

УДК 541.64:661.3

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ
НА ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ**

***Т. Е. Рудакова, Ю. В. Моисеев, В. И. Астрина,
Л. Л. Разумова, С. В. Власов, Г. Е. Заиков***

Изучена кинетика процесса травления пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в водных растворах гидроокиси калия и получено уравнение, описывающее накопление продуктов деструкции в ходе процесса. Предложен механизм образования шероховатой поверхности на пленках ПЭТФ.

Изделия из полимеров, в частности полиэтилентерефталата (ПЭТФ), имеют гладкую поверхность. Однако для целого ряда практических целей (крашение, склеивание, металлизирование, получение материалов для чертежно-графических работ и т. д.) необходимо получение шероховатой поверхности на изделиях из ПЭТФ.

Одним из методов создания шероховатого рельефа является химическое травление, которое позволяет получить желаемый эффект, не нарушая свойств и целостности изделия.

Для понимания механизма образования шероховатой поверхности необходимо выяснить макрокинетику процесса травления и влияние времени, температуры, концентрации щелочи и структуры полимера на получение шероховатой поверхности.

Для исследования использовали пленки ПЭТФ толщиной 180–500 $\mu\text{м}$ разной степени кристалличности и ориентации. Кристаллизацию пленок ПЭТФ проводили при 130° в течение различного времени в атмосфере азота. Ориентацию пленок ПЭТФ осуществляли вытягиванием образцов со скоростью 5 мм/мин при 85° . Степень кристалличности определяли по плотности, методом экспресс-титрования [1] и рентгенодифракционным методом [2]; разделение рефлексов на аморфную и кристаллическую долю проводили по методу Германса – Вайдингера [3]. Среднюю шероховатость поверхности определяли согласно ГОСТ 27892-59 по параметру R_a (среднее арифметическое отклонение микронеровностей от средней линии профиля) на приборе профилограф-профилометр «Калибр ВЭИ-2И». Ошибка при измерении R_a составляет $\pm 0,05 \mu\text{м}$.

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) получали в изготовленных в ИХФ АН СССР кюветах, имеющих германиевую призму с восьмикратным отражением луча. Кинетические исследования проводили в стеклянной ячейке, помещенной в водный или масляный термостат. Температуру реакционной смеси поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Во всех опытах использовали раствор щелочи объемом 10 мл при площади пленки ПЭТФ $4 \times 1 \text{ см}^2$. Перед началом эксперимента реакционную смесь нагревали до определенной температуры, после чего в раствор щелочи опускали пленку ПЭТФ. Согласно расчетам пленку ПЭТФ нагревали до температуры раствора менее, чем за 1 сек. Через определенные промежутки времени пленку быстро вынимали из ячейки, помещали в двухкратный объем дистиллированной воды для полного растворения продукта реакции – терефталевой кислоты (ТФК), находящейся на поверхности пленки. Растворы ТФК в щелочи и в воде смешивали и охлаждали до комнатной температуры. Массу ТФК определяли спектрофотометрическим методом [4]. Водные растворы щелочи определенной концентрации получали разбавлением насыщенного раствора, приготовленного из KOH марки х.ч.

Макрокинетика процесса травления. На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления ТФК в процессе травления пленки ПЭТФ толщиной $500 \pm 20 \text{ мкм}$ и степени кристалличности 40 %. В 22 %-ном растворе KOH реакция имеет нулевой порядок по ТФК вплоть до степени превращения 0,7–0,8, в 49 %-ном растворе KOH имеется отклонение от линейной зависимости при степени превращения $\sim 0,3$. Выше этой степени превращения образуется заметный слой ТФК на поверхности пленки (из-за плохой растворимости ТФК в конц. KOH), скорость процесса травления начинает лимитироваться проникновением ионов гидроксила через отрицательно заряженный слой ТФК. Все эксперименты проводили до степени превращения $< 0,15$, т. е. в условиях, когда не происходило заметного образования слоя ТФК на поверхности пленок. Отсутствие изменения молекулярного веса пленок ПЭТФ толщиной 5 мкм [4], неизменность спектров НПВО в ИК-области* в ходе процесса травления и нулевой порядок по ТФК свидетельствуют о протекании процесса травления в тонком поверхностном слое, размеры которого, видимо, не превышают нескольких монослоев.

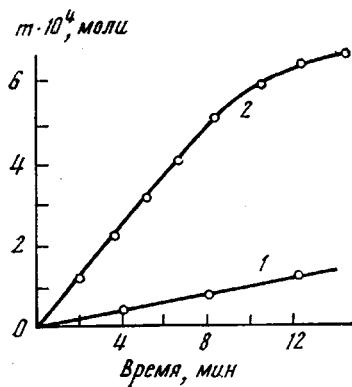


Рис. 1. Кинетические зависимости накопления ТФК в процессе травления пленки ПЭТФ при 108° в 22 (1) и 49 %-ном растворах KOH (2)

тактирующей с раствором щелочи, тогда средняя поверхность пленки при времени t равна

$$S_t = \frac{S_0}{\bar{r}} \sqrt{(R_{a_t})^2 + \bar{r}^2}, \quad (1)$$

где S_0 — начальная поверхность пленки, \bar{r} — средний радиус основания выступов на профилограмме. Анализ экспериментальных данных показал, что максимально изменившаяся величина S_t составляет не более $\sim 1,1 S_0$. Эффективную константу скорости процесса травления рассчитывали по уравнению [5]

$$k_{\text{эфф}} = \frac{dm}{dt S_t}, \quad (2)$$

где m — количество выделившейся ТФК к моменту времени t . В работе [4] было показано, что гидролиз (травление) сложноэфирных связей в поверхностном слое ПЭТФ происходит по механизму, согласно которому ион гидроксила равновесно присоединяется по карбонильной группе эфирной связи, при этом ионизованная форма эфирной связи обладает большей реакционной способностью, чем неионизованная. Лимитирующая стадия представляет собой акт взаимодействия ионизированной формы эфирной связи с молекулой воды. Согласно этому механизму

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_{\text{ист}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_p/b_0}, \quad (3)$$

где $k_{\text{ист}}$ — истинная константа скорости гидролиза, K_p — константа равновесия процесса присоединения иона гидросида к эфирной связи, b_0 — ще-

* Нами не была обнаружена полоса при 3290 см^{-1} , соответствующая OH^- валентным колебаниям в карбоксильной группе. Качество спектров в ходе процесса травления ухудшалось из-за образования шероховатой поверхности пленок.

лочность, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность воды в растворах щелочей. При условии, что степень ионизации мала, уравнение (3) можно привести к виду

$$k_{\text{еф}} = \frac{k_{\text{ист}}}{K_p} b_0 a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

Значения эффективных констант скоростей, полученные из экспериментальных данных, приведены в табл. 1. Температурные зависимости полученных констант удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса.

Рис. 2. Профилограмма пленки ПЭТФ (степень кристалличности 40%), проплавленной в 49%-ном КОН при 119° в течение 2 мин. Вертикальное увеличение профилограммы 4000, горизонтальное 200

Рис. 3. Микрофотография поверхности пленки ПЭТФ. Условия см. рис. 2 ($\times 450$)



Рис. 2

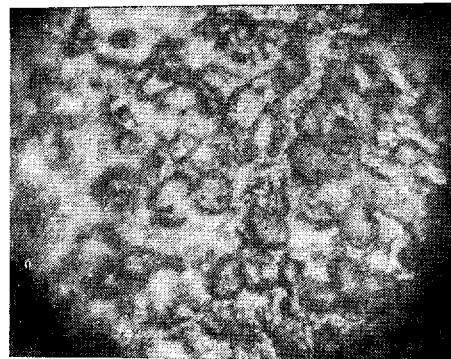


Рис. 3

ниуса. Эффективные энергии активации и термодинамические параметры процесса для пленок разной степени кристалличности приведены в табл. 2.

Как видно из рисунка 4, а, имеет место линейная зависимость $\lg \frac{k_{\text{еф}} 25^\circ}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$ от B_0 в координатах уравнения (4). В концентрированных растворах КОН ($>46\%$) экспериментальные значения $\lg \frac{k_{\text{еф}} 25^\circ}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$ лежат ниже, чем это следует из уравнения (4). Можно предположить, что отклонение от линейной зависимости связано с заметной ионизацией сложноэфирных связей. Тогда экспериментальные данные должны описываться уравнением (3) (рис. 4, б).

Объединяя уравнения (2) и (3), получаем общее уравнение, описывающее накопление ТФК в ходе процесса травления в зависимости от времени, температуры и термодинамических параметров среды b_0 и $a_{\text{H}_2\text{O}}$

$$m = \frac{2A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) a_{\text{H}_2\text{O}} S_t t}{1 + K_p/b_0}, \quad (5)$$

где A — предэкспоненциальный множитель.

Из табл. 2 видно, что степень кристалличности практически не влияет на кинетические параметры процесса травления. Это, видимо, связано с тем, что для процессов, происходящих в мономолекулярном поверхностном слое, доступность и реакционная способность сложноэфирных связей одинакова в аморфных и кристаллических областях. Ориентация также не влияет на кинетические параметры процесса травления.

Рассмотрим, как влияют различные факторы на получение пшероватой поверхности. Как видно из рис. 5, значение R_a в ходе процесса травления пленки ПЭТФ толщиной $500 \pm 20 \text{ мкм}$ и степени кристалличности 40% при 108° в 49%-ном КОН спачала увеличивается, проходит через

максимум, а затем падает и остается практически неизменным до полного превращения пленки. Рассчитано, что максимум шероховатости соответствует толщине стравленного слоя 25–30 мкм. Анализ экспериментальных данных позволил установить два эффекта: 1) для всех пленок при различных условиях R_a проходит через максимум от времени, соответствующий

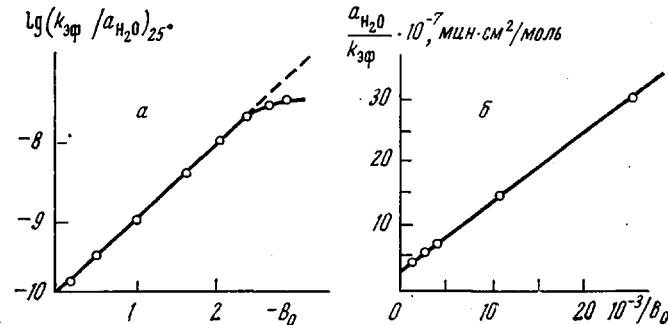


Рис. 4. Зависимость $\lg \frac{k_{\text{зф}} 25^\circ}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$ от $-B_0$ (а) и $\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{зф}}}$ от $1/b_0$

(б) для процесса травления пленок ПЭТФ в KOH

«стравленному» слою толщиной 25–30 мкм; 2) максимальное R_a уменьшается при увеличении степени кристалличности (рис. 6) и практически не зависит от ориентации.

В настоящее время нет убедительного объяснения причин и механизма образования шероховатой поверхности. Одно из объяснений возникновения шероховатости заключается в том, что происходит преимуществен-

Таблица 1
Значения эффективных констант скорости процесса травления пленок ПЭТФ
в KOH различной концентрации при различных температурах

[KOH], вес. %	T, °C	$k_{\text{зф}} \cdot 10^4$, моль/мин·см ²	[KOH], вес. %	T, °C	$k_{\text{зф}} \cdot 10^4$, моль/мин·см ²	[KOH], вес. %	T, °C	$k_{\text{зф}} \cdot 10^4$, моль/мин·см ²
8,20	66	0,45	33,6	48	0,85	49,0	50	$0,1 \cdot 10^4$
	78	1,0		58	1,8		80	$1,2 \cdot 10^4$
	88	1,7		66	2,8		100	$4,0 \cdot 10^4$
	93	3,1		78	7,6		108	$6,5 \cdot 10^4$
14,3	66	0,95	39,0	27	0,39	53,0	119	$1,2 \cdot 10^4$
	78	2,3		37	1,4		50	$0,6 \cdot 10^4$
	88	4,2		48	2,2		80	$6,0 \cdot 10^4$
	93	6,2		100	$4,0 \cdot 10^4$		100	$3,0 \cdot 10^4$
22,0	58	0,95	46,3	108	$6,0 \cdot 10^4$	108	108	$5,6 \cdot 10^4$
	66	2,0		119	$9,1 \cdot 10^4$		119	$1,0 \cdot 10^5$
	78	3,9						
	88	7,8						

ное вытравливание аморфной фазы, а «оголившиеся» кристаллиты образуют неровности. Однако против этого объяснения свидетельствует тот факт, что шероховатость аморфных пленок больше, чем кристаллических. Кроме того, рентгенодифракционные исследования травленых пленок показали, что в полимере не наблюдается развития кристаллической структуры. Можно предположить, что возникновение шероховатости обусловливается вскрытием микродефектов при травлении, которые образуются при получении полимеров из расплава и были замечены рядом исследователей [5, 6].

Согласно современным представлениям, поверхностные слои пленок имеют большее количество микродефектов, чем глубинные слои. С увеличением степени кристалличности уменьшается дефектность образца. Это

Рис. 5. Зависимость шероховатости R_a от времени травления пленки ПЭТФ в 49%-ном КОН

Рис. 6. Зависимость R_a от количества выделившейся ТФК для пленок ПЭТФ со степенью кристалличности 0 (1), 30 (2), 40 (3) и 58% (4), проправленных в 49%-ном КОН при 108°

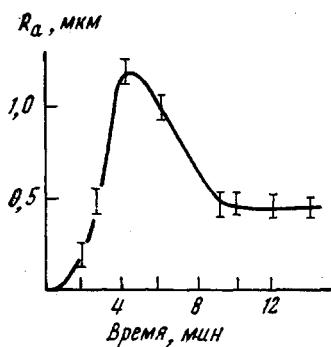


Рис. 5

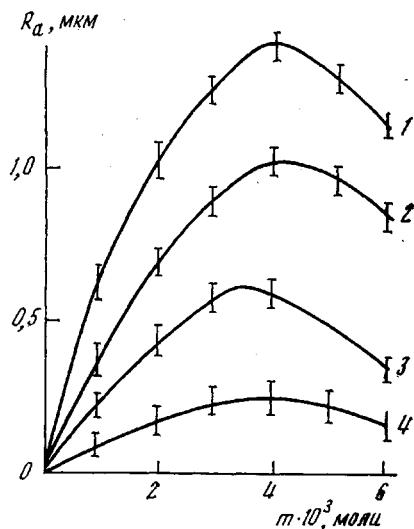


Рис. 6

приводит к уменьшению шероховатости при травлении пленок высокой степени кристалличности. Очевидно, судя по нашим экспериментальным данным, наибольшее число микродефектов находится на глубине 25–30 мкм, что и обуславливает максимальную шероховатость при стравливании слоя именно этой толщины. Шероховатость определяется только тол-

Таблица 2
Значение эффективных энергий активации и термодинамических параметров процесса деструкции ПЭТФ пленок в водных растворах КОН

[КОН], вес. %	$-\lg k_{\text{эфф}} \text{ } 25^\circ$	$-B_0 *$	$-\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$-\lg \frac{k_{\text{эфф}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{эфф}}} \cdot 10^{-2}$	$\frac{1}{B_0} \cdot 10^3$	$E_{\text{эфф}} \pm 0.5,$ ккал/моль
8,2	9,94	0,12	0,02	9,92	831	758	18,0
14,3	9,59	0,48	0,05	9,54	347	331	18,0
22,0	9,29	0,94	0,10	9,19	155	115	18,0
33,6	8,74	1,64	0,25	8,49	31	23,0	18,0
39,0	8,54	2,02	0,36	8,18	15	10	18,0
46,3	8,41	2,53	0,61	7,80	6,30	31	16,5
49,0	8,52	2,75	0,78	7,74	5,30	2,0	16,5
53,0	8,61	2,98	1,00	7,61	4,00	1,0	16,5

* $B_0 = \lg b_0$.

щиной стравленного слоя, причем концентрация щелочи и температура играют второстепенную роль и оказывают влияние только на скорость получения шероховатой поверхности.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
2 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Хорошая, Пласт. массы, 1961, № 10, 60.
2. Л. Л. Разумова, Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мусеев, Л. А. Мельников, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A17, 861, 1975.
3. P. H. Hormans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 98, 50, 1961.
4. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мусеев, А. Е. Чалых, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A14, 449, 1972.
5. M. Shen, M. B. Bever, J. Mater. Sci., 7, 741, 1972.
6. Н. П. Мальцева, В. В. Стрюков, Э. Г. Розанцев, Докл. АН СССР, 203, 1313, 1972.