

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ
ТРАВЛЕНИЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ
ПОЛИКАРБОНАТНЫХ ПЛЕНОК**

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

Ориентированные полимерные пленки находят применение во многих отраслях промышленности. Еще большая потребность возникает в ориентированных пленках, обладающих шероховатой поверхностью с одной или двух сторон. При этом должны сохраняться полезные особенности как полимера (поликарбоната), так и ориентированной пленки. Ни модификация полимера (наполнение и т. д.), ни лаковое покрытие не удовлетворяют таким требованиям. Метод химического травления поверхности поликарбонатных пленок (ПК-пленок) при оптимальных режимах является в настоящее время наиболее пригодным для создания шероховатости и сохранения положительных качеств изделия, в том числе и ориентированной структуры. Травление при оптимальных режимах практически не снижает прочностных свойств ПК-пленок и не оказывается на степени ориентации макромолекул полимера, поскольку травление происходит с поверхности в тонком слое постоянной толщины [1].

В работе [2] исследован механизм создания развитого шероховатого рельефа на поверхности изотропных пленок, полученных методом полива (ПКП) и экструзии (ПКЭ). В настоящей работе предстояло выяснить особенности механизма развития шероховатости на поверхности ориентированных пленок.

В качестве объектов исследования были выбраны отечественные пленки – кристаллическая ПКП толщиной $50\pm3 \text{ мкм}$ и аморфная ПКЭ толщиной $70\pm10 \text{ мкм}$.

Травление и определение кинетических параметров гидролиза поликарбоната растворами KOH проведено в соответствии с методикой, ранее описанной в работе [3], при режимах, оптимальных для изотропных ПК-пленок [1]. Ориентацию проводили на приборе, описанном в работе [4], при 180° со скоростью $200\%/\text{мин}$ до коэффициентов вытягивания $K=1,5; 2,0; 3,1$ (ПКП-пленки) и $1,6; 2,0; 2,3$ (ПКЭ-пленки). Поскольку, по данным двулучепреломления, для ПКЭ-пленок характерна небольшая исходная анизотропия, ориентацию проводили вдоль и поперек направления

Показатели двулучепреломления и молекулярной ориентации для ориентированных ПКП- и ПКЭ-пленок *

Тип пленки	Направление вытягивания	Коэффициент вытягивания	Показатель молекулярной ориентации $I_{\text{экв}}/I_{\text{мерид}}$	Двулучепреломление, $\Delta n \cdot 10^3$
ПКП		1,0		0,0
		1,6		13,4
		2,0		29,0
		3,1		50,0
ПКЭ	Вдоль экструзии	1,0	1,0	0,5–1,0
		1,5	1,6	26,6
		2,0	2,5	41,3
		2,3	2,5	43,5
ПКЭ	Поперек экструзии	1,0	1,0	0,5–1,0
		1,5	1,4	22,6
		2,0	1,7	29,0
		2,3	2,5	42,9

* Ошибка измерений величины: $I_{\text{экв}}/I_{\text{мерид}} = 0,1–0,2$; $\Delta n = \sim 0,5 \cdot 10^{-3}$.

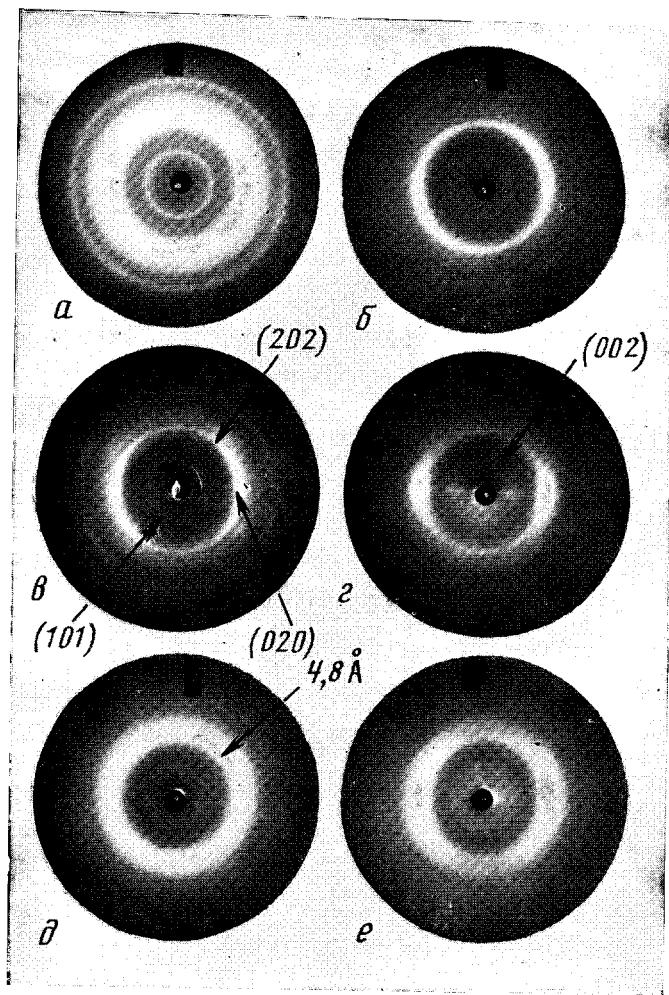


Рис. 1. Большеугловые рентгенограммы ПК-пленок, полученные при падении рентгеновского луча перпендикулярно плоскости (α , γ , δ , e) и торцу пленки (b , g).
 a , b — исходная ПКП-пленка; c , g — ПКП-пленка после ориентации до $K=3,1$; δ — исходная ПКЭ-пленка; e — ПКЭ-пленка после ориентации до $K=2,3$. Стрелками указаны основные рефлексы поликарбоната

экструзии. Степень ориентации оценивали по двулучепреломлению и рентгенодифракционным методом. Рентгенограммы получали на $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении в области больших углов при падении рентгеновского луча как перпендикулярно, так и параллельно плоскости пленки. Для некоторых образцов снимали малоугловые рентгенограммы в камере со щелевой коллимацией. Наличие молекулярной ориентации для кристаллических ПКП-пленок оценивали по виду рентгенограмм, а для аморфных ПКЭ-пленок — по показателю $I_{\text{экв}}/I_{\text{мерид}}$, т. е. по отношению интенсивностей главного дифракционного кольца аморфной фазы поликарбоната при $4,8 \text{ \AA}$ в двух взаимно-перпендикулярных направлениях — по экватору, где наблюдаются уплотнения интенсивности как следствие преимущественной ориентации полимерных цепей по оси растяжения, и по меридиану. Шероховатость поверхности оценивали по величине R_a — среднему арифметическому отклонению микронеровностей от средней линии профиля — в соответствии с ГОСТ 2789-73. Изучение структуры поверхности проправленных пленок проведено на металлографическом микроскопе МИМ-7 в отраженном и проходящем свете при увеличении $\times 650$.

В таблице и на рис. 1 приведены данные, характеризующие влияние растяжения пленок на их молекулярную ориентацию. Из рентгенограмм следует, что исходная ПКП-пленка весьма кристаллична и имеет плоскостную ориентацию, ПКЭ-пленка — аморфная, плоскостная ориентация незаметна. Приложение растягивающего усилия существенно ориентирует ПКП-пленку; на рентгенограммах, снятых при падении рентгеновского луча перпендикулярно пленке, при $K=1,6$ наблюдается текстура по рефлексу (202), а при $K=3,1$ — уже и по рефлексу (020) (рис. 1, в). На рентгенограммах, снятых при падении рентгеновского луча параллельно пленке (рис. 1, б и г), заметно уменьшение азимутального размытия рефлекса (020); ориентируется и аморфная фаза этой высококристаллической пленки: с увеличением K усиливается интенсивность нулевого экваториального штриха. Для ПКЭ-пленки визуально изменения менее заметны, но улучшение молекулярной ориентации есть и обнаруживается по возрастанию показателя $I_{\text{экв}}/I_{\text{мерид}}$ (таблица). Из таблицы также следует, что при растяжении ПКЭ-пленки поперек направления экструзии наблюдается «задержка» улучшения ориентации при $K=2,0$.

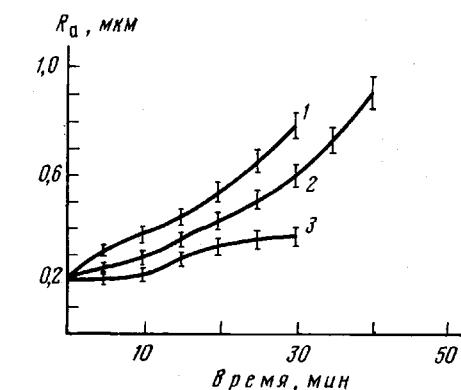


Рис. 2. Изменение шероховатости при проправлении изотропной (1) и ориентированной ПКП-пленки до $K=1,6$ (2) и $3,1$ (3). Здесь и на рис. 3–6 $[\text{КОН}] = -51,0\%$; температура проправления 45°

На рис. 2, 3 приведены результаты измерений шероховатости при проправлении ориентированной ПКП-пленки, а также ориентированной вдоль направления экструзии ПКЭ-пленки. Видно, что при всех K шероховатость ориентированной ПКП-пленки (рис. 2) несколько ниже (на $0,1$ — $0,4 \text{ мкм}$), чем шероховатость исходной изотропной пленки. На микрофотографиях ориентированной ПКП-пленки (рис. 4, а) можно видеть сильно вытянутые фибрillы с явно видимым направлением ориентации, а также выступы и впадины, которые определяют шероховатый рельеф поверхности, причем они относительно равномерно распределены как по

померностям уменьшения массы и толщины ориентированных пленок показало, что растяжение пленок до различных K практически не оказывается на скорости деструкции, и скорость последней существенно не отличается от наблюдавшейся при проправлении исходных изотропных пленок, что согласуется с результатами проправления ориентированных ПЭТФ-пленок [5]. Однако изменение структуры пленок при их ориентации (появление более плотной упаковки макромолекул [6, 7]) должно было сказаться на закономерностях образования шероховатости при проправлении.

На рис. 2, 3 приведены результаты измерений шероховатости при проправлении ориентированной ПКП-пленки, а также ориентированной вдоль направления экструзии ПКЭ-пленки. Видно, что при всех K шероховатость ориентированной ПКП-пленки (рис. 2) несколько ниже (на $0,1$ — $0,4 \text{ мкм}$), чем шероховатость исходной изотропной пленки. На микрофотографиях ориентированной ПКП-пленки (рис. 4, а) можно видеть сильно вытянутые фибрillы с явно видимым направлением ориентации, а также выступы и впадины, которые определяют шероховатый рельеф поверхности, причем они относительно равномерно распределены как по

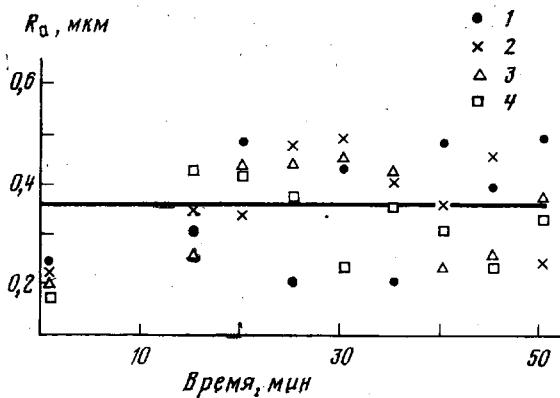


Рис. 3. Изменение шероховатости при травлении исходной (1) и ориентированной ПКЭ-пленки вдоль экструзии до $K=1,5$ (2), 2,0 (3) и 2,3 (4)

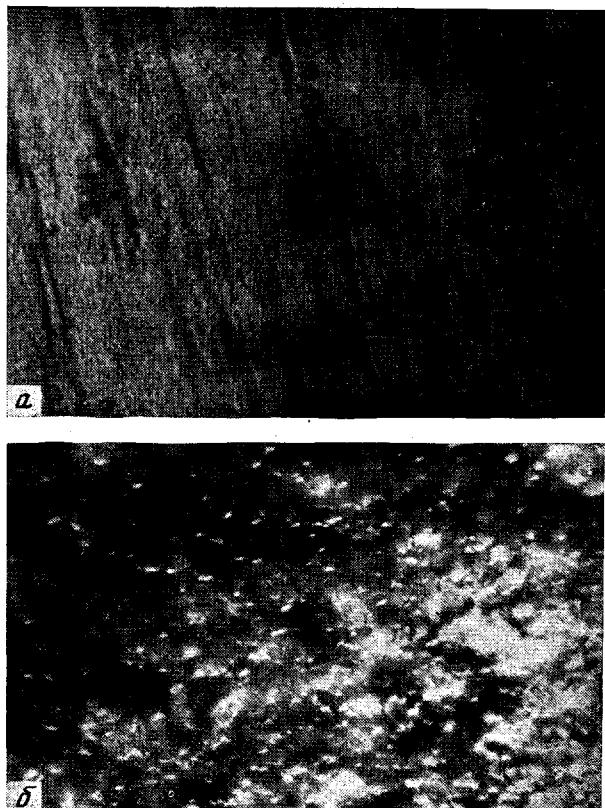


Рис. 4. Микрофотографии поверхности ориентированной ПКП-пленки до $K=3,1$ (а) и изотропной (б), подвергнутых травлению. Здесь и на рис. 6 время травления 10 мин., $\times 650$

поверхности фибрill, так и между ними. Эти неоднородности существенно мельче, чем на поверхности изотропной ПКП-пленки (рис. 4, б).

На поверхности ПКЭ-пленки, ориентированной вдоль направления экструзии (рис. 3), так же как и при травлении исходной пленки, созданный шероховатый рельеф создать не удалось ($R_a=0,35\pm0,15$ мкм). Исход-

дя из представлений о механизме образования шероховатости [2], а также о структурных изменениях в полимере при вытягивании [6, 7], можно полагать, что, поскольку с ростом ориентации дефекты молекулярного и

надмолекулярного порядка в объеме полимера залечиваются и уменьшаются их эффективный размер и количество, то снижаются возможности реализации этих микронеоднородностей полимера в углубления рельефа после травления ориентированных пленок. Для получения нужной шероховатости пленок требуется, следовательно, новый фактор, способствующий развитию неоднородностей в структуре полимера. Мы решили обратиться к возможностям, которые дает процесс переориентации ориентированных пленок.

На ПКЭ-пленках, имеющих исходную (хотя и малую) анизотропию (таблица), были исследованы зако-

Рис. 5. Изменение шероховатости при травлении ПКЭ-пленки, ориентированной поперек направления экструзии до $K=1,5$ (1), 2,3 (2) и 2,0 (3)

померности образования и изменения шероховатости при травлении пленок, ориентированных до различных K в поперечном направлении. Как видно из рис. 5, на поверхности модифицированных таким образом пленок можно при определенных условиях создать шероховатый рельеф с

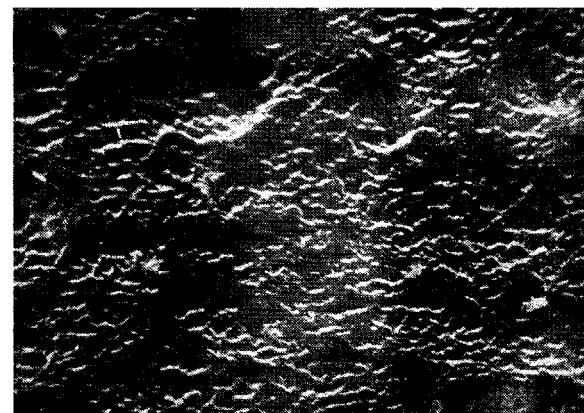


Рис. 6. Микрофотография поверхности ПКЭ-пленки, ориентированной поперек направления экструзии до $K=2,0$ и затем проторавленной

$R_a=0,5-1,0 \text{ мкм}$. Оптимальная по величине шероховатость ($R_a=0,8-0,9 \text{ мкм}$) получается для данной партии пленок при $K=2,0$.

Микроскопическое изучение показало, что при $K>2,0$ структура ПКЭ-пленки, вытянутой поперек направления экструзии, почти не отличается от структуры ПКП- и ПКЭ-пленок, ориентированных до различных K вдоль направления экструзии. Эффект наибольшего разрыхления структуры при «критическом» $K=2,0$, наглядно иллюстрируется микрофотографией поверхности (рис. 6). Разрыхление и увеличение дефектности структуры при $K=2,0$ можно связать с интенсивной переориентацией в структуре полимера [8]. Появление микротрещин, как показали малоугловые рентгенограммы, данная обработка не вызывает. Наличие переориентации в ПКЭ-пленках при растяжении их до $K=2,0$ поперек направления экструзии подтверждает и «задержку» улучшения молекуляр-

ной ориентации по данным двулучепреломления и рентгенодифракционных исследований (таблица). Величина критического K , при котором будет происходить интенсивная переориентация, в различных ПКЭ-пленках должна зависеть от исходной структуры и анизотропии пленки.

При дальнейшем вытягивании пленки до K , заметно больших критического, снова происходит уплотнение структуры полимера и залечивание дефектов, что и ведет к понижению уровня создаваемой шероховатости почти до величин, характерных для ПКЭ-пленок, ориентированных вдоль направления первоначального растяжения в процессе экструзии.

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

Поступила в редакцию
27 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Астряна, С. В. Власов, Г. В. Сагалаев, Ю. В. Моисеев, Р. Г. Гумен, Пласт. массы, 1977, № 5, 18.
2. В. И. Астряна, Л. Л. Разумова, О. В. Шаталова, С. В. Власов, Г. В. Сагалаев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А20, 342, 1978.
3. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Моисеев, В. И. Астряна, Л. Л. Разумова, С. В. Власов, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А17, 1797, 1975.
4. С. В. Власов, Кандидатская диссертация, Москва, МИХТ им. М. В. Ломоносова, 1966.
5. Ю. В. Моисеев, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Пласт. массы, 1976, № 2, 61.
6. П. В. Козлов, В кн. Полимерные пленочные материалы, «Химия», 1976, стр. 19.
7. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973, 154.
8. А. Н. Неверов, Б. Б. Перов, Ю. В. Жердов, Высокомолек. соед., А11, 1059, 1969.

УДК 541.64:547(39+74)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ УКСУСНОКИСЛОЙ СОЛИ ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Бунэ Е. В., Шейкер А. П., Козлова Н. В.,
Якушина Т. А., Абкин А. Д.

В работах [1, 2] исследована совместная полимеризация солей амино-эфиров со стиролом и акрилонитрилом в этаноле, диметилформамиде и водных растворах обоих растворителей. Данная работа посвящена изучению сополимеризации уксуснокислой соли диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭАЭМА·УК) с N-винилпирролидоном (ВП) в воде.

ДЭАЭМА выдерживали над Al_2O_3 и дважды перегоняли в вакууме при $86^\circ/9 \text{ tor}$, n_{D}^{20} 1,4440. ДЭАЭМА·УК приготовляли смешением ДЭАЭМА с водным раствором уксусной кислоты в эквивалентных количествах. Было установлено, что ДЭАЭМА·УК, приготовленный из очищенного аминоэфира, спонтанно не полимеризуется. ВП очищали двукратной перегонкой в вакууме в атмосфере азота при $63^\circ/3 \text{ tor}$, n_{D}^{20} 1,5117. Уксусная кислота ледяная — марки х. ч., ДАК перекристаллизовывали из этилового спирта. Вода — бидистиллят с электропроводностью $(3-5) \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Полимеризацию и сополимеризацию ДЭАЭМА·УК с ВП проводили под действием УФ-света с длиной волны 365 нм (лампа ДРШ-250, монохроматический светофильтр) в присутствии ДАК. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Заполнение дилатометров проводили на вакуумной установке в условиях, исключающих попадание воздуха в систему. Конверсия мономеров не превышала 12%. Сополимеры выделяли осаждением смесью ацетона с соляной кислотой и сушили в вакууме до постоянной массы. Специальными опытами было установлено, что при таком методе выделения полимера происходит полное замещение уксусной кислоты на HCl. Сокращения объемов мономеров в ходе полимеризации приблизительно равны и составляют $15,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ для соли и $15,25 \text{ см}^3/\text{моль}$ для ВП.