

УДК 541.64:543.422.8

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СИЛОКСАНСОДЕРЖАЩИХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ
ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ****Горелова М. М., Левин В. Ю., Дубчак И. Л., Жданов А. А.,
Макарова Л. И., Сторожук И. П., Королева С. С.**

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено формирование поверхности блок-сополимеров полисульфон – ПДМС и ПК – ПДМС в широком диапазоне соотношений длин блоков. При содержании ПДМС-блока в объеме от 0,7 до 15,0% его концентрация на поверхности колеблется от 60 до 100%. Исследована также модификация поверхности пленок в гомополимерах ПК и полисульфона путем введения в их состав блок-сополимеров. Рассмотрена морфология поверхностного слоя при различных соотношениях длин блоков в блок-сополимере.

Многие эксплуатационные свойства полимерных изделий зависят от состава и структуры поверхности. Последние определяют трибологические свойства, гидрофобность и ряд свойств, связанных с использованием в медицине (биологическая совместимость, тромборезистентность и др.). Направленное варьирование состава и структуры поверхности открывает широкие перспективы в использовании полимерных композиций.

В литературе имеются отдельные работы, посвященные изучению силоксансодержащих блок-сополимеров с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и краевых углов смачивания. В работе [1] при изучении блок-сополимеров на основе ПС и ПДМС, содержащих 77 и 41 вес. % блоков ПДМС, было показано, что поверхностный монослой этих блок-сополимеров полностью состоит из ПДМС-фрагментов. Исходя из предположения о формировании на поверхности полимерных пленок слоя чистого ПДМС, в работе [1] по РФЭС-спектрам рассчитана толщина данного слоя, которая составила 13–40 Å в зависимости от типа растворителя, из которого отлиты пленки. Аналогичные результаты были получены в работе [2] для ПК – ПДМС блок-сополимера, содержащего 50% блоков ПДМС. В работе [3] методами РФЭС и спектроскопии рассеянных ионов определена доля ПДМС на поверхности образцов ПК – ПДМС блок-сополимеров с [ПДМС] = 21,9; 47,8 и 62,8 вес. %. Предложена модель макродоменов компонент блок-сополимера, ориентированных нормально к поверхности образца на глубину >50 Å. Исследованию смесей ПК и ПК – ПДМС блок-сополимеров посвящены работы [4, 5], в которых показано, что введение в ПК незначительного количества блок-сополимера сопровождается обогащением поверхности ПДМС фрагментом. В работе [6] найдена «критическая» концентрация введенного в гомополимер силоксана (1 вес. %), выше которой резко возрастает доля ПДМС на поверхности.

Цель настоящей работы – подробное количественное изучение влияния состава блок-сополимеров на формирование поверхности, а также количественное исследование возможностей варьирования состава поверхности гомополимеров путем введения их в блок-сополимер.

Объектами исследования служили силоксансодержащие блок-сополимеры на основе ПДМС (гибкий блок) и ПК (жесткий блок) и блок-сополимеры, в которых в качестве жесткого блока выступал полисульфон – полисульфонсилоксаны. Выбор этих объектов обуславливался, во-первых, перспективностью силоксансодержащих блок-сополимеров, определяемой комплексом их свойств [7], во-вторых, существенным различием поверхностных энергий гомополимеров, блоки которых образуют

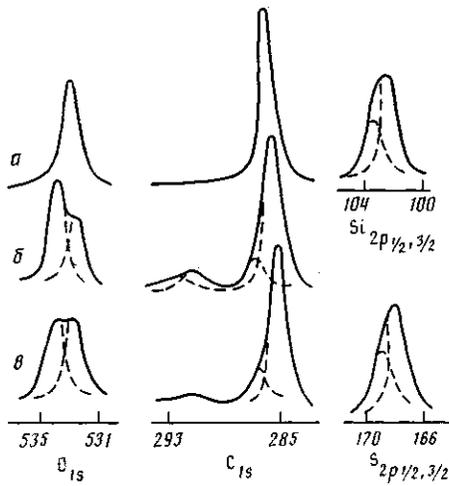


Рис. 1

Рис. 1. Фотоэлектронные спектры гомополимеров ПДМС (а), ПК (б), полисульфона (с)

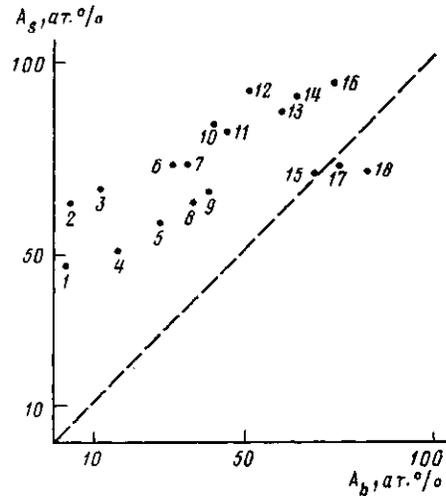


Рис. 2

Рис. 2. Результаты количественного анализа спектров блок-сополимеров полисульфон — ПДМС с $M \cdot 10^{-3}$ блоков составляет 44–1,8 (1); 44–2,5 (2); 13–2,5 (3); 9,0–2,5 (4); 3,5–1,8 (5); 2,5–1,8 (6); 3,5–2,5 (7); 13,0–10,0 (8); 4,5–2,5 (9); 2,5–2,5 (10); 1,5–1,8 (11); 1,5–2,5 (12); 3,5–7,0 (13); 4,5–10,0 (14); 3,5–10,0 (15); 2,5–10,0 (16); 1,5–7,0 (17); 1,5–10,0 (18)

эти блок-сополимеры (ПДМС — 2,2, ПК — 3,5, полисульфон 3,6 Н/м²). Различная поверхностная энергия предопределяет отличие состава поверхности от состава блок-сополимера в объеме. Особый интерес представляют блок-сополимеры с низким содержанием блоков ПДМС, данные о составе поверхности которых отсутствуют в литературе.

С целью исключения низкомолекулярных примесей синтезированные блок-сополимеры пересаждали из хлористого метилена в гексан. Элементный анализ полимеров показал, что концентрация ПДМС в объеме блок-сополимеров, рассчитанная по химической формуле, совпадает или незначительно меньше действительной. Пленки отливались из 3%-ных растворов блок-сополимеров в хлороформе на целлофановую подложку в условиях, исключающих попадание загрязнений. Модификацию высокомолекулярных гомополимеров ПК и полисульфона проводили добавлением в их 2%-ные растворы в хлороформе соответствующих количеств 2%-ных растворов блок-сополимеров с последующим перемешиванием и отливкой совместных растворов на целлофан.

РФЭС-спектры получали на приборе XSAM-800 (Кратос) с использованием MgK_{α} -излучения. Калибровку спектрометра проводили по линиям $Au4f=84,0$ эВ, $Ag3d=368,3$ эВ и $Cu2p=932,7$ эВ. Образцы пленок помещали в камеру с остаточным давлением 10^{-8} – 10^{-9} мм рт. ст. Режим рентгеновской трубки 15 кВ-10 мА. Корреляцию подзарядки образцов проводили по линии $C1s=285,0$ эВ.

Атомное содержание компонент блок-сополимеров рассчитывали по площадям фотоэлектронных пиков $C1s$, $O1s$, $Si2p$. Количественный фактор Q , связывающий площадь пика S и концентрацию определяемого элемента n , определяется по формуле

$$Q = \sigma \beta \lambda (E) T(E) F(E),$$

где σ и β — сечение фотоионизации данного электронного уровня и фактор асимметрии, взятые из работы [8]; λ — длина свободного пробега фотоэлектрона, зависящая от его кинетической энергии ($\lambda \sim E^{1/2}$); T — пропускная способность спектрометра ($T \sim E$); F — эффективность детектора фотоэлектронов ($F \sim E^{1/2}$).

Относительное содержание атомов Si однозначно свидетельствует о концентрации блоков ПДМС на поверхности, так как и в ПК, и в полисульфоне атомы кремния отсутствуют. Относительное содержание блоков ПДМС на поверхности рассчитывали по очевидной формуле

$$n_{\text{ПДМС}} = 4n_{\text{Si}},$$

где n_{Si} — концентрация кремния.

Для интерпретации фотоэлектронных спектров блок-сополимеров были проанализированы спектры гомополимеров (рис. 1). Спектр ПДМС содержит три линии: $O1s=532,6$, $C1s=285,0$ и $Si2p=102,5$ эВ. Спектры ПК и полисульфона имеют более сложную форму, так как линии $O1s$ и $C1s$ представляют собой результат наложения нескольких пиков, соответствующих различным химическим состояниям

Результаты количественного анализа РФЭС-спектров блок-сополимеров полисульфон — ПДМС

ММ блоков ($M \cdot 10^{-3}$)		Атомные концентрации, %		
полисульфон	ПДМС	ПДМС в объеме	ПДМС на поверхности	сера на поверхности
2,5	1,8	32	72	0,7
2,5	2,5	44	80	0,4
2,5	7,0	68	98	0,2
3,5	1,8	28	48	1,0
3,5	2,5	35	72	0,4
3,5	7,0	60	88	0,2

атомов в молекуле. Линия $O1s$ состоит из двух компонент: кислорода группы $C-O-C$ (534 эВ) и группы $O=C$ (532,5 эВ) для ПК или группы $O=S$ (532,5 эВ) для полисульфона. Линия углерода состоит из основного пика (285,0 эВ), пика группы CO (285,9 эВ) и высокоэнергетической части. Для ПК последняя представляет собой суперпозицию shake-up сателлита, появление которого связано с $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в Ph-группе (291,6 эВ) и линии $C1s$ группы $O_2C(O)$ (291,0 эВ). В спектре полисульфона высокоэнергетическая компонента линии углерода состоит лишь из shake-up сателлита. При исследовании поверхности блок-сополимеров относительные площади высокоэнергетических компонент линий $O1s$ и $C1s$ определяются вкладом ПК и полисульфона в общий спектр блок-сополимера.

Толщина исследуемого слоя определяется длиной свободного пробега фотоэлектронов и составляет $\sim 50 \text{ \AA}$.

На рис. 2 приведены результаты количественного анализа спектров полисульфона — ПДМС в широком диапазоне концентраций ПДМС в объеме (от 2,8 до 82 ат. %). Видно, что в подавляющем большинстве образцов наблюдается значительное обогащение поверхности ПДМС-компонентом.

Если образцы разбить на группы, в каждой из которых ММ блоков полисульфона сохраняется постоянной, а ММ блоков ПДМС варьируется от $1,8 \cdot 10^3$ до $7,0 \cdot 10^3$, в случае коротких блоков полисульфона ($M=1,8 \cdot 10^3$) наблюдается фактически полное насыщение поверхности ПДМС (90–100 ат. %). Это подтверждает спектр кислорода, соответствующий кислороду чистого ПДМС, отсутствие shake-up сателлита пика $C1s$ и почти полное отсутствие пика серы. В случае более длинных блоков полисульфона содержание ПДМС в поверхностном слое закономерно растет с увеличением его в объеме, концентрация серы при этом уменьшается (таблица).

Эта тенденция нарушается при увеличении ММ блоков ПДМС до $1,0 \cdot 10^4$ (на рис. 2 этим образцам соответствуют точки 15, 16, 18). В данном случае, несмотря на высокое объемное содержание этого блока, его концентрация на поверхности резко падает. В спектре наблюдается shake-up сателлит, что свидетельствует о существенном повышении концентрации полисульфона на поверхности. По-видимому, при большой длине ПДМС-цепи происходит изменение морфологии поверхностного слоя. Аномальное появление блоков полисульфона может быть объяснено сворачиванием в клубок ПДМС-цепи.

В образцах с низким содержанием ПДМС (2,8–4 ат. %), что соответствует короткому ПДМС-блоку и длинному полисульфону, было обнаружено значительное обогащение (40–60 ат. %) поверхности ПДМС-компонентом. Таким образом, в широком диапазоне соотношений длин блоков содержание ПДМС на поверхности составляет не менее 40 ат. %.

Измерение угловой зависимости РФЭС линий дает возможность исследовать профиль образцов по глубине до 50 \AA не нарушая поверхностного слоя. Анализ угловой зависимости проводили для двух образцов. Образец 1 имел низкое содержание ПДМС в объеме (12 ат. %) и ММ блоков ПДМС и полисульфона $2,5 \cdot 10^3$ и $13 \cdot 10^3$ соответственно. Образец 2 имел 68 ат. % ПДМС в объеме и ММ блоков ПДМС и полисульфона $7,0 \cdot 10^3$ и $2,5 \cdot 10^3$ соответственно. Угол α уменьшался с шагом 5° . РФЭС-спектры для трех углов представлены на рис. 3. Видно, что по мере уменьшения глубины анализируемого слоя содержание блоков ПДМС увеличивается от 76 до 94 ат. %, пик серы и сателлит линии $C1s$ при нормальной съемке четко

Рис. 3. Фотоэлектронные спектры блок-сополимера полисульфон — ПДМС с $M \cdot 10^{-3}$ блоков, равной 13–2,5 для трех значений угла α . *a* — 15° , $d \approx 13$ Å; *b* — 30° , $d \approx 25$ Å; *c* — 90° , $d \approx 50$ Å. Содержание ДМС 96 (*a*), 84 (*b*) и 76 ат. % (*c*)

Рис. 4. Зависимость содержания ПДМС на поверхности от содержания добавленного блок-сополимера *L*. Для смесей полисульфона с блок-сополимерами полисульфон — ПДМС (1, 2) и ПК с ПК — ПДМС (3, 4). $M \cdot 10^{-3}$ блоков составляет 3,5–1,8 (1); 3,5–7,0 (2); 1,8–1,0 (3) и 8,0–1,0 (4)

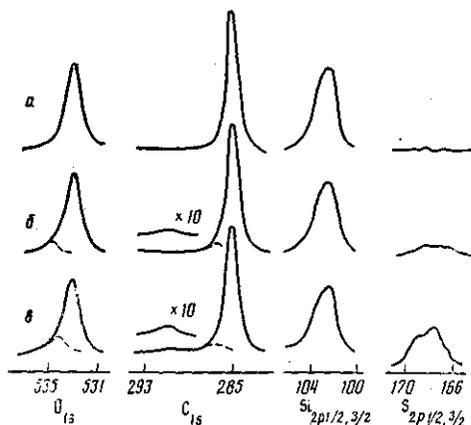


Рис. 3

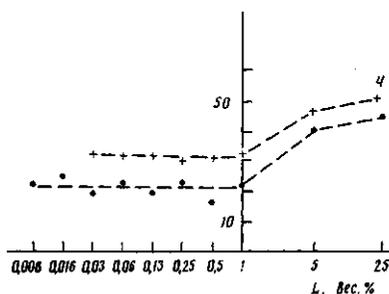
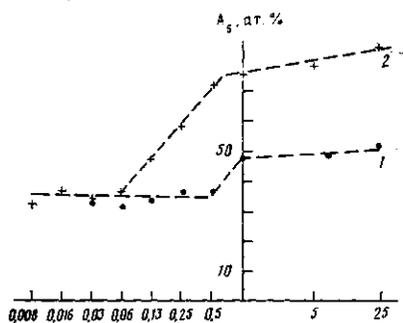


Рис. 4

видны ($\alpha=90^\circ$), далее, по мере уменьшения угла, они уменьшаются и при $\alpha=15^\circ$ полностью исчезают.

В образце 1 соотношение блоков ПДМС и полисульфона монотонно изменяется по глубине. Так как РФЭС-спектр суммирует информацию по всей глубине анализируемого слоя, эти экспериментальные данные можно интерпретировать образованием на поверхности образца пленки чистого ПДМС. Возможно и постепенное повышение концентрации к поверхности. Съемка по углам образца 2 не дала таких различий в спектрах. Очевидно, что в образце 2, имеющем длинные ПДМС-блоки, в поверхностном слое толщиной >50 Å концентрация ПДМС не изменяется, и пленка имеет однородную по глубине структуру. Полученный профиль соответствует модели, предложенной в работе [3], в которой цепи ПДМС укладываются нормально к поверхности, и морфология сохраняется неизменной на расстояниях порядка глубины выхода фотоэлектронов. Таким образом, в зависимости от соотношения длин цепей полисульфона и ПДМС могут реализовываться различные конфигурации полимерных молекул и, следовательно, различная морфология поверхности.

В исследованных ПК — ПДМС блок-сополимерах ММ блоков ПДМС была одинаковой ($M=1,03 \cdot 10^3$), а ММ жестких блоков ПК у пяти образцов варьировалась от $1,8 \cdot 10^3$ до $8,0 \cdot 10^3$. При этом содержание ПДМС в объеме изменялось от 28 до 7 ат.%. Для каждого состава были синтезированы образцы как со статистическим, так и с регулярным чередованием блоков. Количественный анализ РФЭС-спектров показал, что во всех случаях происходит обогащение поверхностного слоя ПДМС до 50–60 ат.% вне зависимости от способа чередования блоков в молекуле и длины ПК-фрагмента. Это полностью согласуется с результатами исследования ПСН — ПДМС блок-сополимеров и позволяет сделать вывод, что поверхность ПДМС блок-сополимеров стабильно обогащается ПДМС, и на формирование поверхности не влияет длина второго фрагмента и регулярность чередования блоков.

Как и в случае пленок чистых блок-сополимеров, в гомополимерах, модифицированных блок-сополимерами, анализировали не только атомное

содержание кремния и серы на поверхности, но и соотношение компонент линий углерода и кислорода.

Для модификации полисульфона были использованы два различных ПСН — ПДМС блок-сополимера с одинаковыми блоками полисульфона и различными ПДМС-блоками. На рис. 4, а приведена зависимость содержания ПДМС на поверхности от весовой концентрации добавленного блок-сополимера. Видно, что поверхность значительно обогащена ПДМС-компонентом. При концентрации модифицирующей добавки $< 0,5$ для образца 1 и $0,05$ для образца 2 концентрация ПДМС стабилизируется и даже для $0,005\%$ -ной смеси поверхность на 30% состоит из атомов ПДМС-компонента. При повышении концентрации блок-сополимера в смеси $> 1\%$ состав поверхности становится таким же, как в чистом блок-сополимере.

Аналогичная картина наблюдается при модификации гомополимера ПК блок-сополимером ПК — ПДМС (рис. 4, б). В этом случае были взяты два блок-сополимера с одним и тем же ПДМС-блоком и различными ПК. При сравнении экспериментальных результатов видно, что поверхность образца 4 обогащена более значительно. Общей особенностью является слабая зависимость степени обогащения поверхности ПДМС фрагментом при добавлении блок-сополимера в гомополимер в количестве $\leq 1\%$.

Концентрацию модифицирующей добавки, после превышения которой степень обогащения поверхности блок-сополимером резко повышается, авторы работы [6] назвали «критической». Как видно из рис. 4, критическая концентрация зависит от длины блоков ПДМС и их содержания в блок-сополимере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clark D. T., Peeling J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 3. P. 543.
2. McGrath J. E., Dwight D. W., Riffle J. S., Davidson T. F., Webster D. C., Vis Wandt-han R. // Amer. Chem. Soc. Division of Polymer Chem. 1979. V. 20. № 2. P. 528.
3. Shmitt R. L., Gardella J. A., Magill J. M., Salvati L., Chin R. L. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2675.
4. Thomas H. R., O'Malley J. J. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 323.
5. LeGrand D. G., Gaines G. L. // Amer. Chem. Soc. Division of Polymer Chem. 1970. V. 11. № 2. P. 442.
6. Dwight D. T., McGrath J. E., Beck A. R., Riffle J. S. // Amer. Chem. Soc. Division of Polymer Chem. 1979. V. 20. № 1. P. 703.
7. Носей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980.
8. Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1979. V. 23. № 5.

Институт синтетических
полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию
28.VIII.1987

X-RAY PHOTOELECTRONIC SPECTROSCOPY STUDY OF THE SURFACE OF SILOXANE-CONTAINING BLOCK COPOLYMERS

Gorelova M. M., Levin V. Yu., Dubchak I. L., Zhdanov A. A.,
Makarova L. I., Storozhuk I. P., Koroleva S. S.

S u m m a r y

Formation of the surface of polysulfone — polydimethylsiloxane and polycarbonate — polydimethylsiloxane block copolymers has been studied by X-ray photoelectronic spectroscopy method in the wide range of block lengths ratios. For the $0.7-15.0\%$ content of the polydimethylsiloxane block in the volume its surface concentration is equal to $60-100\%$. The modification of the surface of polycarbonate and polysulfone homopolymers films by introducing of block copolymers has been studied. The morphology of the surface layer for various ratios of blocks lengths in block copolymers is described.