и  $A_4$  - коэффициенты регрессии с доверительными границами, установленными с 95 %-ной вероятностью.

$$A_0 = -1021,$$

$$A_1 = 2,66 \pm 0,69,$$

$$A_2 = 84,3 \pm 5,3.$$

$$A_3 = 11,2 \pm 0,5.$$

$$A_4 = 104,7 \pm 2,1.$$

Следовательно, математическая модель процесса травления ПЭ хромовой кислотой выражается:

$$\sigma_p = -1021 + 2,66 c_k + 84,3 c_x + 11,2 t + 104,7 \tau.$$

Общая корреляция вышеприведенного уравнения составляет  $R = 0,98$ . Это очень высокий показатель, который доказывает достоверность полученных результатов.

Составленная математическая модель действительна в следующих пределах:

$c_k$  - 60...85 % (рост концентрации 85 % начинает влиять отрицательно);

$c_x$  - 2...5 % (от веса раствора для травления);

$t$  - 60...90 °C;

$\tau$  - 2...10 мин.

Как видно из вышеприведенной математической модели, из влияющих на предел прочности при расслаивании факторов наименьшее значение имеет концентрация серной кислоты, наибольшее - продолжительность травления (почти в 5 раз больше).

## Л и т е р а т у р а

1. Р. Л. К а л ь в и к и др. Низкотемпературное окисление поверхности полиэтилена при действии пламени газовой горелки. - См. наст. сб., с. 3-18.

2. П а ю л а С.Ф. и др. Низкотемпературное окисление поверхности полиэтилена при травлении хромовой кислотой. - См. наст. сб., с. 27-38.



Mathematical Simulation of the Process of  
Low-Temperature Oxidation of PE Surface

Summary

Using the computer the influence of the factors affecting the process of gas-flame treatment and the process of etching by the chromic mixture has been studied. Mathematical models of both processes are given. The processes of gas-flame activation and etching of PE surface before metallization, dyeing and gluing can be scientifically controlled with the help of these models.



ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ  
ПОЛИЭТИЛЕНА\*

Для повышения адгезионной способности поверхности полиэтилена проводят его термическую и химическую обработку. Хотя эти способы активирования нашли в производственной практике довольно широкое использование, процессы активирования термическим и химическим методами изучены неполностью.

В наших работах [1 - 4] показано, что при обработке поверхности ПЭНП газовым пламенем и раствором хромового ангидрида в серной кислоте происходит деструкция молекул ПЭ. Наблюдается также значительный рост ненасыщенности полимера при активировании, причем с повышением температуры и ростом продолжительности химической обработки особенно увеличивается содержание винильных и виниленовых групп [2, 4].

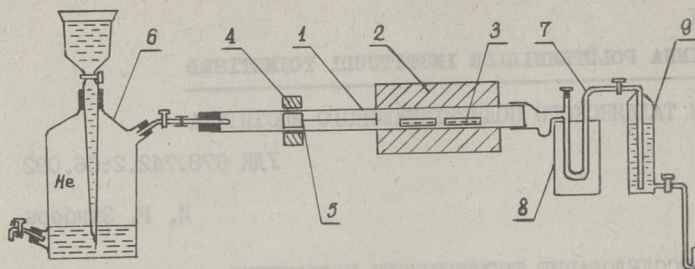
Целью настоящей работы являлось более подробное изучение процесса термического разложения ПЭНП, что необходимо для выбора лучшего метода и режима химической и термической обработки ПЭ при активировании, а также для предсказания эксплуатационных свойств изделий из этого полимера после термической обработки.

Опыты проводились в аппаратуре, схема которой приведена на фиг. 1.

В качестве реактора использовали трубку из кварцевого стекла (1), расположенную в алюминиевом блоке с электрическим обогревом (2). Навески полимера помещали в

---

\* Работа выполнена под руководство Э.К. Пийроя.

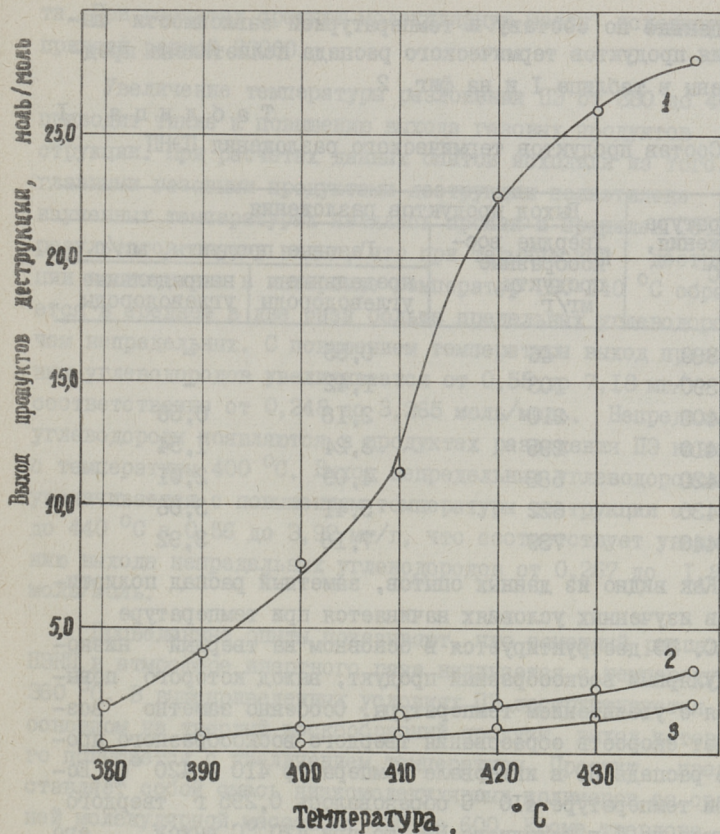


Фиг. 1. Аппаратура термического разложения ПЭ:

1 - кварцевая трубка; 2 - алюминиевый блок с электрическим обогревом; 3 - фарфоровая лодочка; 4 - магнит; 5 - стержень-толкатель; 6 - газометр; 7 - приемник; 8 - сосуд с охлаждающей смесью; 9 - газоприемник.

фарфоровые лодочки (3) и подавали в зону нагрева с помощью магнита (4) и стержня-толкателя (5). Температуру разложения определяли термопарами. Продукты деструкции, конденсирующиеся при комнатной температуре и при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$ , собирались в специальном приемнике (7), расположенном в сосуде с охлаждающей смесью (8). При этом в "кармане" приемника собирался твердый воскообразный продукт, имеющий резкий запах, а в U-образной трубке - жидкие продукты деструкции. Газовые продукты разложения, летучие при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ , собирались в калиброванный газоприемник (9) над насыщенным раствором поваренной соли.

Для количественного определения летучих при условиях опыта продуктов деструкции полиэтилена навески полимеров (0,8-0,9 г в лодочке) прогревали в атмосфере инертного газа гелия. Нагрев образцов осуществляли при линейном подъеме температуры со скоростью 8,3 град/мин от комнатной температуры до температуры деструкции. Время прогрева полимера при определенной температуре составляло 80 минут. В течение этого времени при каждой температуре в интервале  $380-440^{\circ}\text{C}$  выделение летучих продуктов практически прекращалось. После охлаждения образец снова взвешивали и по разности определяли количество деструктированного полиэтилена. Предварительные опыты показали, что заметное разложение полиэтилена при вышеприведенных условиях начинается при температуре  $360-380^{\circ}\text{C}$ , а при температуре  $440-450^{\circ}\text{C}$  полиэтилен разлагался почти пол-



Фиг. 2. Зависимость процесса разложения ПЭ от температуры:  
 1 - выход воскообразных продуктов, моль/моль;  
 2 - выход газовых предельных углеводородов, моль/моль;  
 3 - выход газовых непредельных углеводородов, моль/моль.

ностью. Исходя из этого изучение процесса деструкции проводилось в интервале температур 380–440 °C. Состав газовых продуктов разложения анализировали на газоанализаторе типа ВТИ-2. Средний молекулярный вес воскообразного продукта разложения определялся эбуллиоскопическим методом [2]. При изученных условиях опытов количество сконденсировавшихся жидких продуктов деструкции было незначительным.

Данные по составу и температурной зависимости выделения продуктов термического распада полиэтилена представлены в таблице I и на фиг. 2.

Т а б л и ц а I

Состав продуктов термического разложения ПЭНП

Температура разложения, °С	Выход продуктов разложения		
	Твердые воскообразные продукты, мг/г	Газовые продукты, мг/г	
		предельные углеводороды	непредельные углеводороды
380	46	0,55	-
390	103	1,42	-
400	210	2,18	0,56
410	295	3,24	1,54
420	588	4,09	2,01
430	622	5,41	3,06
440	739	7,18	3,92

Как видно из данных опытов, заметный распад полиэтилена в изученных условиях начинается при температуре 360 °С. ПЭ деструктируется в основном на твердый низкомолекулярный воскообразный продукт, выход которого повышается с увеличением температуры. Особенно заметно возрастает скорость образования твердого воскообразного продукта распада ПЭ в интервале температур 410 - 420 °С. Если при температуре 410 °С образовалось 0,295 г твердого продукта на 1 г исходного ПЭ, то при 420 °С выход его возрастал до 0,588 г. При температуре 440 °С уже 73,9 % (вес) исходного ПЭ разлагается на твердый воскообразный продукт, который представляет собой смесь низкомолекулярных полимеров, средняя молекулярная масса которой определена упрощенным збуллиоскопическим методом с применением полупроводниковых термометров сопротивления [5]. Средняя молекулярная масса изученных смесей низкомолекулярных полимеров была в пределах от 450 до 600, что соответствует числу углеводородных атомов в среднем от 32 до 42. Появление желтоватой окраски продукта, по-видимому, связано с образованием сопряженных связей [2, 4].

При составлении функции выхода твердого продукта разложения ПЭ от температуры (фиг. 2) исходили из определенных нами средних молекулярных масс воскообразного продук-

та. При расчетах среднюю молекулярную массу исходного ПЭ приняли равной 20000.

Увеличение температуры разложения ПЭ от 380 до 400 °С приводит также к повышению выхода газовых продуктов деструкции. При расчетах данных опытов исходили из того, что главными газовыми продуктами деструкции полиэтилена при изученных температурах являлись пропан и пропилен [6]. Из результатов опытов видно, что при термической деструкции полиэтилена в интервале температур 380–440 °С образуется в среднем в два раза больше предельных углеводородов, чем непредельных. С повышением температуры выход предельных углеводородов увеличивается от 0,55 до 7,18 мг/г или соответственно от 0,248 до 3,265 моль/моль. Непредельные углеводороды появляются в продуктах разложения ПЭ начиная с температуры 400 °С. Выход непредельных углеводородов увеличивается с повышением температуры деструкции от 400 до 440 °С с 0,56 до 3,92 мг/г, что соответствует увеличению выхода непредельных углеводородов от 0,267 до 1,866 моль/моль.

Проведенные опыты показывают, что заметный распад ПЭНП в атмосфере инертного газа начинается с температуры 360 °С. В вышеприведенных условиях ПЭ деструктируется в основном на твердый воскообразный продукт, выход которого повышается с увеличением температуры. Продукт представляет собой смесь низкомолекулярных полимеров со средней молекулярной массой от 450 до 600. Кроме твердого воскообразного продукта термическое разложение ПЭ приводит к образованию газообразных продуктов, среди которых в интервале температур 380–440 °С образуется в среднем в два раза больше предельных, чем непредельных углеводородов, а также незначительное количество жидких продуктов разложения.

#### Л и т е р а т у р а

І. П а ю л а С.Ф. и др. Низкотемпературное окисление поверхности полиэтилена при травлении хромовой кислотой. — См. наст. сб., с. 27–38.

2. П и й р о я Э.К. и др. О химических процессах, происходящих при травлении полиэтилена хромовой кислотой. - См. наст. сб., с. 39-52.

3. К а л ь в и к Р.Л. и др. Низкотемпературное окисление поверхности полиэтилена при действии пламени газовой горелки. - См. наст. сб., с. 3-18.

4. П и й р о я Э.К. и др. Низкотемпературное окисление полиэтилена низкой и высокой плотности. - См. наст. сб., с. 19-25.

5. М и х к е л ь с о н В.Я. Эбуллиоскопический метод определения молекулярных весов с применением термометров сопротивления. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", Серия А, № 210, Таллин, 1964, с. 267-279.

6. Y o s h i o T s u c h i y a, K i k u o S u m i. Thermal decomposition products of polyethylene. - J. Polym. Sci., Part A, 1968, v. 6, p.p. 415-424.

I. Einborn

Investigation in Thermal Decomposition  
of Polyethylene

Summary

The thermal decomposition of low-density polyethylene in tubular microreactor in a helium atmosphere has been investigated.

It is shown that noticeable degradation of low-density polyethylene begins at the temperature of 360 °C. In temperature range of 380 to 440 °C polyethylene decomposes mainly to solid wax-like low molecular weight mixture of polymers of the average molecular weight from 450 to 600. The gaseous products of decomposition contain about twice more saturated hydrocarbons than unsaturated ones.



## СИНТЕТИЧЕСКАЯ ГЛАЗУРЬ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В связи с расширением производства изделий методом литья под давлением из окрашенных в массу термопластов все острее встает проблема вторичной переработки разноцветных отходов. В производстве довольно трудно разделять отходы и брак по цвету и оттенкам, но при вторичном литье разноцветных отходов получается неоднородная и нечистая окраска изделий, не соответствующая требованиям, предъявляемым к товарам широкого потребления. Для улучшения товарного вида изделий приходится окрашивать их поверхность.

Среди методов окрашивания одним из интересных решений является окрашивание "под глазурит" (т.е. с достижением эффекта глазурированной поверхности). При окрашивании "под глазурит" повышается прочность изделий, так как у глазури всегда большая механическая прочность, которая соответственно повышает и механическую прочность изделий. Именно это является очень важным, поскольку при вторичном литье механические свойства материала всегда немного ухудшаются из-за деструкции полимеров. Состав глазурей очень сложный, туда входят окиси разных металлов. Например, известны следующие составы глазурей:

48,15-53,83 %  $\text{SiO}_2$ , 10,34-12,17 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 14,48-19,14 %  $\text{PbO}$ , 6,12-6,74 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,02-1,18 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 9,0-9,52 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 4,82-5,08 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [1] и 52-57 %  $\text{SiO}_2$ , 9-10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8-9 %  $\text{ZnO}$ , 4-5 %  $\text{Mg}$ , 8-16 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [2].

Нанесение глазури производят на специальных установках сложной конструкции. После нанесения глазури изделия подвергают высокотемпературному обжигу (600-800°C), при-

Х Работа выполнена под руководством Э.К. Пийроя.

чем получаемый цвет во многом зависит от соблюдения температурного режима обжига. Таким образом, процесс получения глазури является дорогим, сложным и трудоемким, но покрывать полимерные изделия настоящей глазурью немислимо, так как полимеры не выдерживают обжиг при такой высокой температуре.

Целью нашей работы была разработка синтетической глазури, которой можно было бы покрывать не только пластмассовые, но и металлические, керамические и др. изделия.

Разработанная нами искусственная глазурь обладает следующими свойствами: имеет блеск и образует подтеки, характерные естественной глазури; быстро высыхает при невысоких температурах ( $70^{\circ}\text{C}$ ); изготавливается на доступном и безвредном сырье; имеет хорошую стойкость к воде и моющим средствам; имеет хорошую адгезию к различным материалам: полистиролу и сополимерам стирола, АБС пластику, активированному ПЭ (более подходит ПЭПВ), активированному полипропилену, аминокластам, фенопластам, стеклу, металлу, древопластам (особенно древесноволокнистым) и др.

Краска разработана в двух вариантах: прозрачная, т.н. "Глазурит" и кроющая "ЭЛ". Для производства краски "Глазурит" используют растворимые красители, а для "ЭЛ" — пигменты (как органические, так и неорганические).

Краски выпускаются в виде паст, которые перед использованием доводят до рабочей консистенции добавлением растворителей (смесь ацетона, ксилола и этилцеллозольва). Для отверждения в краску перед употреблением вводят отвердитель. Жизнеспособность готовых к употреблению красок при хранении в закрытой таре составляет 3 часа, без отвердителя — не менее 6 месяцев. Для нормальной работы целесообразно смешивать краску с отвердителем в количестве, необходимом для работы в течение 1 часа.

Для изготовления краски "Глазурит" и "ЭЛ" используется бисерная мельница или атритор, конструкция которого разработана нами. Данный атритор позволяет диспергировать краски с большой вязкостью очень эффективно и быстро (время перетира до  $0,005$  мм за 30–60 минут, в зависимости от пигмента).

Краски "Глазурит" и "ЭЛ" наносят на изделия с помощью пульверизаторов или краскораспылителей. При окрашивании краской "Глазурит" изделия заранее покрывают слоем грунтовочной краски, в состав которой входит то же связующее, что и в "Глазурит" и титановые белила. Краска "ЭЛ" обычно грунтовочного слоя не требует. Лишь в том случае, если подложка очень темного цвета, а красочный слой светлый, поверхность желательно предварительно покрыть грунтовочной краской.

Окрашенные изделия сушат при температуре  $70 \pm 5$  °С в течение 30 минут. Продолжительность сушки грунта можно сократить до 20 минут. При комнатной температуре время отверждения значительно длиннее. При температуре выше 70 °С полимерные материалы могут начать деформироваться. Изделия из термореактивных материалов можно сушить при более высокой температуре, но не выше 150 °С, так как органические красители при высоких температурах могут изменить свой цвет.

Расход грунта и красок "Глазурит" и "ЭЛ" — 250 г/м<sup>2</sup>. Стоимость 1 кг краски зависит от использованного красителя или пигмента.

Краску "ЭЛ" можно применять для окрашивания деревопластов, в частности древесно-волоконистых плит. Окрашивание краской "ЭЛ" придает плитам красивый внешний вид и хорошие эксплуатационные свойства. Они могут быть использованы для отделки стен кухонь, ванн и туалетных комнат.

Покртия синтетической глазури можно охарактеризовать следующими физико-химическими показателями:

- адгезия — I балл (края надрезов гладкие и кусочки покрытия не отслаиваются);
- эластичность — 5 мм (по прибору ШП-I),
- твердость — 0,85–0,95;
- прочность при ударе — 50 кгс·см;
- водостойкость — более 24 часов;
- кислото- и щелочестойкость — отличные;
- блеск — отличный;
- стойкость к действию растворителей — отличная.

Проведенные нами исследования показали, что и пластмассовые изделия можно покрывать под "глазури". Для этой цели надо использовать синтетические глазури "Глазури" или "ЭЛ", которые быстро высыхают при повышенной температуре (до 70 °C), имеют хорошую твердость, стойкость и хороший блеск. Они имеют отличную адгезию к различным полимерам, стеклу, металлу и др. Синтетическая глазурь очень дешевая.

#### Л и т е р а т у р а

1. Авт. свид. № 464548, Бюлл. изобр., 1975, № II.
2. Авт. свид. № 464549, Бюлл. изобр., 1975, № II.

L. Tiikma, N. Granat, S. Granat

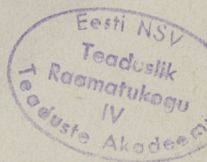
#### Synthetic Enamel for Polymer Materials

##### Summary

Synthetic enamel with all the characteristics of natural enamel has been worked out. It dries quickly at increased temperature (to 70 °C), has good resistance to water and has good adhesion to various materials. Two variants of synthetic enamel has been worked out: transparent and covering. The material to be covered with the transparent enamel is previously sprayed with a primary colour.

## С о д е р ж а н и е

1.	Р.Л. Кальвик, А.В. Эббер, И.А. Харина, В. Кормош. Низкотемпературное окисление поверхности полиэтилена при действии пламени газовой горелки. . . . .	3
2.	Э.К. Пийроя, А. Данкович. Низкотемпературное окисление полиэтилена низкой и высокой плотности. . . . .	19
3.	С.Ф. Паула, К.К. Кюннапя, Т.А. Хинно, С.Н. Баллог. Низкотемпературное окисление поверхности полиэтилена при травлении хромовой кислотой. .	27
4.	Э.К. Пийроя, С.Ф. Паула. О химических процессах, происходящих при травлении полиэтилена хромовой кислотой. . . . .	39
5.	Р.А. Ойдрам, А.В. Эббер. Обработка поверхности полиэтиленовой пленки коронным разрядом при низкой частоте тока. . . . .	53
6.	Э.К. Пийроя, Г.Ю. Раяло, И.Р. Кирьянен. Математическое моделирование процесса низкотемпературного окисления поверхности полиэтилена . . . .	65
7.	И.Р. Эйнборн. Исследование термического разложения полиэтилена. . . . .	73
8.	Л.В. Тийкма, Н.А. Гранат, С.А. Гранат. Синтетическая глазурь для полимерных материалов . . .	79







Цена 65 коп.