

УДК 541.64:539.2

**ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ  
СОВМЕСТИМОЙ СИСТЕМЫ  
ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД — ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ  
В ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗНОГО, ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОГО  
СОСТОЯНИЯ И РАСПЛАВА**

**Шилов В. В., Близнюк В. Н., Тюрин С. А., Повстугар В. И.,  
Быстров С. Г.**

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы тонкие пленки ( $\sim 0,2$  мкм) ПВДФ, ПММА и смеси ПВДФ:ПММА = 1 : 1. Установлено, что в структурном отношении поверхностные слои смесевого образца в расплаве отличаются от исходного, полученного из раствора. Некоторое уширение линии фтора и появление дополнительной линии кислорода в рентгеноэлектронном спектре смесевого образца указывают на существование специфических взаимодействий между макромолекулами разного сорта, ответственных за совместимость в системе. Установлено увеличение  $T_c$  тонких слоев, контактирующих с воздухом, в сравнении с блочными образцами такого же состава. При нагревании смесевого образца выше 413 К происходит перераспределение полимерных компонентов в поверхностном слое, приводящее к обогащению последнего поливинилиденфторидом.

Процессы, протекающие при формировании поверхности полимерных материалов, имеют определяющее значение для многих практически важных явлений [1]. При этом одним из наиболее информативных методов исследования поверхности является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), все шире применяемый к полимерным системам [2, 3]. Известно, что получаемая в этом методе информация о химическом составе и структуре касается тонких слоев материала ( $\sim 5$  нм).

Для полимерных композиций было показано, что структура поверхности в них существенно отлична от структуры всего образца в целом [4]. Установлено также, что такое понятие, как совместимость полимерных компонентов, несколько трансформируется в приложении к поверхности, ибо даже «классические» несовместимые полимеры ПЭО и ПС проявляют значительную склонность к взаимопроникновению в поверхностном слое [5]. Однако в целом сведения о химической структуре поверхности полимерных композиций отрывочны и явно недостаточны. В то же время структурные особенности даже простейших из них типа смесей гомополимеров крайне необходимы для установления особенностей межкомпонентных взаимодействий. Особенно важны соответствующие данные для смесей совместимых компонентов, перспективных для получения новых материалов. Сведений об особенностях строения поверхностных слоев таких систем до настоящего времени не имелось.

Цель настоящей работы — изучение состава поверхности совместимой системы ПВДФ — ПММА в зависимости от термической предыстории для определения факторов, влияющих на поведение полимерных систем в тонких поверхностных слоях.

Использовали промышленные линейные полимеры ПВДФ с  $M=90\,000$  и ПММА с  $M=80\,000$ , предварительно очищенные от примесей переосаждением. ПММА переосаждали из 2%-ного раствора в ДМФА в метанол, а ПВДФ в бидистиллированную воду. Переосажденные полимеры тщательно сушили в вакууме для удаления остатков растворителя и осадителей.

Таблица 1

## Данные РФЭС для исходных компонентов и смесевых образцов

Образец	$E_{\text{св}}$ , эВ	$I$ , имп/с	$I_{\text{отн}}^*$	$E_{\text{св}}$ , эВ	$I$ , имп/с	$I_{\text{отн}}$	$E_{\text{св}}$ , эВ	$I$ , имп/с	$\text{ПШПВ}^{**}$ эВ
ПММА	линия C1s		линия O1s		линия F1s				
	285,0	3500	1	531,9	2750	1	—	—	—
	287,3	680	0,2	533,6	2700	1	—	—	—
ПВДФ	289,1	700	0,2	—	—	—	—	—	—
	286,5	2720	1	—	—	—	687,7	21 400	2,5
	291,0	2700	1	—	—	—	—	—	—
ПВДФ : ПММА = 1 : 1 из раствора в ДМФА	294,0	Следы	—	—	—	—	—	—	—
	285,0	2040	1	532,3	1200	1	688,5	6 600	3,2
	286,6	820	0,4	534,2	860	0,71	—	—	—
	289,0	380	0,18	536,2	470	0,39	—	—	—
	291,0	800	0,39	—	—	—	—	—	—
ПВДФ – ПММА «сандвич»	294,1	160	0,09	—	—	—	—	—	—
	285,1	3700	1	531,9	3000	1	Следы	—	—
	287,2	840	0,20	533,6	3000	1	»	—	—
	289,0	900	0,22	—	—	—	»	—	—

\* Интенсивность линии по отношению к максимальной линии РФЭ-спектра данного химического элемента.

\*\* ПШПВ — полуширина линии на половине высоты.

Пленочные образцы получали способом полива из сильноразбавленного раствора в ДМФА. Использовали стальную полированную подложку (класс точности обработки поверхности V12). Расчетная толщина пленок составляла ~0,2 мкм, что позволяло с одной стороны свести к минимуму эффекты зарядки [2], с другой — не вносило больших возмущений в упаковку макромолекул. Для приготовления пленок применяли только свежеперегнанные растворители. Если образец не исследовался сразу после приготовления, он хранился в герметично закрытом сосуде и перед РФЭС-исследованием обрабатывался хлорэтилом для устранения углеводородного загрязнения поверхности.

Были приготовлены смесевые образцы ПВДФ – ПММА двух типов: смесь 1 : 1, полученная из совместного раствора в ДМФА и «сандвич», полученный последовательным нанесением компонентов. На подложку был нанесен ПВДФ из раствора в ДМФА, поверх которого осаждался слой ПММА из раствора в селективном растворителе (хлороформ).

Исследование поверхности полимерных образцов проводили на электронном спектрометре ЭС-2401. Источником возбуждения электронного спектра служила рентгеновская трубка с Mg-анодом (напряжение на трубке 10 кВ при токе 20 мА). Вакуум в процессе измерения был не ниже  $10^{-6}$  Па. Температурные измерения проводили с помощью специально сконструированного держателя, позволяющего термостатировать образцы в диапазоне температур 298–523 К с точностью  $\pm 5^\circ$  непосредственно в спектрометре. Контроль зарядки образцов проводили по внутреннему стандарту (алифатический углерод с  $E_{\text{св}}=285$  эВ) [6].

Рассмотрим положение линий на РФЭ-спектрах исходных компонентов. Расчет энергий связи исходных компонентов выполнен по аддитивной схеме [6]. Экспериментально наблюдаемые вид спектра и энергии связи ПММА полностью совпадают с имеющимися литературными данными [7] и суммированы в табл. 1. Значения энергий связи электронов для ПВДФ (табл. 1) близки к величинам, полученным Кларком [8]. Стехиометрия образца ПВДФ соответствует ожидаемой.

В исходном смесевом образце (ПВДФ : ПММА = 1 : 1) наблюдаются все отмеченные линии рентгеноэлектронных спектров индивидуальных компонентов (табл. 1). Однако в спектрах смеси отмечается увеличение интенсивности линии C1s с энергией связи электронов  $E_{\text{св}}=294,1$  эВ по сравнению с исходным образцом ПВДФ, где интенсивность этой линии была на уровне фона, появление линии кислорода с  $E_{\text{св}}=536,2$  эВ и значительное уширение линии фтора (табл. 1). Эти данные свидетель-

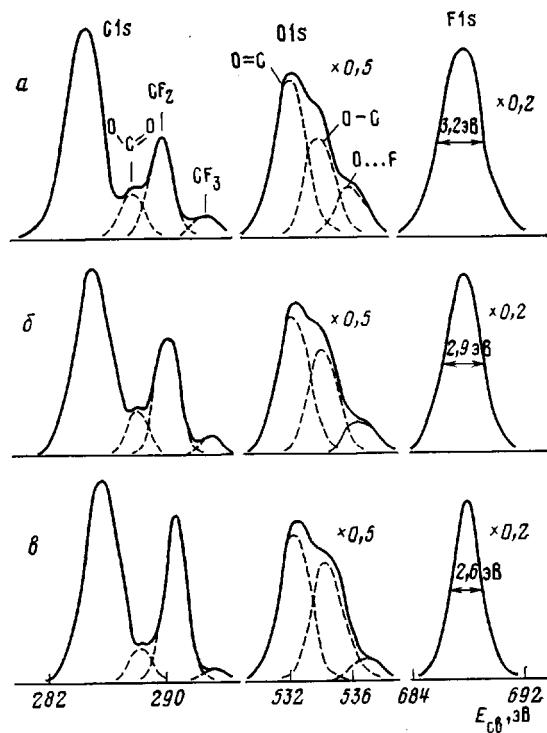


Рис. 1. Спектры 1s-уровней углерода, кислорода и фтора образца ПВДФ : ПММА = 1 : 1, полученные при 303–373 (α), 413 (β) и 453 К (γ)

ствуют о том, что структура поверхности системы ПВДФ – ПММА отлична от ее структуры в блоке. Это неудивительно, поскольку структура поверхности композиций определяется минимумом свободной энергии, и с этой точки зрения на поверхности должен располагаться компонент смеси, обладающий пониженным значением поверхностной свободной энергии (ПММА  $\gamma=40,2$  мН/м, ПВДФ  $\gamma=32,7$  мН/м [9]). В данном случае таким компонентом является ПВДФ.

На практике, однако, наблюдается, что исследуемый слой образца, контактирующий с воздухом, содержит включения и ПММА. Вероятно, этот эффект обусловлен совместимостью компонентов, которая находит выражение в более сильном взаимодействии между макромолекулами разного сорта по сравнению с однородными. Вопрос о природе таких взаимодействий (так называемые специфические взаимодействия [10, 11] остается во многом открытым, однако проведенные исследования позволяют сделать некоторые предположения, касающиеся конкретных групп атомов, участвующих в процессе. Малая толщина образцов и близкие значения величин электропроводности ПВДФ и ПММА [12, 13] позволяют исключить связь описанных выше эффектов с явлением неравномерной зарядки исследуемой полимерной смеси. Дополнительные линии в спектре образца ПВДФ : ПММА = 1 : 1, как это будет показано ниже, не исчезают полностью при длительном прогревании до 453 К. Таким образом, они не могут быть объяснены и с точки зрения адсорбции на поверхности низкомолекулярных примесей (например, воды).

Поскольку методика приготовления образцов ПВДФ, ПММА и ПВДФ : ПММА = 1 : 1 была одинакова, остается предположить, что отмеченные отличия в спектрах исходных компонентов и их смеси отражают возмущения, вносимые в электронную оболочку атомами соседствующих макромолекул, т. е. отражают специфические взаимодействия между фрагментами полимерных цепей. Аномально высокая энергия связи кислорода, видимо, свидетельствует о том, что он испытывает воздействие от еще более электроотрицательного элемента. Таким элементом в системе

ме может быть лишь фтор. В макромолекулах ПММА существуют атомы кислорода двух типов: O=C ( $E_{cb}=532,3$  эВ) и O—C ( $E_{cb}=533,9$  эВ).

Из соображений стехиометрии отношение интенсивностей линий O1s РФЭ-спектра, отвечающих связям O=C и O—C, должно быть 1:1. На самом деле наблюдается более интенсивный пик, соответствующий связям O=C. Если сложить интенсивности связей C—O и гипотетических связей O...F ( $E_{cb}=536,2$  эВ) интенсивность линии получается приблизительно равной линии связи O=C (табл. 1), что наряду с уширением линии F1s (табл. 1), свидетельствует в пользу предположения о взаимодействии фтора ПВДФ с кислородом карбонильной группы ПММА. Линия C1s с  $E_{cb}=294,1$  эВ соответствует углероду в группировках CF<sub>3</sub> [6]. Такие группировки, по-видимому, могут образовываться на концах макромолекул ПВДФ и в местах разветвления полимерной цепи, о чем свидетельствуют следы линии с такой энергией связи на спектрах C1s исходного ПВДФ (табл. 1). При смешении ПВДФ и ПММА интенсивность указанной линии возрастает и составляет 20% от интенсивности линий, соответствующих углероду в связи CF<sub>2</sub> (табл. 1,  $E_{cb}=291,0$  эВ). По-видимому, в смеси происходят конформационные перестройки молекул ПВДФ, сопровождающиеся выходом на поверхность образца группировок типа CF<sub>3</sub>.

Изменение РФЭ-спектра при нагревании образца ПВДФ:ПММА=1:1 ступенями через 40 К непосредственно в камере спектрометра представлено на рис. 1. Вид спектра не изменяется при нагревании до 373 К включительно с многочасовым термостатированием при этой температуре. Отжиг при  $T \geq 413$  К приводит к увеличению интенсивности линий, соответствующих углероду в связи CF<sub>2</sub> ( $E_{cb}=291,0$  эВ) и уменьшению интенсивности линий, соответствующих углероду в связи C=O ( $E_{cb}=289,0$  эВ), что может свидетельствовать о перераспределении компонентов смеси в поверхностном слое образца. Положение линий спектра (по значениям энергий связи электронов  $E_{cb}$ ) при этом практически не меняется. Интенсивность некоторых линий и значения  $E_{cb}$ , соответствующие рентгеновскому спектру образца ПВДФ:ПММА=1:1 в зависимости от условий отжига, приведены в табл. 2.

Можно отметить, что по мере увеличения температуры отжига увеличивается отношение  $I_{CF_2}/I_{C=O}$ , которое может служить мерой содержания компонентов смеси в поверхностном слое толщиной ~5 нм [2]. Постепенно уменьшается и при 453 К исчезает линия спектра C1s с  $E_{cb}=294,1$  эВ, соответствующая углероду в группировках типа CF<sub>3</sub>. По-видимому, по

Таблица 2

**Влияние температуры и продолжительности отжига образца ПВДФ:ПММА=1:1 на параметры РФЭС**

Температура и время отжига образца	$E_{cb}$ , эВ	$I$ , имп/с	$E_{cb}$ , эВ	$I$ , имп/с	$E_{cb}$ , эВ	$I$ , имп/с	ПШПВ, эВ	$I_{CF_2}/I_{C=O}$
	линия C1s		линия O1s		линия F1s			
Исходный образец 373 К, 1 ч	289,0	380	532,3	1200	688,5	6 600	3,2	2,1
	291,0	800	534,2	860	—	—	—	—
	294,1	160	536,2	470	—	—	—	—
413 К, 1 ч	289,0	430	532,2	1000	688,2	8 700	2,9	2,6
	291,0	1100	533,8	720	—	—	—	—
	294,2	100	536,1	260	—	—	—	—
453 К, 1 ч	288,8	310	532,3	670	688,1	11 000	2,6	4,6
	291,0	1420	533,9	500	—	—	—	—
	293,8	120	536,1	220	—	—	—	—
Медленное охлаждение до 298 К в течение 20 ч	288,2	630	532,7	700	688,2	14 850	2,5	3,1
	291,0	1950	534,2	500	—	—	—	—
	—	—	536,5	200	—	—	—	—

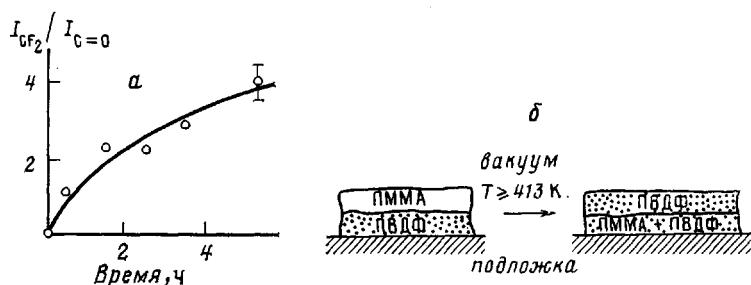


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности линий  $\text{CF}_2$  и  $\text{C}=\text{O}$  РФЭ-спектра «сандвичевого» образца при 413 К от продолжительности отжига (а) и предлагаемая модель перераспределения полимерных компонентов в поверхностном слое (б)

мере обогащения поверхности образца компонентом ПВДФ концентрация группировок  $\text{CF}_3$  на свободной поверхности становится термодинамически невыгодной. Кроме того, по мере нагревания смесевого образца уменьшается полуширина линии  $\text{F}1\text{s}$ , и при 453 К она становится равной полуширине линии  $\text{F}1\text{s}$  в исходном ПВДФ, что может служить свидетельством ослабления специфических взаимодействий между компонентами смеси.

В результате перевода образца в расплав при 453 К ( $T_{\text{пл}}$  блочного образца ПВДФ:ПММА = 1 : 1 составляет 433 К [14]) происходит перераспределение полимерных компонентов в поверхностном слое. Наблюдается еще большее обогащение этого слоя ПВДФ, т. е. компонентом с меньшей поверхностной свободной энергией. Различие в структуре поверхности исходной смеси и расплавленной может найти объяснение с позиции ослабления отмеченных специфических взаимодействий в результате повышения температуры смесевого образца. Отмеченная тенденция не противоречит имеющимся литературным данным, свидетельствующим о существовании нижней критической температуры смешения аморфного фазового разделения в системе [15]. Из табл. 2 также следует, что наблюдаемые при отжиге структурные перестройки носят необратимый характер, поскольку охлаждение образца до комнатной температуры, судя по соотношению интенсивностей линий  $I_{\text{CF}}/I_{\text{C=O}}$ , не приводит к восстановлению первоначального вида РФЭ-спектра.

Необратимый характер наблюданного явления обогащения поверхности смеси ПВДФ – ПММА в расплаве, вероятно, связан с резким замедлением подвижности полимерных цепей во время понижения температуры. К тому же такая перестройка может оказаться термодинамически невыгодной, поскольку именно в расплаве система достигает минимума поверхностной свободной энергии.

Интересным фактом следует считать наблюданное повышение  $T_c$  поверхностного слоя композиции в сравнении с блочным состоянием. Действительно, как следует из табл. 2, структурные перестройки начинаются лишь при  $\sim 413$  К, а длительный отжиг при 373 К не отражается на структуре поверхности. В то же время хорошо известно, что  $T_c$  ПММА составляет  $\sim 383$  К, а  $T_c$  смеси исследуемого состава не выше 348 К. Отличие  $T_c$  поверхностного слоя от объема образца не является удивительным. Так, в работе [16] отмечается, что температура плавления и другие физические свойства относительно толстых пленок (сравнимых по толщине с радиусом клубка макромолекул) могут значительно отличаться от характеристик, соответствующих блочному состоянию. Влияние близости свободной поверхности на  $T_c$  полимерных материалов – очень интересный вопрос, требующий тщательного изучения, что может являться предметом дальнейших исследований.

Интересные результаты были получены при отжиге слоевого образца ПВДФ – ПММА. Спектр «сандвичевого» образца свидетельствует о том,

что нижний слой (ПВДФ) в нем почти полностью закрыт ПММА (табл. 1). Нагревание такого образца выше 373 К приводит к заметному изменению спектра фотоэлектронов. В случае термостатирования образца при 413 К (ниже температуры плавления ПВДФ) происходит изменение во времени отношения интенсивностей линий углерода, принадлежащих разным полимерным компонентам. Графически процесс может быть описан, как это видно из рис. 2, а, зависимостью типа  $t^n$  с  $n \approx 0,5$ . Отмеченная особенность кинетики изменения структуры материала — характерная черта диффузионно контролируемых процессов. На рис. 2, б схематично показано предполагаемое распределение компонентов композиции (ПВДФ и ПММА) до и после отжига выше  $T_c$ .

С точки зрения термодинамики системы структура изготовленного «сандвича» (сверху ПММА) является обратной по отношению к равновесной. В то же время инверсия расположения компонентов должна происходить против градиента силы тяжести (поскольку плотность ПВДФ больше плотности ПММА). Единственной движущей силой такого перемещения макромолекул может служить стремление системы к минимуму поверхностной свободной энергии. Вместе с тем то, что такой процесс в действительности наблюдается, свидетельствует о проявлении «дальнодействия» во влиянии границы раздела полимер — воздух. Действительно, даже с учетом неравномерности толщины пленки ПММА, что позволяет предположить образование в некоторых тонких местах выходов ПВДФ на поверхность, через которые и осуществляется в дальнейшем перенос макромолекул ПВДФ, как это следует из наличия следов фтора на спектрах слоевого образца (табл. 1), расстояние корреляционного влияния поверхности составляет не менее 4–5 нм (в соответствии с толщиной анализируемого слоя). Приведенная оценка «дальнодействия» границы раздела полимер — воздух согласуется с теоретическими представлениями [1] и экспериментальными фактами, касающимися радиуса корреляции структурного дальнодействия в полимерных системах.

Таким образом, структура поверхности совместной системы ПВДФ — ПММА отлична от структуры основной массы вещества. Обнаруживается также зависимость распределения компонентов смеси вблизи границы раздела полимер — воздух от термической предыстории системы. Отжиг полученного из раствора образца ПВДФ : ПММА = 1 : 1 при температуре, превышающей 413 К, приводит к необратимому обогащению поверхности материала ПВДФ. Двумя основными факторами, способствующими формированию характерного градиентного распределения компонентов в полимере вблизи свободной поверхности, являются специфические взаимодействия между отдельными группами атомов соседних макропептидов и влияние границы раздела полимер — воздух, проявляющееся на сравнительно больших расстояниях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. 344 с.
2. Clark D. T. // Advances Polymer Sci. 1977. V. 24. № 1. P. 125.
3. Повстужар В. И., Тюрин С. А., Кодолов В. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 3.
4. Hasegawa H., Hashimoto T. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 4. P. 589.
5. Thomas H. R., O'Mally J. // J. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1980. V. 21. P. 144.
6. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. М., 1984. 256 с.
7. Clark D. T., Thomas H. R. // J. Polymer Sci. Chem. 1976. V. 14. № 7. P. 1671.
8. Clark D. T., Feast W. J., Kilcast D., Musgrave W. K. K. // J. Polymer Sci. Chem. 1973. V. 11. № 2. P. 389.
9. Привалко В. П. Справочник по физической химии полимеров. Т. 2: Свойства полимеров в блочном состоянии. Киев, 1984. С. 221.
10. Leonard C., Halary J. L. // Polymer. 1985. V. 26. № 10. P. 1507.
11. Goh S. H., Sow K. S., Leong Y. H. // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. № 11. P. 915.
12. Энциклопедия полимеров. Т. 1/Под ред. Каргина В. А., Кабанова В. А., Акутина М. С., М., 1972. С. 394.
13. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. Л., 1977. 192 с.

14. Nishi T., Wang T. T. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 909.  
15. Bernstein R. E., Cruz C. A., Paul D. R., Barlow J. W. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 681.  
16. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979. 568 с.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
16.III.1987

Устиновский механический  
институт

TRANSFORMATIONS IN SURFACE LAYERS OF THE POLYVINYLDENE  
FLUORIDE — POLYMETHYL METHACRYLATE COMPATIBLE SYSTEM  
IN GLASSY AND RUBBER-LIKE STATES AND IN THE MELT

Shilov V. V., Bliznyuk V. N., Tyurin S. A., Povstugar V. I.,  
Bystrov S. G.

S u m m a r y

The thin films ( $\sim 0.2$  мcm) of PVDF, PMMA and PVDF : PMMA = 1 : 1 blend have been studied by X-ray photoelectronic spectroscopy method. The structure of the surface layers of the blend sample differs from initial one obtained from solution. Some widening of the fluorine line and appearance of the additional oxygen line in the X-ray electronic spectrum of the blend sample point out the existence of specific interactions between different macromolecules responsible for compatibility in a system.  $T_g$  of thin layers being in the contact with air is higher than for bulk samples of the same composition. Heating of the blend sample above 413 K is accompanied by redistribution of polymer components in the surface layer resulting in its enrichment with PVDF.