

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

## СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 2

1978

УДК 541.64 : 539.2

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ В СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИКАРБОНАТНЫХ ПЛЕНКАХ

*Астрина В. И., Разумова Л. Л., Шаталова О. В.,  
Власов С. В., Сагалаев Г. В., Заиков Г. Е.*

Проведено исследование изменений некоторых характеристик поликарбоната (ПК) при обработке, применяемой для создания шероховатости рельефа. Найдено, что при воздействии водных растворов ацетона на аморфный ПК происходит последовательно разрыхление структуры аморфного ПК, а затем появление областей упорядоченности, приводящее со временем к частичной кристаллизации. Структура ПК, обеспечивающая наиболее развитый микрорельеф после травления, образуется задолго до кристаллизации в аморфном ПК с наиболее разрыхленной действием водных растворов ацетона укладкой цепей. Вода в водно-ацетоновых смесях действует как агент, понижающий подвижность цепей, и в оптимальных соотношениях полезна, когда обеспечивает щостатичное набухание ПК и желательную задержку образования областей упорядоченности. Установлен оптимальный режим предварительной обработки пленок ПК для придания им способности к образованию нужной шероховатости.

В последнее время все большее внимание уделяется вопросу создания шероховатого рельефа на поверхности полимерных пленок. Одним из методов создания шероховатости является химическое травление [1]. Ранее было показано [2], что при травлении растворами гидроокиси калия на поверхности поликарбонатных (ПК) пленок образуется шероховатый рельеф. Источником возникновения шероховатости являются микрогетерогенности субмикроскопических размеров в структуре ПК. При этом пленки ПК, полученные методом полива из раствора\* и экструзией на охлаждающий барабан, существенно различаются. Поливные пленки, которые по данным ртутной порометрии имеют более рыхлую структуру [2], обнаруживают после травления значительно более развитый микрорельеф, чем пленки, полученные экструзией ПК. При травлении поливных пленок ПК величина шероховатости может достигать 1,5–2,0 мкм. Ни при каких режимах травления (в широком интервале температур и концентраций KOH) на поверхности экструзионных пленок ПК не удается создать шероховатость  $>0,3$ –0,5 мкм. Ввиду большей технологичности экструзионных пленок ПК, особенно важно уметь регулировать их шероховатость.

Для того чтобы изменить размер микрообъемов, реализующихся после травления в углубления рельефа, было решено с учетом литературных данных [3] перед травлением обрабатывать пленки ПК агентом, вызывающим набухание, а именно, водными растворами ацетона различных концентраций (из хороших агентов набухания ацетон наиболее удобен в работе [3]).

Исследование проведено на поливных и экструзионных пленках ПК толщиной 40–60 мкм. Травление проводили по методике, описанной в работе [4]. Измерение шероховатости поверхности и анализ профилограмм выполнены согласно ГОСТ 2789-59.

\* Пленки ПК для исследования любезно предоставил Р. Г. Гумен.

Физико-механические испытания пленок проведены в соответствии с ГОСТ 14236-69: Предварительную (перед травлением) обработку пленок ПК проводили водными растворами ацетона с концентрацией 25, 50, 80 и 100%. В этих растворах пленки выдерживали от 5 мин. до 72 час. при комнатной температуре, после чего определяли (взвешиванием на аналитических весах) изменение веса набухшего образца по сравнению с исходным. Для выяснения действия водных растворов ацетона на структуру пленок ПК проведено рентгенодифракционное исследование. Получены большеглавые рентгенограммы на  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучении на плоскую кассету. При некоторой длительности действия растворов ацетона в пленках ПК происходит частичная кристаллизация. При визуальной оценке рентгенограмм показателем увеличения кристалличности, улучшения качества упаковки цепей ПК является увеличение интенсивности рефлекса  $\sim 5,2 \text{ \AA}$  кристаллической фазы ПК по сравнению с интенсивностью рефлекса  $\sim 4,8 \text{ \AA}$  его аморфной части. Формальная количественная оценка повышения степени кристалличности ПК проведена на основе промера величины  $b$  — полуширины двойного рефлекса  $4,8+5,2 \text{ \AA}$  на микрофотографиях (рис. 1). Величина  $1/b$  отражает увеличение кристалличности пленок ПК.

В первый период контакта пленок ПК с растворами ацетона происходит интенсивное увеличение веса образцов (рис. 2), причем скорость набухания выше для более высоких концентраций ацетона, затем скорость набухания уменьшается. В 80-и и в 100%-ном растворах ацетона после достижения некоторых максимальных значений прироста веса образцов  $\Delta m/m_0$  происходит резкое уменьшение их веса. Из изученных нами водных растворов ацетона наибольшая абсолютная величина набухания пленок ПК наблюдается для 80%-ных растворов ацетона; поэтому исследование структуры, свойств и образования шероховатых поверхностей на пленках проводили в основном для растворов этой концентрации.

Как следует из сравнения кривых 1 рис. 2 и рис. 3, наибольшие значения относительного удлинения  $\varepsilon$  совпадают по времени с максимальной степенью набухания пленок. Уменьшение и выход на постоянный уровень значений  $\varepsilon$  отражает, по-видимому, предварительное упорядочение макромолекул, ведущее впоследствии к кристаллизации ПК. Данные рентгенодифракционного исследования ПК в процессе набухания указывают, что кристаллизация образцов происходит существенно позже — в 80%-ном растворе ацетона за 2–4 часа \*. Изменение прочности образцов (рис. 4) подтверждает предположение о том, что в пленках ПК существенные изменения их структуры происходят синхронно с набуханием, задолго до превращения аморфного ПК в кристаллический.

Некоторые отличия в поведении поливных и экструзионных аморфных пленок ПК при набухании и кристаллизации, так же как и различный характер изменения их физико-механических показателей, обусловлены, по-видимому, особенностями их первоначальной структуры в связи с предысторией исходных образцов, включающей стадии синтеза и переработки.

На основании данных рис. 1–4 можно предположить следующий механизм воздействия водных растворов ацетона на структуру пленок ПК: вначале происходит интенсивное набухание (рис. 2), т. е. разрыхление структуры ПК, что увеличивает сегментальную подвижность макромолекул (рис. 3) и, следовательно, создаются условия для их последующего упорядочения в еще аморфном ПК (рис. 1). Последующее уменьшение веса образцов (при обработке 80–100%-ными водными растворами ацетона) связано с частичным вытеснением агента набухания, при этом по данным рентгенографии (рис. 1) отсутствует кристаллизация, что свидетельствует о докристаллизационном упорядочении укладки полимерных цепей в структуре аморфного ПК; кристаллизация начинается позже.

Скорость разрыхления структуры ПК при набухании и скорость упорядочения, упаковки цепей ПК зависят, как видно из рис. 2, от содержания в смесях воды: в чистом ацетоне разрыхление происходит очень

\* Некоторые единичные участки экструзионной пленки ПК показали заметно большую скорость кристаллизации. На рис. 1 эти точки не представлены как нетипичные.

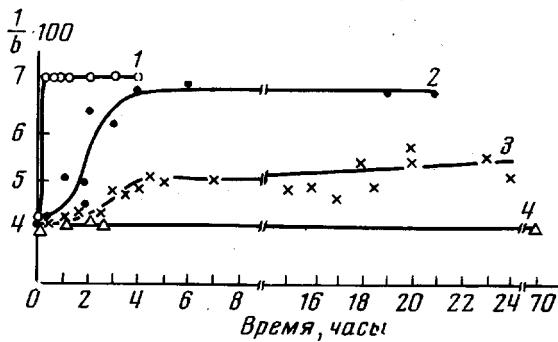


Рис. 1. Данные рентгенодифракционного изучения кристаллизации пленок ПК в ацетоне (1), в 80%-ном (2, 3) и 50%-ном растворе ацетона в воде (4). Пленки получены методом полива из раствора (1, 3) и экструзии (2, 4)

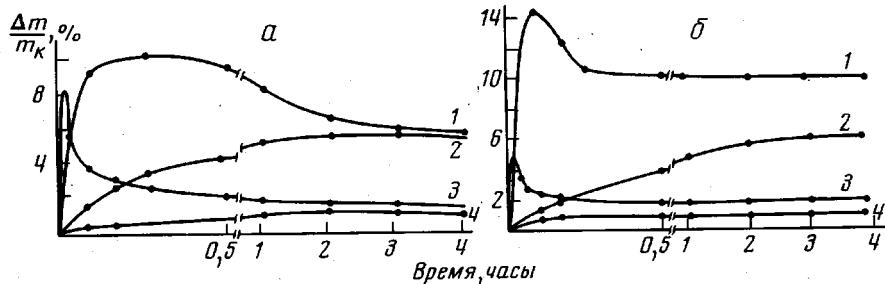


Рис. 2. Кинетические зависимости набухания пленок ПК в растворах ацетона в воде с концентрацией 80 (1), 50 (2), 100 (3) и 25% (4); *а* – пленка ПК получена поливом, *б* – экструзией

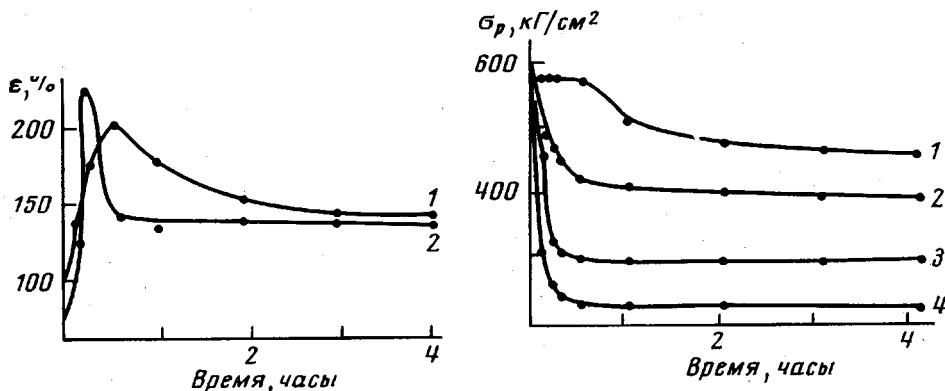


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Изменение относительного удлинения при разрыве после набухания в 80%-ном растворе ацетона в воде поливной (1) и экструзионной пленок ПК (2)

Рис. 4. Изменение прочности поливной (1, 3) и экструзионной пленок ПК (2, 4) после набухания в ацетоне (3, 4) и 80%-ном растворе ацетона в воде (1, 2)

быстро и практически сразу начинается понижение степени набухания, связанное с упорядочением укладки цепей в аморфном ПК; очень скоро (за несколько минут) развивается и кристаллизация ПК (рис. 1, кричая 1). В 50%-ном растворе ацетона не наблюдается уменьшения набухания, связанного с появлением областей упорядочения в аморфном ПК; в этом случае кристаллизация не наблюдается даже после 70 час. выдержки пленок в растворе ацетона. Из рис. 1, 3 и 4 видно, что регулировать

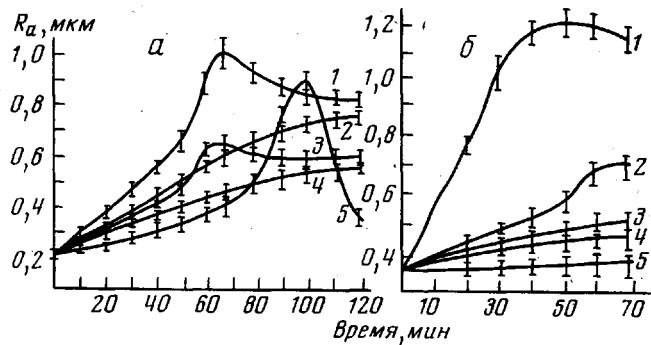


Рис. 5. Изменение шероховатости при травлении 50%-ным раствором КОН при 50° поливной (а) и экструзионной (б) пленок ПК, обработанных 80%-ным раствором ацетона

Время обработки пленок раствором ацетона, мин.: а: 1 — 30, 2 — 15, 3 — 60, 4 — 120, 5 — без обработки; б: 1 — 15, 2 — 10, 3 — 30, 4 — 120, 5 — без обработки

скорость структурных перестроек в ПК можно, используя водные растворы ацетона той или иной концентрации.

Согласно современным воззрениям, структура аморфных полимеров гетерогенна в смысле наличия в них флуктуаций плотности, в том числе и относительно крупномасштабных — до десятых долей микрона [5]. Можно полагать, что эта гетерогенность в результате обработки пленок ПК водными растворами ацетона усилится: за счет предкристаллизационного улучшения упаковки полимерных цепей размеры областей пониженной плотности возрастут. После травления, как известно, микрогетерогенности структуры реализуются в углубления рельефа на поверхности пленок. Поэтому можно было ожидать получения наиболее развитого микрорельефа поверхности для пленок, набухавших в наибольшей мере; опыты по травлению пленок подтвердили это. Из рис. 5 видно, что при прочих равных условиях за одно и то же время травления большую величину шероховатости удается получить при травлении пленок, предварительно обработанных водными растворами ацетона. Следует особо подчеркнуть тот факт, что при травлении обработанных таким образом экструзионных пленок ПК (рис. 5, б) получается развитой шероховатый рельеф ( $R_a \text{ макс} = 1,2 \text{ мкм}$ ), в то время как при травлении исходных пленок значительной шероховатости получить не удалось. Устойчиво наибольшие величины шероховатости показывают пленки ПК, для которых время обработки ацетоном соответствовало наибольшему разрыхлению их структуры — около 15 мин. для экструзионных пленок и около 30 мин. для поливных (кривые 1, рис. 5). На основании данных рис. 5 и с учетом желательности интенсификации проведения промышленного процесса нам кажется возможным рекомендовать предварительную обработку пленок ПК концентрированными растворами ацетона, так как при этом структурные перестройки, ведущие к подготовке шероховатого микрорельефа, происходят в достаточной мере и достаточно быстро (при обработке 80%-ным раствором ацетона за  $15 \pm 5$  мин. для экструзионных и  $30 \pm 10$  мин. для поливных пленок). По-видимому, весьма удобным тестом для определения оптимальной длительности обработки растворами ацетона является получение временных зависимостей относительного удлинения (рис. 3) данной конкретной пленки ПК: как видно, момент появления максимума этих кривых соответствует моменту максимального набухания пленки; максимальное же набухание пленок обеспечивает получение максимальной величины шероховатости после их травления.

Тот факт, что наиболее развитый микрорельеф получается после травления пленок с наибольшими абсолютными величинами набухания, уточ-

иляет роль водных растворов ацетона: разрыхление структуры ведет к увеличению объемов структурных микронеоднородностей в аморфном ПК, реализующихся после травления в углублениях рельефа.

Институт химической физики АН СССР  
Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
10 V 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. В. И. Астряна, С. В. Власов, Г. В. Сагалаев, Р. Г. Гумен, В. А. Сокольский, Л. И. Озерска, Ю. К. Овчинников, Пласт. массы, 1977, № 4, 50.
3. А. А. Хохлов, Н. Н. Павлов, В. А. Садэ, Пласт. массы, 1976, № 10, 26.
4. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Моисеев, В. И. Астряна, Л. Л. Разумова, С. В. Власов, Г. Е. Заикс, Высокомолек. соед., A17, 1797, 1975.
5. E. W. Fisher, J. H. Wendorff, M. Dettenmaier, G. Lieser, J. Voight-Martin, J. Macromol. Sci., B12, 41, 1976.

#### STUDY OF THE MECHANISM OF ROUGHNESS FORMATION IN STRUCTURALLU MODIFIED POLYCARBONATE FILMS

*Astrina V. I., Razumova L. L., Shatalova O. V.,  
Vlasov S. V., Sagalaev G. V., Zaikov G. E.*

#### Summary

The changes of some characteristics of polycarbonate (PC) during treatment to produce relief roughness have been studied. When amorphous PC is treated with aqueous acetone solutions its structure undergoes loosening, followed by appearance of ordered regions, which with time leads to partial crystallization of PC. The structure ensuring the maximum developed microrelief after treatment is formed long before crystallization in amorphous PC in which the chain packing has been loosened by aqueous acetone solutions. In water-acetone mixtures water acts as an agent decreasing the chain mobility and in optimum ratios is useful when it ensures sufficient swelling of PC and a desirable retardation of the formation of ordered regions. Optimum conditions have been found for pretreatment of PC films to endow them with the ability to form necessary roughness.