

УДК 541.64:66.092

ДЕСТРУКЦИЯ КАК МЕТОД МОДИФИКАЦИИ
ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ*Заиков Г. Е., Разумовский С. Д.*

Обзор

Рассмотрена гидролитическая и окислительная (озонная) деструкция полимерных изделий как методы поверхностной модификации для увеличения шероховатости пленок, снижения электризуемости волокон, повышения их прокрашиваемости, драпируемости. Показано, что такую модификацию полимерных изделий можно успешно провести, если известны кинетические закономерности процессов деструкции и закономерности транспорта агрессивной среды в полимерную матрицу.

Стабильность полимерных изделий к окислению и гидролизу является одним из важных факторов, характеризующих их погодостойкость [1]. Однако в последнее время окислительную и гидролитическую деструкции стали применять и для поверхностной модификации материалов с целью получения изделий с улучшенными эксплуатационными свойствами [2, 3]. В данном случае процесс деструкции необходимо остановить на нужной стадии с тем, чтобы не произошло заметного изменения комплекса положительных свойств полимерного изделия. Все это требует тщательного изучения кинетических и диффузионных закономерностей, имеющих место при деструкции, с целью изменения (улучшения) свойств поверхности изделий из полимеров без ухудшения их объемных свойств.

Во многих случаях именно поверхностные свойства таких изделий в значительной мере определяют их эксплуатационные свойства, поэтому все большее и большее внимание уделяется поверхностной модификации полимерных изделий, которая наряду с радиационной и химической прививкой может осуществляться и с помощью химической деструкции. Конечно, было бы лучше, если бы деструкционная модификация происходила именно на тех молекулах изделия, которые действительно находятся на поверхности, т. е. на глубину до 10–15 Å. Однако на самом деле реакция протекает не только на поверхности, но и в некотором приповерхностном слое, размер которого зависит от соотношения между скоростью диффузии агрессивного вещества (кислорода, озона, воды, растворов солей, оснований, кислот и т. д.) и скоростью разложения полимерных молекул под действием этого вещества. Рассмотрим теперь отдельно гидролитическую и окислительную деструкцию.

Гидролитическая деструкция

Гидролитической деструкции подвергаются полимеры, имеющие гетероатом в основной или в боковой цепи. Деструкция полимерных изделий в агрессивных жидкых средах протекает через следующие основные стадии: адсорбцию агрессивной среды на поверхности полимерного изделия; диффузию агрессивной среды в объем полимерного изделия; химическую

реакцию агрессивной среды с химически нестойкими связями полимера и десорбцию продуктов деструкции с поверхности полимерного изделия.

В общем случае зависимость скорости распада химически нестойких связей в полимере от концентрации агрессивной среды можно описать следующим уравнением:

$$w = \frac{dc_n}{dt} = k(c_n^0 - c_n)c_k c_p, \quad (1)$$

где c_n^0 — начальная концентрация химически нестойких связей в полимере, c_n — концентрация разорвавшихся связей, c_k — концентрация катализатора, а c_p — концентрация растворителя (например, H_2O) в полимере.

Если растворитель расходуется в процессе распада химически нестойких связей, то концентрацию его можно найти из уравнения

$$\frac{\partial c_p}{\partial t} = D_p \nabla^2 c_p - k(c_n^0 - c_n)c_k c_p, \quad (2)$$

где D_p — коэффициент диффузии растворителя, ∇^2 — оператор Лапласа. Задача определения скорости распада химически нестойких связей в полимере, таким образом, сводится к совместному решению уравнений (1) и (2). Нас интересует случай, когда скорость диффузии агрессивной среды значительно ниже скорости химической реакции, тогда процесс деструкции происходит в некотором тонком реакционном поверхностном слое или, как принято говорить, с поверхности полимерного изделия, т. е. во внешней диффузионно-кинетической области. Для этого случая скорость разрыва гидролитически нестойких связей

$$\frac{dc_n^s}{dt} = k(c_n^0 - c_n)^s c_k^s c_p^s, \quad (3)$$

где буквой S обозначены значения концентраций в поверхностном слое. Нетрудно показать [4], что

$$c_n^s = k_{\phi}^s c_k^v c_p^v,$$

где $k_{\phi}^s = k(c_n^0)^s$, а индекс V соответствует объемной концентрации. Рассмотрим, как будет меняться масса полимера в процессе деструкции в этом случае. Независимо от типа распада полимерных молекул можно записать выражение для массы образующихся мономеров

$$m = k_{\phi}^s c_k^v c_p^v t S, \quad (4)$$

где S — площадь поверхности полимерного изделия. Если полимерное изделие представляет собой пленку, то изменение массы полимера m_n будет описываться следующим уравнением [4]:

$$m_n = m_n^0 \left(1 - \frac{t}{\tau} \right) = m_n^0 \left(1 - \frac{k_{\phi}^s c_k^v c_p^v S t}{m_n^0} \right), \quad (5)$$

где τ — время полного разложения пленки, m_n — масса полимера до разложения.

При проведении деструкции во внешней диффузионно-кинетической области следует учитывать, что полимерные молекулы в поверхностных слоях обладают, как правило, свойствами, отличными от объемных свойств образца (молекулярная масса, степень кристалличности, ориентация и т. д.). В общем случае в микрообъемах полимера с различными структурами около химически нестойких связей может быть различная концентрация компонентов агрессивной среды (c_k , c_p), что приведет к различным скоростям химической деструкции. Все функциональные группы в полимере поэтому можно условно разделить на «доступные» и «недоступные», причем степень доступности для разных компонентов среды неодинакова.

Как экспериментально показано, для ПЭТФ [5, 6] распад пленки в щелочном растворе обладает следующими закономерностями: реакция имеет нулевой порядок по полимеру; молекулярная масса полимерной пленки не изменяется вплоть до окончания процесса; в ИК-спектрах многократного нарушенного полного внутреннего отражения отсутствуют полосы поглощения карбоксильных групп, образующихся при распаде сложноэфирной связи; значение эффективной константы скорости $k_{\text{эфф}}$, рассчитанное по формуле (5), изменяется в зависимости от изменения термодинамических параметров среды в соответствии с уравнением

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_{\text{и}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2 K_p - \frac{1}{b_0} + k_{\text{и}}' a_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_p' a_{\text{H}_2\text{O}}/b_0 + K_p' a_{\text{H}_2\text{O}}/b_0^2},$$

описывающим гидролиз низкомолекулярных соединений в водных растворах щелочей [2, 3, 5] ($a_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность воды, b_0 — основность раствора K_p и K_p' — константы равновесия процесса образования ионизованных форм $k_{\text{и}}$ и $k_{\text{и}}'$ — соответствующие константы скорости. Все эти факторы позволяют считать [2–6], что реакционный слой приближается к монослою. Микрофотографии волокон ПЭТФ [2], полученные с помощью растрового микроскопа подтверждают это предположение (рис. 1).

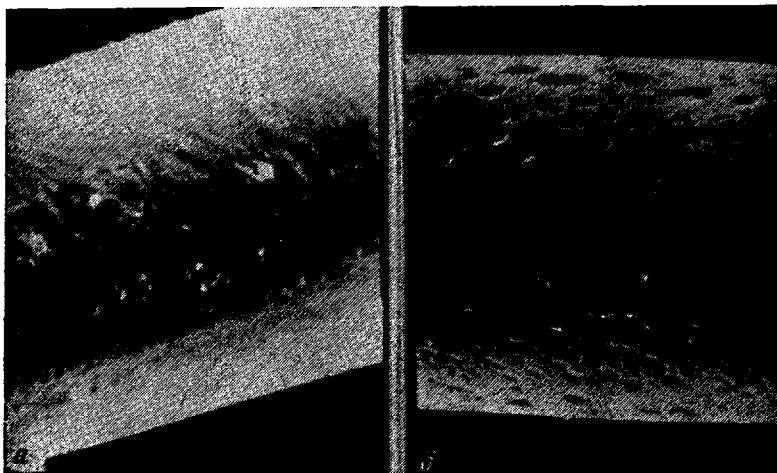


Рис. 1. Микрофотографии волокон ПЭТФ в процессе деструкции в 22%-ном растворе KOH при 88°:

a — до начала деструкции; *b* — через 5 мин после начала деструкции [2, 5]; $\times 3000$

Модификация полиэфиров водными растворами щелочей с целью получения шероховатой поверхности. В последнее время ведется интенсивная разработка технологии получения шероховатых пленок, которые можно использовать в качестве долговечного материала для карт, чертежей, копий, ЭВМ, видео- и звукозаписывающей аппаратуры и т. д. Сырьем для синтетической бумажной пульпы служат ПС, ПЭ, ПЭТФ, поликарбонат и некоторые другие полимеры. Существуют различные способы получения шероховатостей полимерных пленок. Так, например, их можно получать обработкой пленки коронным разрядом [7], ориентацией [8, 9] или химическим травлением пленки [10, 11], а также в результате нанесения лакового покрытия на ее поверхности [12]. Одним из перспективных методов является метод травления [13]. Для нахождения оптимальных режимов травления пленок необходимо знать механизм этого процесса, в первую очередь причины образования шероховатой поверхности и зависимость

величины шероховатости от времени, температуры, термодинамических параметров среды и от структуры полимера.

Полиэтилен терефталатные пленки. В случае травления толстой пленки ПЭТФ (рис. 2) в ходе процесса показатель шероховатости R_a (среднее арифметическое отклонение микронеровностей от базовой линии профиля) сначала проходит через максимум, а затем остается практически неизменным до полного разрушения пленки. При этом максимум шероховатости соответствует толщине стравленного слоя в 25–30 мкм. Максимальное значение шероховатости R_a^{\max} уменьшается при увеличении степени кристалличности (рис. 3) и не зависит от степени ориентации. Согласно одному из существующих в настоящее время объяс-

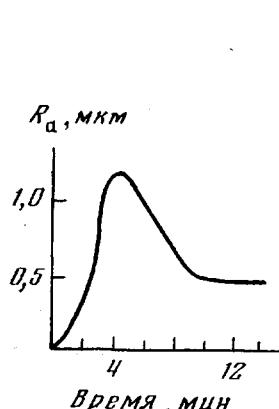


Рис. 2. Зависимость шероховатости от времени травления пленки ПЭТФ [5]. Толщина пленки 550 ± 20 мкм; степень кристаллизации 40%; концентрация раствора KOH 4,9%; 108°

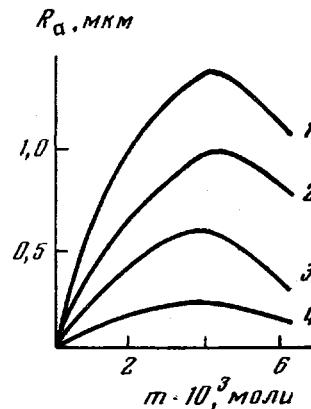


Рис. 3. Зависимость шероховатости от массы удаленного слоя из пленок ПЭТФ при степени кристалличности 5 (1), 30 (2), 40 (3) и 50 (4) [6]

нений, шероховатости на поверхности при травлении образуются при преимущественном вытравливании аморфной части, где растворимость воды, щелочей, солей относительно велика, а «оголившиеся» кристаллы образуют неровность. По-видимому, такой механизм травления может осуществляться, но в случае ПЭТФ он не наблюдается, так как степень шероховатости аморфных пленок превышает степень шероховатости кристаллических пленок. Кроме того, оказалось, что при травлении растворами щелочей пленок ПЭТФ, полученных в различных условиях, но имеющих близкие степени кристалличности, получаются различные значения R_a [3]. В данном случае возникновение шероховатостей скорее всего обусловлено вскрытием микродефектов в процессе травления, которые образуются при получении полимерной пленки из расплава [14]. Согласно современным представлениям, поверхностные слои пленок имеют более рыхлую структуру, меньшую плотность и большое количество дефектов [2, 3]. С увеличением степени кристалличности уменьшается общая доля аморфной фазы и происходит «заливание» дефектов в ней. Все это приводит к получению менее шероховатых поверхностей при травлении пленок высокой степени кристалличности. Наибольшее число микродефектов находится при этом на глубине 25–30 мкм, что и обуславливает максимальную шероховатость при стравливании именно этого слоя.

Величина шероховатости определяется только толщиной стравленного слоя и не зависит ни от температуры, ни от концентрации щелочи [2, 3, 5, 6]. Поэтому-то на тонких пленках ПЭТФ (5–20 мкм) не удается получить достаточно шероховатую поверхность, так как они, очевидно, не со-

держат большого количества микродефектов. При рекомендации экономически целесообразных и оптимальных технологических режимов необходимо учитывать влияние на скорость травления концентрации щелочи и температуры. Согласно кинетическим данным, изменение массы пленки [2] можно записать в виде

$$m = m_0 (1 - k_{\text{eff}} t S),$$

где m_0 — масса исходной пленки, S — поверхность пленки. Исходя из известного механизма деструкции ПЭТФ [2–6] получим выражение для эффективной константы скорости

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_{\text{a}}'' a_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_p b_0}$$

Так как $k_{\text{a}}'' = A e^{-E/RT}$, то

$$k_{\text{eff}} = \frac{A e^{-E/RT} a_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_p / b_0},$$

следовательно

$$m = m_0 \left(1 - \frac{A e^{-E/RT} a_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_p / b_0} t S \right)$$

На участке до максимума шероховатости кривых травления пленок

$$\Delta m = \alpha R_a,$$

где α — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы материала.

Таким образом,

$$R_a = \frac{A e^{-E/RT} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\alpha (1 + K_p / b_0)} t S$$

Это уравнение показывает зависимость шероховатости от температуры, времени и термодинамических параметров среды. Подставив значения параметров A , E и K_p для ПЭТФ [2–6], получим

$$R_a = \frac{6,4 \cdot 10^6 \exp(-16500/RT) a_{\text{H}_2\text{O}}}{\alpha (1 + 4 \cdot 10^2 / b_0)} t S$$

Наиболее оптимальными технологическими параметрами получения шероховатости на пленках ПЭТФ являются следующие: степень кристалличности $> 10\%$, концентрация КОН 46–49%, температура 105–110° [5, 6]. Графическая иллюстрация выбора оптимального режима для получения максимальной шероховатости приведена на рис. 4.

Поликарбонатные пленки. При травлении поликарбонатных (ПК) пленок щелочными растворами, как и в случае ПЭТФ, на их поверхности образуется шероховатый рельеф [15, 16]. Источником возникновения шероховатости являются микрогетерогенности субмикроскопических размеров в структуре ПК. При этом пленки ПК, полученные методом полива из раствора (ПКП) и экструзией (ПКЭ) существенно различаются. ПКП-пленки имеют более рыхлую структуру [16] и обнаруживают после травления более развитый микрорельеф, чем пленки, полученные экструзией.

Для того чтобы изменить размер микродефектов, была сделана попытка [15] перед травлением обработать пленки агентом, вызывающим набуха-

ние (водными растворами ацетона) [17]. Скорее всего [15] имеет место следующий механизм воздействия водных растворов ацетона на структуру пленок ПК. Вначале происходит интенсивное набухание (т. е. разрыхление структуры), что увеличивает сегментальную подвижность макромолекул и, следовательно, создает условия для их последующего упорядочения в еще аморфном состоянии. Последующее уменьшение веса образца связано с частичным вытеснением агента набухания (при этом еще отсутствует кристаллизация, что свидетельствует о докристаллическом упорядочении полимерных цепей в структуре аморфного ПК). Далее начинается кристаллизация.

Скорость разрыхления структуры ПК при набухании и скорость упорядочения упаковки цепей зависит от состава пластификатора (в данном случае от соотношения компонентов в смеси ацетон — вода). В чистом ацетоне все три последовательные стадии проходят очень быстро. При добавлении воды скорость этих процессов замедляются, а каждая из стадий становится отделенной от других большим временным интервалом.

Согласно современным представлениям [18], структура аморфных полимеров гетерогенна (в смысле наличия в них флуктуаций плотности).

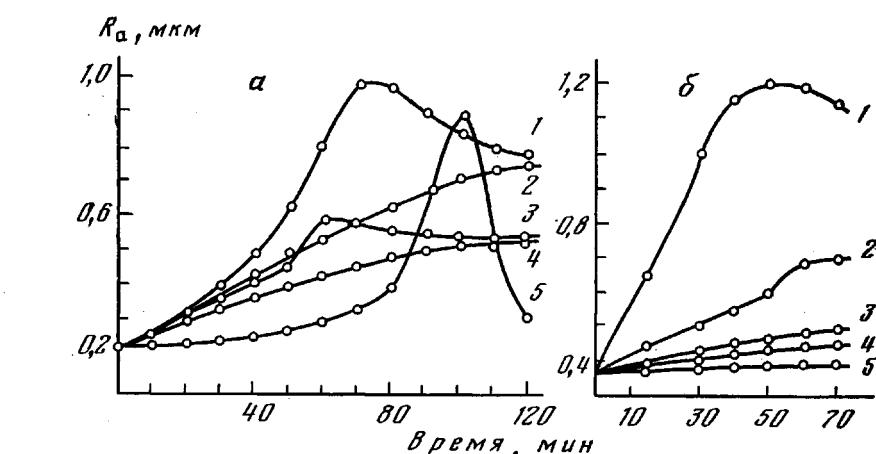


Рис. 4. Графический выбор оптимального режима получения шероховатости на пленке ПЭТФ [2, 6] при 108°

Можно полагать [15], что эта гетерогенность в результате обработки пленок ПК пластифицирующими добавками усиливается; за счет предкристаллизационного улучшения упаковки полимерных цепей размеры областей пониженной плотности возрастают. Именно поэтому можно ожидать наиболее развитого микрорельефа поверхности при травлении для пленок, набухавших в наибольшей мере. Так это и реализуется на практике. Из рис. 5 видно, что при прочих равных условиях большую величину шероховатости удается получить при травлении пленок, предварительно обработанных пластифицирующим раствором. Весьма удобным тестом для

определения оптимальной длительности обработки пленки растворами может служить получение временных зависимостей относительного удлинения при разрыве: момент появления максимума на этих кривых соответствует моменту максимального набухания пленки [15]; максимальное же набухание пленки обеспечивает получение максимальной величины шероховатости после их травления. В ряде случаев задачи практики требуют получения достаточно большой шероховатости на ориентированных полимерных пленках. Метод химического травления поверхности является в настоящее время одним из наиболее пригодных для создания шероховатости и сохранения положительных качеств изделия, в том числе и ориентированной структуры [19, 20]. Исходя из представлений о механизме образования шероховатости на пленках ПК [15], а также о структурных изменениях в полимере при вытягивании [21, 22] можно полагать [20], что поскольку с ростом ориентации дефекты молекулярного и надмолекулярного порядка в объеме полимера «залечиваются» и уменьшаются их эффективный размер и количество, возможности реализации этих микронеоднородностей полимера в углублении рельефа после травления ориентированных пленок снижаются. Для получения нужной шероховатости пленок необходимо направленное воздействие, способствующее развитию неоднородностей в структуре полимера, одним из которых является процесс переориентации ориентированных пленок [20]. На ПКЭ-пленках, имеющих исходную анизотропию, были исследованы закономерности образования и изменения шероховатости при травлении пленок, ориентированных до различных значений коэффициентов вытягивания пленки K в поперечном направлении [23]. Как показано на рис. 6, на поверхности модифицированных таким образом пленок можно при определенных условиях создать шероховатый рельеф с $R_a=0,5-1,0 \text{ мкм}$. Оптимальная по величине шероховатость получена здесь при $K=2,0$. Разрыхление и увеличение дефектности структуры при $K=2,0$ можно связать с интенсивной переориентацией в структуре полимера [24]. Критическая величина K , при которой будет происходить интенсивная переориентация, в различных пленках должна зависеть от исходной структуры и анизотропии пленки [20]. При дальнейшем вытягивании пленки до значений K , заметно больших критических, снова происходит уплотнение структуры полимера и «залечивание» дефектов, что и ведет к понижению уровня создаваемой шероховатости до величины, характерной для пленок, ориентированных вдоль направления первоначального растяжения в процессе экструзии.

Модификация поверхности волокна диацетата целлюлозы водными растворами щелочей с целью понижения электризуемости и загрязняемости. Недостатками синтетических, в том числе и полиэфирных, волокон являются их жесткость, большая электризуемость и загрязненность. Возникновение зарядов статического электричества создает технологические и эксплуатационные трудности. Так, например, заряды на поверхности полимера способствуют притяжению пыли и других посторонних примесей к готовым изделиям, а загрязняемость одежды, сделанной из электризующейся ткани, может в 300–500 раз превышать загрязняемость одежды из хлопчатобумажной ткани. Известны также отрицательные последствия влияния статического электричества на организм человека [25]. Нейтрализацию зарядов статического электричества пытаются осуществить как физическими, так и химическими методами [2, 3]. Введение в полимеры антистатиков уменьшает статическое электричество, однако антистатики, как правило, раздражают кожу и слизистую оболочку глаз и со временем вымываются из полимера при стирке.

На примере широко используемого в промышленности волокна диацетата целлюлозы (ДАЦ) было проведено подробное изучение одного из химических способов нейтрализации статического электричества [26, 27]. Трудность химической нейтрализации зарядов состоит в модифицировании волокна при сохранении комплекса его положительных свойств. Известно,

что основное количество зарядов сосредоточено на поверхности полимеров (хотя и существует некоторое их распределение по толщине). Поэтому главная задача заключается в том, чтобы модифицировать поверхностный слой, заменив его неэлектризующимся. Если в таком поверхностном слое ДАЦ-волокна путем гидролиза удалить ацетатные группы (замена гидрофобных сложноэфирных групп гидрофильными гидроксильными группами), то образуется слой регенерируемой целлюлозы, электризуемость которого на несколько порядков ниже. Для такой модификации пригодны водные растворы щелочей, которые не вызывают деструкцию гликозидных

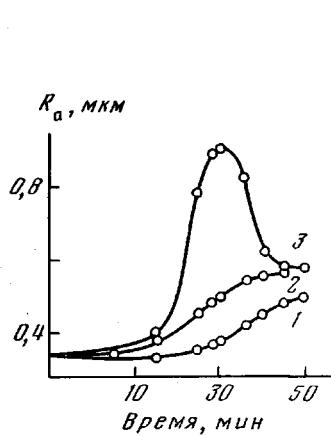


Рис. 6. Изменение шероховатости при травлении ПКЭ-плёнки, ориентированной поперек направления экструзии до степени вытяжки $K=1,5$ (1), 2,3 (2) и 2,0 (3) [20]

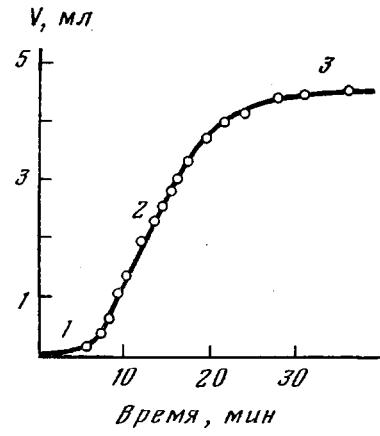


Рис. 7. Типичная кинетическая кривая изменения объема прибавленной щелочи в ходе процесса деструкции диацетатного волокна в 0,15%-ном растворе NaOH при 70° [27]; 1–3 – три области кинетического закона деструкции

связей в основной цепи полимера. На рис. 7 приведена типичная S-образная кривая гидролиза ДАЦ-волокна. Концентрация распавшихся эфирных связей в диацетате целлюлозы c_n может быть найдена из уравнения

$$\frac{dc_n}{dt} = k(c_n^0 - c_n)c_{\text{NaOH}},$$

где k – константа скорости реакции гидролиза эфирных связей, c_n^0 – начальная концентрация эфирных связей в полимере, c_{NaOH} – концентрация щелочи в полимере, которую находят по уравнению

$$\frac{dc_{\text{NaOH}}}{dt} = D_{\text{NaOH}} \nabla^2 c_{\text{NaOH}} - k(c_n^0 - c_n)c_{\text{NaOH}},$$

где D_{NaOH} – эффективный коэффициент диффузии щелочи в полимере. Эта система уравнений не имеет аналитического решения, но может быть решена с помощью ЭВМ. Решить эти уравнения также можно, если ввести различные допущения и предположения, упрощающие схему. Из конечного участка 3 кинетической кривой рис. 7 можно рассчитать эффективную константу скорости гидролиза эфирных связей k_{eff} , полагая, что на этом участке волокно полностью насытилось щелочью и реакция происходит в кинетической области.

Изменение значения k_{eff} в зависимости от температуры и концентрации щелочи описывается уравнением

$$k_{\text{eff}} = 10^{10} \cdot \exp(-18000/RT) c_{\text{NaOH}}$$

В целом задача сводится к нахождению условий, при которых скорость гидролиза была бы намного больше скорости диффузии, т. е. к нахождению

условий процесса деструкции в наиболее узкой реакционной зоне. Такие условия могут быть достигнуты двумя путями: 1) использованием концентрированных растворов сильных щелочей, т. е. увеличением скорости гидролиза при неизменной скорости диффузии $D_{\text{ОН}^-}$ (как видно из электронных микрофотографий поперечных срезов ДАЦ-волокна (рис. 8), толщина слоя регенирированной целлюлозы при степени превращения в ~3% составляет 0,5–0,6 мкм); 2) использование щелочи с большим объемом катионов, например $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NOH}$, т. е. уменьшением $D_{\text{ОН}^-}$ при сохранении практически неизменной скорости гидролиза). На рис. 9 представлена за-

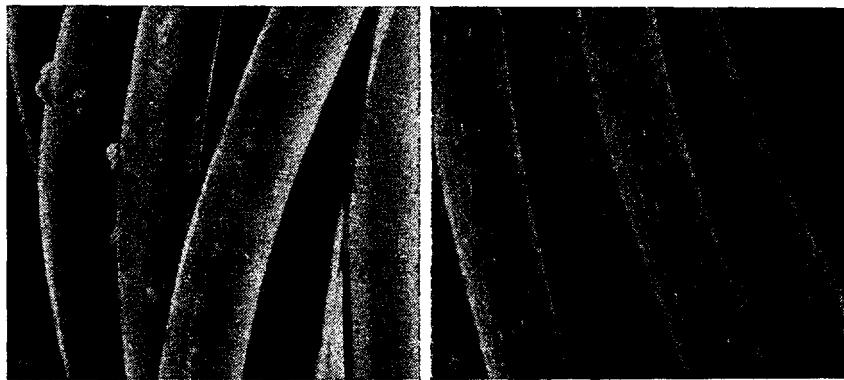


Рис. 8. Электронные микрофотографии поперечных срезов ДАЦ-волокна исходного (а) и после модификации (б) [5, 27]

висимость электрического сопротивления поверхности тканей ДАЦ от степени превращения ацетатных групп при действии щелочей с различным размером катионов.

В табл. 1 приведены данные, показывающие влияние степени превращения ацетатных групп на разрывные характеристики и электрические сопротивления ДАЦ-волокна. Из приведенных данных видно, что в ходе процесса деструкции значительно снижается электрическое сопротивление волокна при сравнительно небольшом ухудшении разрывных характеристик [29]. На основе установленных кинетических закономерностей можно выбрать оптимальный режим модификации ДАЦ-волокна при его гидролизе.

Таблица 1

Влияние степени превращения ацетатных групп в ДАЦ-волокне на разрывные характеристики и электрическое сопротивление диацетатной нити [29]

Степень превращения	Прочность на разрыв, Г		Удлинение, %		Электрическое сопротивление, $\delta \cdot 10^1$, ом
	основа	уток	основа	уток	
0	109,3	115,8	22,7	25,5	24
0,01	108,2	109,0	22,0	22,5	14
0,03	105,9	100,5	21,3	20,3	4
0,08	102,7	91,3	20,5	18,4	3

Исследование влияния щелочной обработки на свойства лавсанового волокна. Деструкция волокон ПЭГФ, как и пленок, протекает с поверхности [4, 28–31]. При деструкции молекул ПЭТФ в щелочи распад идет по закону случая [2, 3] с последующей одноактной деполимеризацией. Это значит, что на поверхности волокна всегда будет постоянная стацио-

нарная концентрация сложноэфирных связей c_n^0 , и потеря массы полимера будет пропорциональна количеству распавшихся сложноэфирных связей

$$-\frac{dm}{dt} = k_{\text{еф}}' S, \quad (6)$$

где $k' = k_{\text{еф}} c_n^0$, а S — поверхность волокна.

Для нити $S = 2\pi\bar{r}l$ и $m = \pi\bar{r}^2 l\rho$, где \bar{r} — средний радиус, l — длина нити; ρ — плотность ПЭТФ. Изменение среднего радиуса нити во времени мож-

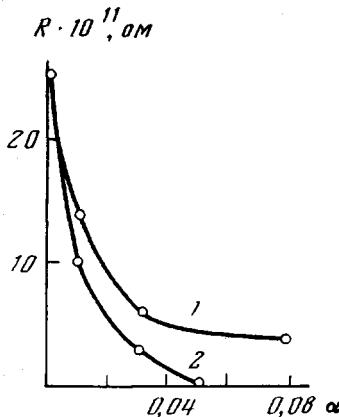


Рис. 9. Зависимость электрического сопротивления поверхности ацетатного волокна R от степени превращения α при гидролизе с NaOH (1) и с тетрабутиламмониевой гидроокисью (2) [28]

но найти из следующего уравнения:

$$\bar{r} = r_0 - \frac{2k_{\text{еф}}'}{\rho} t, \quad (7)$$

где \bar{r}_0 — исходный средний радиус нити.

Интегрируя уравнение (6) с учетом уравнения (7), получим

$$m = m_0 \left[1 - \frac{2k_{\text{еф}}' t}{\bar{r}_0 \rho} \left(1 - \frac{k_{\text{еф}}' t}{\bar{r}_0 \rho} \right) \right] \quad (8)$$

В этом уравнении $k_{\text{еф}}'/\bar{r}_0 \rho$ — обратная величина времени окончания процесса деструкции. Таким образом, для небольших степеней превращения уравнение (8) принимает более простой вид

$$m = m_0 \left(1 - \frac{2k_{\text{еф}}' t}{\bar{r}_0 \rho} \right) \quad (9)$$

Рассмотрим, как изменяется $k_{\text{еф}}$ по мере повышения концентрации щелочи в растворе. Согласно механизму гидролиза сложноэфирных связей, в ПЭТФ [2, 3] при малой степени ионизации

$$k_{\text{еф}} = \frac{k''}{K_p} b_0 a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (10)$$

Подставив значения ряда параметров [5, 29] в уравнение (10), получим зависимость эффективной константы скорости гидролиза эфирных связей от температуры и термодинамических параметров среды

$$k_{\text{еф}} = 1,6 \cdot 10^2 \exp(-16500/RT) b_0 a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (11)$$

При подстановке выражения (11) в уравнение (9), получим общую зависимость, описывающую изменение массы волокна ПЭТФ в зависимости от температуры, времени и термодинамических параметров среды

$$m = m_0 \left[1 - \frac{1,6 \cdot 10^2}{\rho \bar{r}_0} \exp(-16500/RT) b_0 a_{\text{H}_2\text{O}} t \right] \quad (12)$$

Таблица 2

Влияние обработки лавсановой ткани артикул 25418 1,6%-ным водным раствором NaOH на ее свойства [2, 9]

Образец	Разрывная нагрузка, кГ		Разрывное удлинение, %		Электрическое сопротивление $\delta \cdot 10^{12}$, ом	Индекс Кубелки — Мунка после		Потеря веса при обработке, %
	основа	уток	основа	уток		загрязнения	стирки	
Исходная ткань	52	34	28	33	5,5	1,00	0,06	0,0
Ткань, обработанная при								
100°	48	32	28	34	6,0	0,65	0,08	6,0
110°	46	28	25	30	5,2	0,59	0,05	14,4
120°	38	20	22	24	6,0	0,78	0,07	33,1
130°	19	9	17	15	5,0	—	—	61,4

Приложение. Опыты проводили в аппаратах для крашения под давлением. Время опыта 60 мин [29].

При щелочной обработке ПЭТФ электрическое сопротивление волокон не изменяется [2, 5, 29], поскольку в результате гидролиза на поверхности волокон мы имеем все тот же ПЭТФ (табл. 2). Разрывная нагрузка и разрывное удлинение в ходе щелочной обработки волокна снижаются (табл. 2), однако обработка щелочью значительно уменьшает сухую загрязняемость ткани (индекс Кубелки — Мунка уменьшается с 1,00 до 0,6). Следует отметить [29], что щелочная обработка приводит к значительному улучшению драпируемости ткани. Используя данные кинетических исследований, можно найти оптимальные условия щелочной обработки лавсановой ткани [2, 5, 29]. В связи с тем что деструкция проходит в поверхностном слое, удельная разрывная прочность σ изменяться не будет

$$\sigma = P / \pi \bar{r}^2, \quad (13)$$

где P — разрывная нагрузка.

Объединив уравнения (7), (11) и (13), получим выражение, описывающее изменение P в зависимости от времени, температуры и термодинамических параметров растворов различных щелочей

$$P = \rho_0 \left[\bar{r}_0 - \frac{1,6 \cdot 10^2}{\rho} \cdot \exp(-16500/RT) b_0 a_{H_2O} t \right]^2$$

Окислительная деструкция

Наряду с гидролитической деструкцией для модификации полимеров широкое применение получили методы окислительной деструкции [32, 33].

Гомогенное окисление ПЭ, растворенного в толуоле, в присутствии катализатора (ацетата кобальта) [34] и в некатализированном режиме [35] описано в качестве метода введения полярных групп в ПЭ для повышения его адгезионной способности. Имеются данные по обработке ПЭ на смесительных вальцах при 160–200° на воздухе [36]. В результате такой обработки образуется карбоксилсодержащий ПЭ с содержанием кислорода 0,1–0,5 вес. %, который используется для отделки текстильных материалов благодаря способности образовывать стойкие эмульсии [37].

Описаны процессы окислительной деструкции полипропилена [38, 39]. При глубокой окислительной деструкции атактического [40] и изотактического [41] полипропилена получаются воскоподобные продукты. Поскольку цепные реакции окисления макромолекул кислородом протекают относительно медленно, для интенсификации процессов в технике

используют обработку полимерных материалов частицами высокой энергии [42, 43], пламенем [44, 45], электрическим разрядом [44, 46, 47], атомами кислорода [48], озоном [49]. Облучение частицами высокой энергии в присутствии кислорода сопровождается деструкцией полимерной цепи, в отсутствие кислорода преобладают процессы спивания [50, 51]. При облучении целлюлозы и ее производных в инертной атмосфере идет интенсивная деструкция [51, 52], и при дозе в ~ 100 Мрад образуются полностью растворимые в воде продукты. Метод облучения производных целлюлозы применяется для получения привитых сополимеров целлюлозы и ее эфиров [53, 54].

На рис. 10 представлена схема пламенной обработки поверхности полимерной пленки. Для получения воспроизводимых результатов необходимо

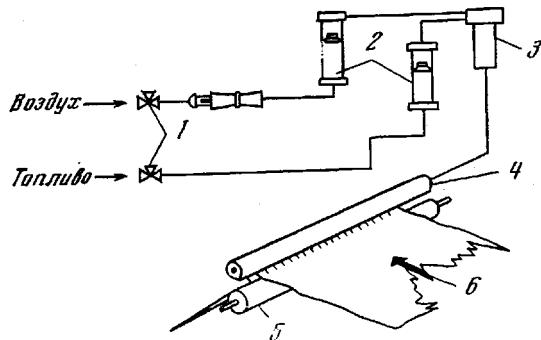
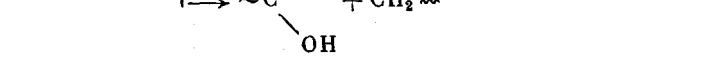
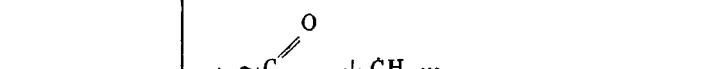
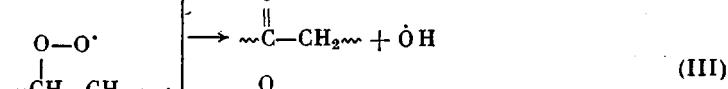
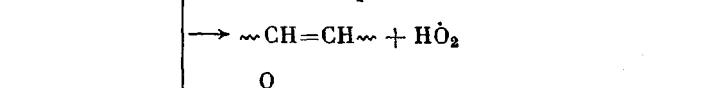
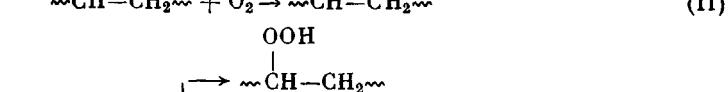
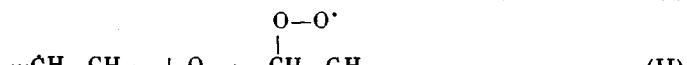
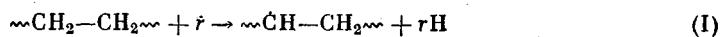
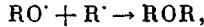
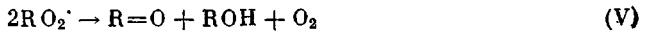
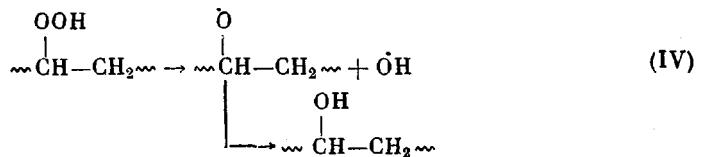


Рис. 10. Схема установки для пламенной обработки полимерных материалов:

1 — регулировочные вентили, 2 — ротаметры, 3 — смеситель, 4 — горелка, 5 — поддерживающий валок, 6 — обрабатываемый материал

димо поддерживать постоянную скорость движения пленки (обычно 30–80 м/мин) и постоянный состав смеси воздух – горючее. Обычно рекомендуют использовать природный газ или пропан. Воздух берется в большом избытке для создания окисляющей среды (25:1–32:1). При действии пламени и горячих газов на поверхность полимера в приповерхностном слое протекают реакции цепного окисления, которые в первом приближении можно представить схемой [55]





которая дает представление об основных путях образования полярных функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных и карбонильных), обусловливающих изменение свойств поверхности. Наблюдается сложная зависимость между интенсивностью обработки и изменением свойств поверхности, которая имеет экстремальный характер. В качестве примера на рис. 11 приведены результаты испытаний адгезии чернил к поверхности ПЭ, обработанного пламенем пропана при различной дозировке его (подача воздуха постоянна) [56]. Адгезия возрастает от 1

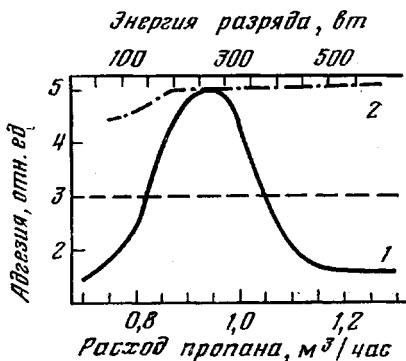


Рис. 11. Адгезия чернил к поверхности ПЭ, обработанного пламенем (1) и электрическим разрядом (2)

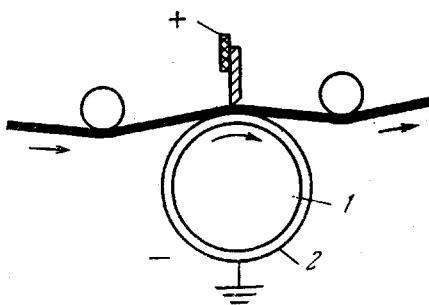


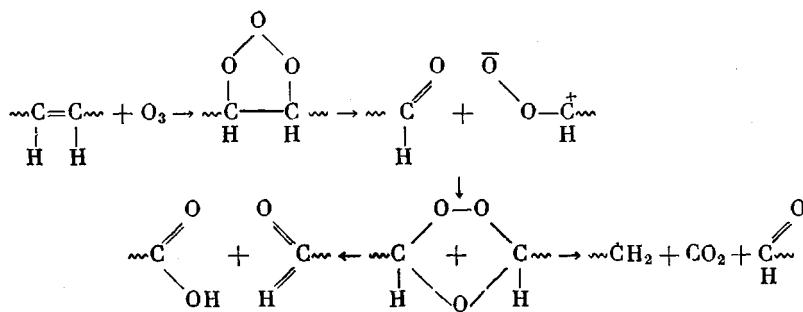
Рис. 12. Схема установки для обработки поверхности в барьере разряда: 1 — заземленный вал, 2 — диэлектрический барьер

(очень плохая) до 5 отн. ед (хорошая), величина 3 отн. ед соответствует допустимому уровню.

Аналогичные результаты удается получить, пропуская пленку полимера между двумя металлическими электродами, к которым подводится переменный ток напряжением 8–20 кв. Схема установки для обработки в электрическом разряде приведена на рис. 12. Пленка полимера или волокна протягивается через зону барьера разряда, где подвергается комплексному действию заряженных частиц, атомов кислорода, озона, окислов азота [57, 58]. В связи с тем что температура обработки обычно не сильно отличается от комнатной, цепные процессы протекают в незначительной степени и функциональные группы, которые накапливаются в ходе обработки, образуются главным образом за счет изомеризации и распада перекисных радикалов (реакция (III)). Динамика изменения свойств при обработке электрическим разрядом характеризуется более широким плато в области максимума (рис. 11, кривая 2), по сравнению с пламенной обработкой, что является важным технологическим преимуществом. Так, например, значительное окисление поверхности ПЭ — одного из наиболее химически инертных пластиков — достигается обработкой горячей поверхности концентрированной перекисью водорода, 8%-ным олеумом, 9,5%-ной хлорсульфоновой, фторсульфоновой, хромовой или азотной кислотами, раствором бихромата калия в серной кислоте, кислым водным раствором перманганата калия [50]. Несмотря на боль-

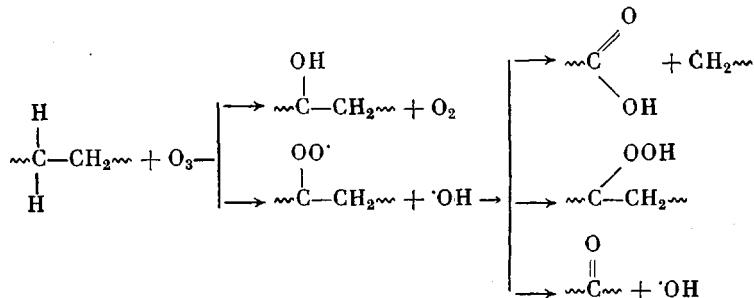
шое разнообразие химических реакций, протекающих при действии упомянутых окислителей на поверхность полимерного материала, конечные результаты чаще всего имеют сходный характер. Можно предполагать, что все воздействия на полимер сводятся к образованию в нем перекисных радикалов, дальнейшие превращения которых зависят от природы полимера, температуры обработки и в меньшей степени от природы взятого окислителя.

В приповерхностном слое молекулы частично деструктируются и происходит накопление кислородсодержащих функциональных групп [59–63]. Особенно легко озон реагирует с двойными связями, образуя озониды, кислоты и альдегиды [64]



Разложение озонидов до кислот и альдегидов идет в основном по ионному механизму и сопровождается деструкцией, однако попутно образуются небольшие количества свободных радикалов, которые могут инициировать полимеризационные процессы. Благодаря этому предварительно озонированные резины легко модифицировать прививкой [65, 66].

При действии озона на C–H-связи образуются спирты, кетоны, кислоты, перекиси [60, 61, 64]



Содержание функциональных групп обычно составляет ~2 эквивалента в расчете на израсходованный озон, их концентрация в приповерхностном слое растет пропорционально времени обработки, индукционных эффектов не наблюдается, соотношение функциональных групп постоянно в начальном периоде (рис. 13). По мере увеличения превращения более реакционноспособные перекисные гидроксильные и карбонильные группы вступают в реакцию с озоном, окисляясь до карбоксильных групп.

Промежуточное образование перекисных радикалов в системе было зафиксировано в прямых экспериментах по их ЭПР-спектрам [64, 67].

Повышение адгезии пластиков. Полиолефины и многие другие пластики характеризуются неудовлетворительной адгезией к металлам, бумаге и другим поверхностям [68, 69]. Помимо других причин это обусловлено отсутствием в цепях макромолекул функциональных групп, способных к образованию водородных связей, комплексов с переносом заряда или просто с относительно большим электростатическим взаимодействием. Эти взаимодействия влияют на свободную поверхностную энергию, энер-

гию когезии, поверхностное натяжение и другие родственные величины. По данным работ [70, 71] легко можно установить в каком направлении введение тех или иных функциональных групп изменит свойства материала.

Результаты измерения адгезии краски к активированной поверхности ПЭ были сопоставлены с поверхностным натяжением γ^0 [72]. Из данных рис. 14 следует, что при γ^0 ниже $\sim 2,8 \text{ н/м}^2$ адгезия незначительна, при небольшом увеличении γ^0 она быстро растет, достигая максимальных значений при $\gamma^0 \sim 3-3,1 \text{ н/м}^2$. Повысить сродство поверхности к другим

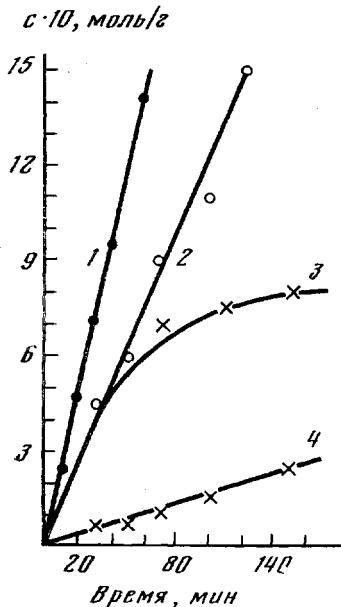


Рис. 13

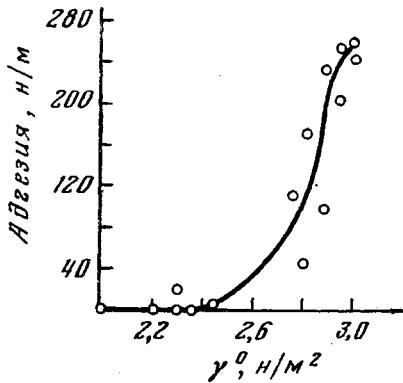


Рис. 14

Рис. 13. Кинетика накопления функциональных групп при действии озона на полистирол:
1 — расход озона, 2 — количество кетонов, 3 — перекисей, 4 — кислот; $[O_3]=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 20°; с — концентрация функциональных групп

Рис. 14. Влияние поверхностного натяжения полистирила γ^0 на адгезию типографской краски

Рис. 15. Зависимость сопротивления расслаиванию системы ИЭ — сталь от продолжительности контактирования при 150 (I), 170 (II), 200 (III), 250 (IV) и 300° (V); характер разрушения адгезионный (1), смешанный (2) и когезионный (3)

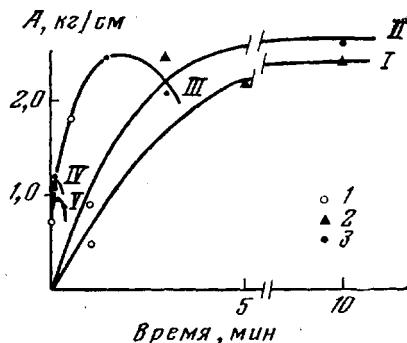


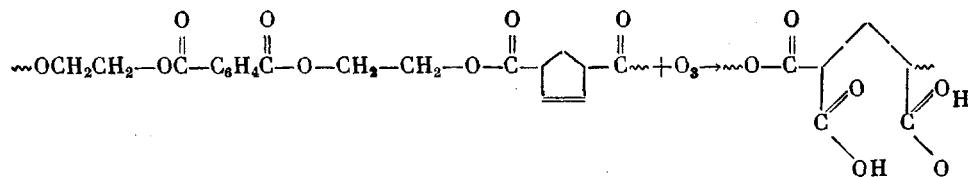
Рис. 15

материалам можно введением полярных звеньев в макромолекулу сополимеризацией этилена с винилацетатом [73, 74], акрилонитрилом [75] или метилметакрилатом [76].

Наряду с модификацией полимеров при синтезе широкое распространение получили описанные выше процессы окислительной модификации [77]. Так, при нанесении антикоррозионных покрытий на металлы методом пламенного напыления одновременно происходит деструктивная модификация поверхности гранул, в результате сродство полимера к поверхности возрастает. Наблюдается увеличение концентрации полярных

функциональных групп в зоне контакта и увеличение количества прочно связанных с металлом макромолекул [78]. На рис. 15 приведена в качестве примера зависимость сопротивления расслаиванию на поверхности соединения ПЭ со сталью от времени выдержки при разных температурах [78]. Появившиеся в ходе термоокисления контактного слоя полярные группы могут участвовать в образовании адгезионных связей неоднократно, скорость достижения максимального значения сил сродства при этом увеличивается.

Нанесение декоративного рисунка, маркировка и художественная отделка kleенок, упаковки, тары из ПЭ или лавсана связаны с большими трудностями вследствие плохой смачиваемости пленок и слабого сцепления пигмента с основой [79]. Широкое использование электроразрядной обработки в значительной мере разрешило эту проблему (рис. 11). В тех случаях, когда обработка разрядом не дает желаемого результата, используют различные обходные пути. В частности, в случае лавсановых пленок были получены хорошие результаты при введении в исходные макромолекулы ПЭТФ-фрагментов непредельных циклических дикарбоновых кислот с их последующим разрушением озоном [80]



Это позволило сформировать на поверхности лавсана заданное число полярных групп, снизить электризуемость.

Упомянутые выше способы получения функциональных групп используют в методе «активных точек» для формирования реакционноспособных центров привитой сополимеризации [81]. Обработка поверхности горячим воздухом [82] или озоном [83, 84] может быть применена для прививки различных виниловых мономеров к полиамидам, полиолефинам, крахмалу и другим веществам.

Модификация поверхности путем ее окислительного травления. Широкое распространение получили процессы травления при металлизации пластмасс [85, 86]. Объем производства изделий из металлизированных пластиков быстро увеличивается. Активацию поверхности перед вакуумным напылением декоративного слоя металла обычно проводят с помощью пламени или электрического разряда [87, 88], в то же время как перед электрохимическим нанесением металла на поверхность полимера ее обычно обрабатывают растворами солей хрома в серной кислоте или другими реагентами [88, 89].

При изготовлении емкостей для длительного хранения воды из посеребренного ПЭ для повышения водостойкости соединения напыленного слоя серебра с полимером также рекомендуется активировать поверхность ПЭ хромовой смесью [90].

Травление поверхности углеродных волокон азотной кислотой позволяет повысить прочность карбопластиков и значительно улучшить другие физико-механические показатели [91].

Травление в практике научного исследования нашло широкое применение при исследовании дефектов в кристаллах. Обнаружение дефектов в кристаллах основано на более легкой проницаемости и на большей растворимости реагента в менее упорядоченных зонах закристаллизованного материала и как следствие наибольшей скорости разрушения аморфных зон [92]. Травление целлюлозы, полиэфиров, и полиамидов хорошо проходит под действием кислот и щелочей. Для карбоцепных полимеров были разработаны методы, основанные на окислительной деструкции. В част-

ности, были подобраны оптимальные условия травления ПЭ дымящей азотной кислотой [93]. Получаемые при этом из хорошо закристаллизованного ПЭ дикарбоновые кислоты относительно однородны и имеют одинаковую длину цепи [94].

При низких температурах наиболее сильно изменяется молекулярная масса, в то время как изменение веса, плотности и степени кристалличности невелики. Все это указывает на то, что после разрушения цепи фрагменты далее не изменяются. Уменьшение длины цепи оставшегося кристаллического олигомера часто полностью прекращается через определенное время.

Другим реагентом для травления является озон [93]. Это более мягкий разрушающий агент по сравнению с дымящей азотной кислотой и его можно использовать при комнатной температуре, когда даже плохие кристаллиты относительно устойчивы. Продуктами реакции являются главным образом дикарбоновые кислоты, которые легко удалить экстракцией. Результаты определения молекулярной массы деструктированных полимеров свидетельствовали о разрыве складок и образовании олигомеров, соответствующих одинарной и двойной ширине кристаллита [95]. Длина получающихся олигомеров при травлении постоянно уменьшалась, отражая изменение границы между доступными и недоступными слоями кристаллитов.

Был предложен ряд специфических реагентов для деструкционного травления ПЭТФ, например метиламин [96]. Для травления полиоксиметилена использовали нагревание при повышенном давлении [97].

В электронно-микроскопических исследованиях часто используют травление газовым разрядом при давлениях 10^{-3} – 10^{-4} torr [98]. Атомы и ионы кислорода, образующиеся в разряде, разрушают и удаляют поверхностные слои материала. Скорости разрушения зависят от степени упорядоченности [99]. Найлон-6,6 и ПЭТФ дают после травления характерные картины ламеллярной структуры [100]. Метод травления в газовом разряде обычно более информативен, чем методы, основанные на экстракции растворителями [101, 102].

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
6 II 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. N. N. Emanuel, J. Polymer Sci., C 51, 69, 1975.
2. А. Ф. Алкенис, Г. Е. Заиков, В. П. Карливан, Химическая стойкость полиэфиров, «Зинатне», 1978.
3. Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах, «Химия», 1978, стр. 288.
4. Ю. В. Мусеев, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Успехи химии, 45, 510, 1976.
5. Т. Е. Рудакова, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1975.
6. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мусеев, В. И. Астряна, Л. Л. Разумова, С. В. Власов, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A17, 1791, 1975.
7. F. J. Köhler, L. M. Krause, Kunststoffe, 61, 731, 1971.
8. Пат. США 3088173, 1961.
9. Пат. США 3142582, 1961.
10. Пат. США 3426754, 1966.
11. Ю. Б. Зимин, Г. В. Сагалаев, С. В. Власов, В. В. Сурженко, Н. Г. Марков, В. И. Астряна, А. В. Марков, Пласт. массы, 1977, № 4, 60.
12. К. К. Kimoto, Японск. пат. 20595, 1971.
13. Англ. пат. 843850, 1958.
14. M. Shen, M. Bever, J. Mater. Sci., 7, 742, 1972.
15. В. И. Астряна, Л. Л. Разумова, О. В. Шаталова, С. В. Власов, Г. В. Сагалаев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A20, 342, 1978.
16. В. И. Астряна, С. В. Власов, Г. В. Сагалаев, Р. Г. Гумен, В. А. Сокольский, Л. И. Озерова, Ю. К. Овчинников, Пласт. массы, 1977, № 4, 50.
17. А. А. Хохлов, Н. Н. Павлов, В. А. Садэ, Пласт. массы, 1976, № 10, 26.
18. E. W. Fisher, J. N. Wendorff, M. Dettenmayer, G. Lieser, J. Voight-Martin, J. Macromol. Sci., B12, 41, 1976.

19. В. И. Астрина, С. В. Власов, Г. В. Сагалаев, Ю. В. Моисеев, Р. Г. Гумен, Пласт. массы, 1977, № 5, 18.
20. В. И. Астрина, С. В. Власов, Л. Л. Разумова, О. В. Шаталова, Р. Г. Гумен, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., Е21, 505, 1979.
21. П. В. Козлов, В кн. Полимерные пленочные материалы, «Химия», 1976, стр. 19.
22. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973, стр. 154.
23. С. В. Власов, Кандидатская диссертация, Москва, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1966.
24. А. Н. Неверов, Б. Б. Перов, Ю. В. Жердев, Высокомолек. соед., А11, 1059, 1969.
25. Б. И. Сажин, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1970.
26. Т. Е. Рудакова, С. С. Кулёва, Ю. В. Моисеев, В. В. Пляшкевичус, Г. Е. Заиков, Труды Лит. НИИТП, Каунас, 3, 265, 1974.
27. В. В. Пляшкевичус, Г. Е. Заиков, Т. Е. Рудакова, С. С. Кулёва, Ю. В. Моисеев, Труды Лит. НИИТП, Каунас, 3, 165, 1974.
28. Ю. В. Моисеев, Докторская диссертация, Москва, МГУ, 1977.
29. В. В. Пляшкевичус, Докторская диссертация, Каунас, Политехнический институт, 1976.
30. Г. Е. Заиков, Успехи химии, 44, 1805, 1975.
31. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А17, 2122, 1975.
32. Сб. Химические реакции полимеров, т. 2, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967.
33. А. Г. Сирота, Модификация структуры и свойств полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 173.
34. К. Hara, T. Imoto, Kolloid-Z und Z. für Polymere, 229, 4, 1969.
35. Ю. Л. Москович, А. Г. Позамантир, С. Д. Разумовский, Б. Г. Фрейдин, В. К. Цисковский, И. М. Шалун, Авт. свид. 191112, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 7, 39.
36. D. Whittaker, Англ. пат. 581279, 1946.
37. Полиэтилен и другие полиолефины, под ред. В. П. Козлова и Н. А. Платэ, «Мир», 1964, стр. 302.
38. З. Маясек, Д. Беллуш, Полипропилен, под ред. В. И. Полиновского и И. К. Ярцева, «Химия», 1967.
39. T. Rikyu, M. Nobuhiko, Японск. пат. 46-24414, 1975, РЖХим, 1977, 1C378П.
40. J. E. Guillet, Пат. США 2828296, 1958; РЖХим, 1960, 94715П.
41. W. Thompson, G. Leeder, Пат. США 2911384, 1959; РЖХим, 1961, 13П139.
42. В. К. Князев, Н. А. Сидоров, Применение облученного полиэтилена в радиоэлектронике, «Энергия», 1972, стр. 36.
43. В. И. Спицын, П. И. Зубов, В. А. Кабанов, З. Н. Грозинская, Высокомолек. соед., 8, 604, 1966.
44. K. Rossma, J. Polymer Sci., 19, 141, 1956.
45. W. H. Kreidl, F. Hartmann, Plastics Technol., 1, 31, 1955.
46. Ю. М. Подгорный, М. А. Шульман, П. А. Аузанс, Пласт. массы, 1979, № 1, 56.
47. S. Bloyer, Mod. Plast., 32, 105, 1955.
48. Э. И. Евко, Ж. физ. химии, 42, 3140, 1968.
49. А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А13, 803, 1971.
50. В. К. Князев, Н. А. Сидоров, Облученный полиэтилен в технике, «Химия», 1974, стр. 374.
51. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, В сб. Прогресс полимерной химии, под ред. В. В. Коршака, «Наука», 1969, стр. 178.
52. А. Шапиро, Химия и технология полимеров, 1958, № 2, 3.
53. J. C. Arthur, F. A. Blouin, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2813, 1964.
54. У. Азизов, Х. У. Усманов, М. И. Сабыков, Высокомолек. соед., 7, 49, 1965.
55. Н. М. Эмануэль, Высокомолек. соед., А21, 2624, 1979.
56. Sh. Leeds, Tappi, 44, 244, 1961.
57. М. А. Багиров, С. А. Абасов, Ч. Г. Агаев, Т. Ф. Аббасов, У. А. Кабулов, Пласт. массы, 1972, № 4, 52.
58. М. А. Багиров, С. А. Абасов, Т. Ф. Аббасов, Высокомолек. соед., Е11, 833, 1973.
59. С. Д. Разумовский, О. Н. Карпухин, А. А. Кефели, Т. В. Похолок, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А13, 782, 1971.
60. S. D. Razumovsky, A. A. Kefeli, G. E. Zaikov, Europ. Polymer J., 7, 275, 1971.
61. С. Д. Разумовский, А. А. Кефели, Б. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А14, 137, 1972.
62. А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А18, 609, 1976.
63. И. С. Гапонова, В. А. Голуб, Г. Е. Заиков, А. А. Кефели, Г. Б. Парийский, С. Д. Разумовский, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., А20, 2038, 1978.
64. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, «Наука», 1974.
65. Б. А. Догадкин, И. И. Тугов, И. А. Тугорский, В. С. Альтзицер, А. С. Крохина, В. А. Шершнев, Высокомолек. соед., 3, 729, 1961.
66. В. Е. Гуль, В. С. Альтзицер, Б. А. Догадкин, И. А. Тугорский, В. А. Шершнев, И. И. Тугов, Я. Н. Каплунов, Авт. свид., 13804, 1961; Бюлл. изобретений, 1962, № 16.

67. И. С. Гапонова, В. М. Гольдберг, Г. Е. Заиков, А. А. Кефели, Г. Б. Парицкий, С. Д. Разумовский, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., Б20, 699, 1978.
68. В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, Адгезия полимеров к металлам, «Наука и техника», 1971, стр. 285.
69. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
70. G. I. Van Amerongen, Elastomers and Plastomers, 1950, Amsterdam, p. 17.
71. G. Kraus, In: Adhesion and Adhesives, 1954, London, p. 45.
72. A. J. Allan, J. Polymer Sci., 38, 297, 1959.
73. N. Okui, T. Kawai, Makromolek. Chem., 154, 161, 1972.
74. Ф. И. Дунгров, Р. А. Тетерян, В. Х. Крендель, Пласт. массы, 1972, № 1, 19.
75. Л. Н. Андреев, Б. А. Кренцель, А. Д. Литманович, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1507.
76. Р. Александер, Х. Анспон, Ф. Браун, Б. Клампирт, Р. Хьюз, Химия и технология полимеров, 1967, № 4, 70.
77. Полимерные пленочные материалы, под ред. В. Е. Гуля, «Химия», 1976.
78. Ф. Векнер, Л. К. Ренце, М. М. Калнинь, Сб. Модификация полимерных материалов, т. 3, «Зинатне», 1972, стр. 33.
79. Л. А. Хожевец, Л. А. Катишонок, Ю. А. Михельсон, Сб. Модификация полимерных материалов, т. 2, Изд-во Рижского политехнического ин-та, 1969, стр. 116.
80. А. И. Воложин, Л. И. Воробьев, Э. Т. Крутъко, С. Д. Разумовский, С. П. Гуклов, П. Н. Зернов, В. А. Левданский, Авт. свид. 563809, 1977; Бюлл. изобретений, 1978, № 16, 41.
81. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1965, стр. 141.
82. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 2, 957, 1960.
83. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., 1, 114, 1959.
84. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 1, 1573, 1959.
85. С. И. Гецас, Декоративная обработка изделий из пластмасс, «Химия», 1978.
86. М. Шалкаускас, А. Вашкялис, Химическая металлизация пластмасс, «Химия», 1977.
87. Т. А. Рудик, А. А. Трофимова, Д. И. Шарафутдинова, Н. В. Сибирякова, Пласт. массы, 1979, № 1, 58.
88. Э. К. Пийроя, А. Х. Виикна, А. Гранат, Л. В. Тиикма, А. В. Эббер, Пласт. массы, 1979, № 3, 24.
89. Н. Ф. Мелащенко, А. П. Овдиенко, Пласт. массы, 1979, № 3, 40.
90. Е. Е. Чарыева, А. В. Корюкин, А. М. Виноградова, А. Я. Королев, Пласт. массы, 1979, № 9, 60.
91. Пласт. массы, 1979, № 2, 22.
92. O. A. Battista, M. M. Cruz, C. F. Ferraro, In: Surface and Colloid Chemistry, v. 3, ed. by E. Mattijevic, J. Wiley, N. Y. 1971.
93. R. P. Palmer, A. J. Cobold, Makromolek. Chem., 74, 174, 1964.
94. A. Keller, Y. Udagawa, J. Polymer Sci., 8, A-2, 19, 1970; 9, A-2, 1973, 1971.
95. D. J. Priest, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1977, 1971.
96. G. Farrow, D. A. S. Ravens, J. M. Ward, Polymer, 3, 17, 1962.
97. B. Wunderlich, R. Bopp, Makromolek. Chem., 147, 79, 1971.
98. J. J. Dietl, Kunstoffe, 59, 792, 1969.
99. B. J. Spit, Polymer, 4, 109, 1963.
100. V. F. Holland, F. R. Anderson, J. Appl. Phys., 31, 1516, 1960.
101. J. S. Mackie, A. Rudin, J. Polymer Sci., 49, 407, 1961.
102. Ли Ли-Шен, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 1102, 1961.

DEGRADATION AS A METHOD OF MODIFICATION OF POLYMERIC WARES

Zaikov G. Ye., Razumovskii S. D.

Summary

The hydrolytic and oxidative (ozonic) degradation of polymeric wares as a method of the surface modification for enhancing of films roughness, lowering of fibers elastization, increasing of their dyeing, draping is discussed. The possibility of the successful modification of polymeric wares is shown at known kinetic regularities of degradation processes and known rate (and mechanism) of transport of aggressive medium into polymer matrix.