

УДК 541(64+18)

© 1992 г. М. М. Горелова, А. И. Перцин, Л. И. Макарова,  
Л. В. Филимонова, В. Ю. Левин

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ В БИНАРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован состав поверхности различных бинарных систем на основе ПДМС, поликарбоната и полисульфона: блок-сополимеров, смесей гомополимеров, смесей гомополимера с сополимером и смесей сополимеров. Для всех типов полимерных систем установлено существенное обогащение поверхности силоксановой компонентой. При заданном объемном содержании силоксана наибольшая степень обогащения наблюдалась в смесях гомополимеров, а наименьшая – в блок-сополимерах. В смесях двух сополимеров наблюдалось необычное изменение состава поверхностного слоя: добавление богатого силоксаном сополимера в сополимер с низким содержанием силоксана приводило к снижению поверхностной концентрации силоксана. Предложена микроскопическая модель строения поверхностного слоя, объясняющая наблюдаемые закономерности формирования поверхности.

Как известно, многие свойства полимерных материалов определяются составом и строением их поверхности. К числу таких поверхностно-чувствительных свойств относятся адгезия, смачиваемость, биосовместимость, фрикционные характеристики и т. д. В двух- и многокомпонентных полимерных системах (сополимерах или смесях полимеров) состав поверхности может значительно отличаться от объемного состава из-за различий в поверхностных энергиях компонент. В общем случае различия между поверхностным и объемным составом зависят от разности поверхностных энергий компонент, природы растворителя, из которого отливаются пленка, а также от условий формирования поверхности (температуры, скорости удаления растворителя и т. д.). Кроме того, при заданном валовом объемном составе и прочих равных условиях состав поверхности зависит от типа полимерной системы и должен быть различным для блок-сополимера, смеси гомополимеров, смеси гомополимера и блок-сополимера и смеси блок-сополимеров.

Если влияние термодинамических и кинетических факторов на состав поверхностных слоев полимера изучено более или менее детально [1–5], то сопоставлению различных типов полимерных систем посвящены лишь единичные работы [6–8], выполненные на весьма ограниченном круге объектов. В настоящей работе мы проводим детальный сравнительный анализ закономерностей формирования поверхности в различных полимерных системах на основе ПДМС, ПК и полисульфона (ПСН). Для определения состава поверхностных слоев использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), позволяющий проводить анализ поверхности до глубины  $\sim 50 \text{ \AA}$ .

В работе использовали высокомолекулярные гомополимеры ПК с  $M=3,6 \cdot 10^4$ , ПСН с  $M=4,0 \cdot 10^4$  и ПДМС с  $M=5,0 \cdot 10^5$ , а также блок-сополимеры ПДМС – поли(бисфенол А сульфон) (табл. 1, образцы 1–19) и ПДМС – поли(бисфенол А карбонат)

Таблица 1

## Характеристика блок-сополимеров

Сополи-мер, №	Молекулярная масса блока $M \cdot 10^{-2}$		ПДМС, мас. %	Сополи-мер, №	Молекулярная масса блока $M \cdot 10^{-2}$		ПДМС, мас. %
	ПДМС	ПСН или ПК			ПДМС	ПСН или ПК	
Сополимер ПСН/ПДМС							
1	18	15	55	14	100	45	69
2	25	15	63	15	25	90	22
3	70	15	82	16	25	130	16
4	100	15	87	17	100	130	44
5	18	25	87	18	18	440	3,9
6	25	25	42	19	25	440	5,4
7	70	25	50	Сополимер ПК/ПДМС			
8	100	25	74	20	10,3	25	29
9	18	35	80	21	24	25	49
10	25	35	34	22	54	25	68
11	35	35	41	Сополимер ПК/ПУ/ПДМС			
12	100	35	66	23*	10,3	28	27
13	25	45	74	24*	17,9	20	47
			36				

\* В отличие от сополимеров 20–22 сополимеры 23 и 24 содержат диуретановый фрагмент  $-\text{[CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC(O)NH}_2\text{CH}_2-$  между блоками ПДМС и ПК.

(образцы 20–24). Сополимеры 23 и 24 отличались от сополимеров 20–22 наличием диуретанового фрагмента между блоками ПДМС и ПК. Соотношения блоков в использованных сополимерах приведены в табл. 1, а их более детальная характеристика дана в работах [9–11]. В исследованиях смесей использовали следующие системы: смеси гомополимеров ПК+ПДМС и ПСН+ПДМС; смеси гомополимера и блок-сополимера ПК+ПК/ПДМС – (сополимер 22), ПК+ПК/ПУ/ПДМС (24), и ПСН+ПСН/ПДМС(9); смеси блок-сополимеров ПК/ПУ/ПДМС(23)+ПК/ПДМС(22). (Здесь и далее символы + и / используются для разделения компонент смесей и сополимеров соответственно; во всех обозначениях смесей первой приводится аббревиатура основы и затем – добавки; цифры в скобках являются ссылкой на номер сополимера в табл. 1.)

Пленки гомо- и блок-сополимеров отливали из 2%-ного раствора в хлороформе на целлофановую подложку. Пленки смесей отливали из предварительно смешанных растворов отдельных компонент в хлороформе. Предельное содержание добавки определялось несовместимостью компонент – исследовали только смеси, дающие однородные пленки, без видимых макроскопических признаков расслоения (таких, как появление островков отдельных фаз, растрескивание или охрупчивание пленки и т. п.). Последовательное уменьшение концентрации одной компоненты в объеме другой достигалось разбавлением раствора смеси А+В равным объемом раствора В.

РФЭ-спектры получали на приборе XSAM-800 (Кратос) с использованием излучения  $\text{MgK}\alpha$  в вакууме порядка  $10^{-8}$  Па. Корреляцию подзарядки образцов проводили по линии C1s (285,0 эВ). Количественный анализ спектров осуществляли по интегральным интенсивностям линий с использованием сечений фотоионизации из работы [12] и эмпирически подобранный функции пропускания анализатора, пропорциональной  $E_{\text{кин}}^{3/2}$ .

На рис. 1 (кривые 1–4) показаны РФЭС-линии C1s (рис. 1, а) и O1s (рис. 1, б) гомополимеров ПДМС, ПСН и ПК, а также диуретана (ДУ) – аддукта дифенилметандиизоцианата с этианолом, моделирующего диуретановый фрагмент блок-сополимеров ПК/ПУ/ПДМС. Вертикальными линиями отмечены компоненты линий, соответствующие отдельным функциональным группам соединений. Результаты покомпонентного количественного анализа линий C1s и O1s сведены в табл. 2 вместе с данными анализа линий остальных элементов. Данные табл. 2 показывают, во-

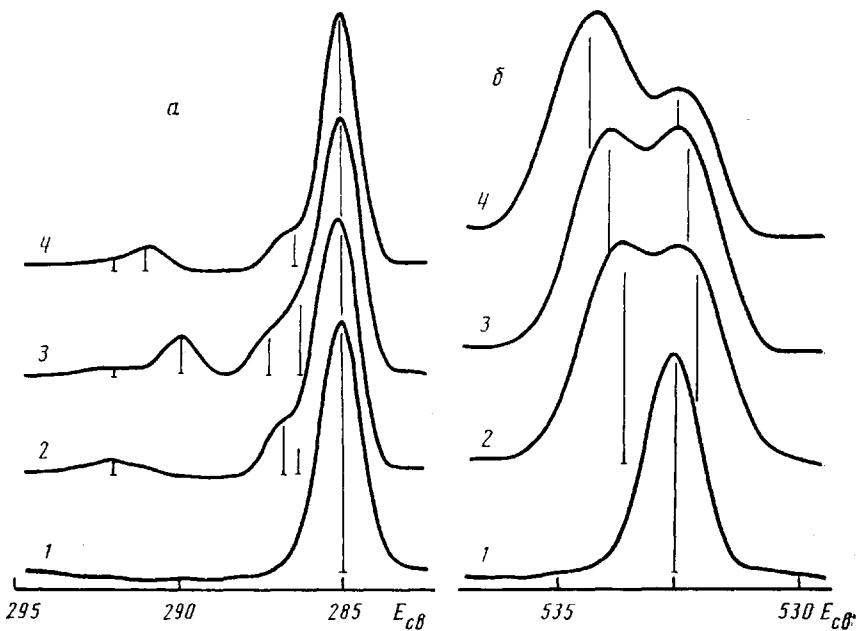


Рис. 1. Линии C1s (а) и O1s (б) в РФЭ-спектрах ПДМС (1), ПСН (2), ДУ (3) и ПК (4)

первых, что РФЭ-спектры хорошо воспроизводят стехиометрический состав гомополимеров и ДУ и, следовательно, использованные параметры количественного анализа вполне адекватны для рассматриваемого круга объектов. Во-вторых, из табл. 2 видно, что в РФЭ-спектрах ПДМС, ПК, ПСН и ДУ имеются линии и отдельные компоненты линий, которые строго характеристичны для каждого индивидуального соединения и которые могут быть использованы для определения соотношения блоков в поверхностных слоях сополимеров и смесей. К таким линиям относятся, очевидно, линии S2p, Si2p и N1s, которые позволяют легко рассчитать поверхностное содержание сульфоновых, силоксановых и уретановых групп, исходя из содержания S, Si и N соответственно. Кроме того, поверхностный состав ДУ-блоков может быть независимо рассчитан по интегральной интенсивности компоненты ОС(О)N с  $E_{cb}=290,0$  эВ; состав ПК-блоков — по компоненте ОС ( $E_{cb}=534,4$  эВ), а состав ПСН — по компоненте О=S ( $E_{cb}=533,7$  эВ).

Во всех рассмотренных блок-сополимерах и смесях наблюдалась строгая аддитивность РФЭС-линий многокомпонентной системы по отношению к линиям ее отдельных компонент.

Мы начнем обсуждение результатов количественного анализа с бинарных систем ПСН и ПДМС. На рис. 2, а показана зависимость концентрации силоксана в поверхностном слое от его концентрации в объеме для сополимеров ПСН/ПДМС, смесей ПСН+ПДМС и смесей ПСН+ПСН/ПДМС(9). Штриховая линия соответствует равенству объемной и поверхностной концентраций силоксана. Видно, что все экспериментальные точки лежат существенно выше штриховой линии, т. е. поверхность всех полимеров обогащена силоксановой компонентой. Это обстоятельство не является неожиданным, поскольку поверхностная энергия ПДМС почти на 14 дин/см ниже поверхностной энергии ПСН.

Таблица 2

## Отнесение РФЭС-линий и результаты количественного анализа гомополимеров и диуретана

Линия компонента	$E_{\text{СВ}}$ , эВ	Атомная концентрация, %		
		стехиометрическая	экспериментальная	
ПДМС				
C1s	285,0	50	50	
O1s	532,6	25	25	
Si2p	102,6	25	25	
ПСН				
C1s	CH CS CO $\pi-\pi^*$	285,0 286,3 286,7 292,0	66 6 13	70 6 12
O1s	O=C O=S	532,1 533,7	6 6	5 5
S2p		167,6	3	4
ДУ				
C1s	CH CN, CCO CO C(O)ON $\pi-\pi^*$	285,0 286,3 287,3 290,0 192,0	44 16 8 8	45 14 6 7
O1s	O=C O-C	532,3 534,0	8 8	9 8
N1s		400,7	8	8
ПК				
C1s	CH CO C(O)OO $\pi-\pi^*$	285,0 286,5 291,0 292,0	71 11 6	71 12 6
O1s	O=C O-C	532,6 534,4	3 9	5 8

\* Сателлит линии C1s, связанный с  $\pi-\pi^*$ -переходом.

В случае блок-сополимеров наклон прямой, аппроксимирующей экспериментальные точки, показывает, что степень обогащения (определенная как отношение концентрации силоксана на поверхности к его концентрации в объеме) растет с уменьшением содержания силоксана. Так, например, для сополимеров 16 и 18 с объемным содержанием ПДМС 12 и 2,8% степень обогащения равна 4 и 15 соответственно.

Поверхностный состав всех трех типов систем можно сравнить в области концентраций от 3 до 15%, общей для сополимеров и смесей. Как и следовало ожидать, степень обогащения поверхности силоксаном минимальна в сополимерах и максимальна в смесях гомополимеров. Это очевидно обусловлено отсутствием в смесях химической связи между отдельными компонентами, что облегчает миграцию силоксановой компоненты к поверхности. Смесь гомополимера и сополимера занимает промежуточное положение по степени обогащения, а блок-сополимеры характеризуются минимальным обогащением.

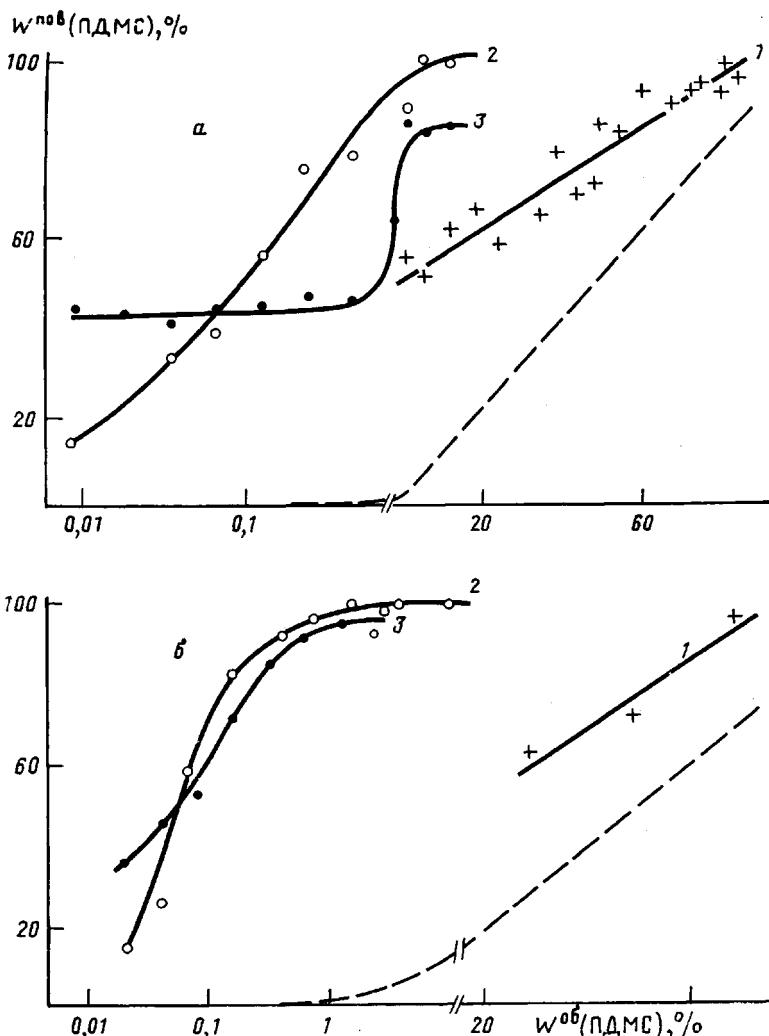


Рис. 2. Зависимость поверхностного содержания ПДМС от его содержания в объеме для блок-сополимеров и смесей. а: 1 – блок-сополимеры ПСН/ПДМС, 2 – смеси ПСН+ПДМС, 3 – смеси ПСН+ПСН/ПДМС(9). б: 1 – блок-сополимеры ПК/ПДМС, 2 – смеси ПК+ПДМС, 3 – смеси ПК+ПК/ПДМС(22)

При концентрации силоксановой добавки выше 1% поверхность смеси ПСН+ПДМС состоит из чистого силоксана (100% ПДМС), а поверхностный слой смеси ПСН+ПСН/ПДМС(9) оказывается состоящим из чистого сополимера 9 с присущей ему степенью обогащения (80% ПДМС).

Как видно из рис. 2, а, при объемной концентрации ПДМС выше 0,1% чистый силоксан является более эффективной добавкой, чем сополимер, в том смысле, что обеспечивает более высокую степень обогащения поверхности силоксаном. Необходимо в то же время отметить, что в пленках, модифицированных чистым силоксаном, предел несовместимости наступает при гораздо меньшем объемном содержании силоксана по сравнению с пленками ПСН+ПСН/ПДМС того же валового состава.

При малых содержаниях ПДМС в объеме (<0,1%) более эффективной добавкой оказывается, наоборот, блок-сополимер ПСН/ПДМС, позво-

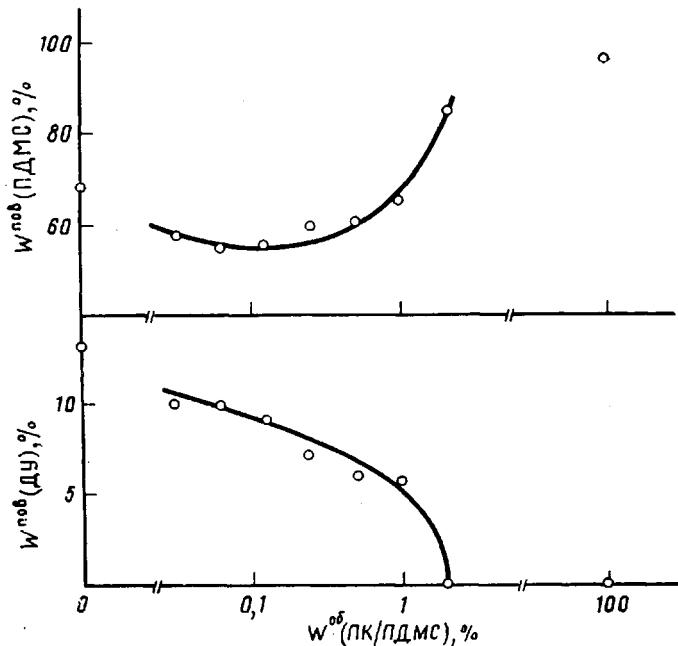


Рис. 3. Содержание блоков ПДМС и ДУ в поверхностном слое смеси ПК/ПДМС(22) + ПК/ПУ/ПДМС(23) в зависимости от объемной концентрации сополимера 22

ляющий достичь огромных степеней обогащения (около 2000). Подобные степени обогащения в системе ПСН+ПСН/ПДМС обусловлены появлением «плато» на концентрационной кривой поверхность – объем в области низких содержаний ПДМС (рис. 2, а). Аналогичное «плато» наблюдалось нами в смесях ПСН с другими сополимерами ПСН/ПДМС [7], а также отмечено в работах других авторов (например, работа [13]).

В бинарных системах на основе ПК и ПДМС закономерности обогащения поверхности силоксаном были аналогичны (рис. 2, б). Единственное отличие имело место в смесях типа гомополимер+сополимер, которые не обнаруживали характерного «плато» вплоть до 0,013% силоксана в объеме.

Как следует из рассмотренных результатов, поверхностные слои гомополимера можно значительно насытить силоксаном путем добавления малых количеств чистого ПДМС или его сополимера с данным гомополимером. Это обстоятельство можно использовать на практике для придания полимеру ценных поверхностных свойств силоксана (низкая смачиваемость, тромборезистентность и т. д.) без существенного изменения объемных свойств исходного полимера. Кроме того, обработка обогащенной силоксаном поверхности такими окисляющими агентами, как кислородная плазма или атомарный кислород, может приводить к формированию сверхтонкого кварцеводобного поверхностного слоя с уникальными газоразделительными и защитными свойствами [14, 15].

Проблема насыщения поверхности силоксаном может возникать и в случае силоксановых блок-сополимеров, которые сами по себе, как видно из рис. 2, характеризуются сравнительно низкой степенью обогащения. Для увеличения поверхностного содержания силоксана в блок-сополимере логично использовать в качестве добавки такой же блок-сополимер, но с большей длиной гибкого блока.

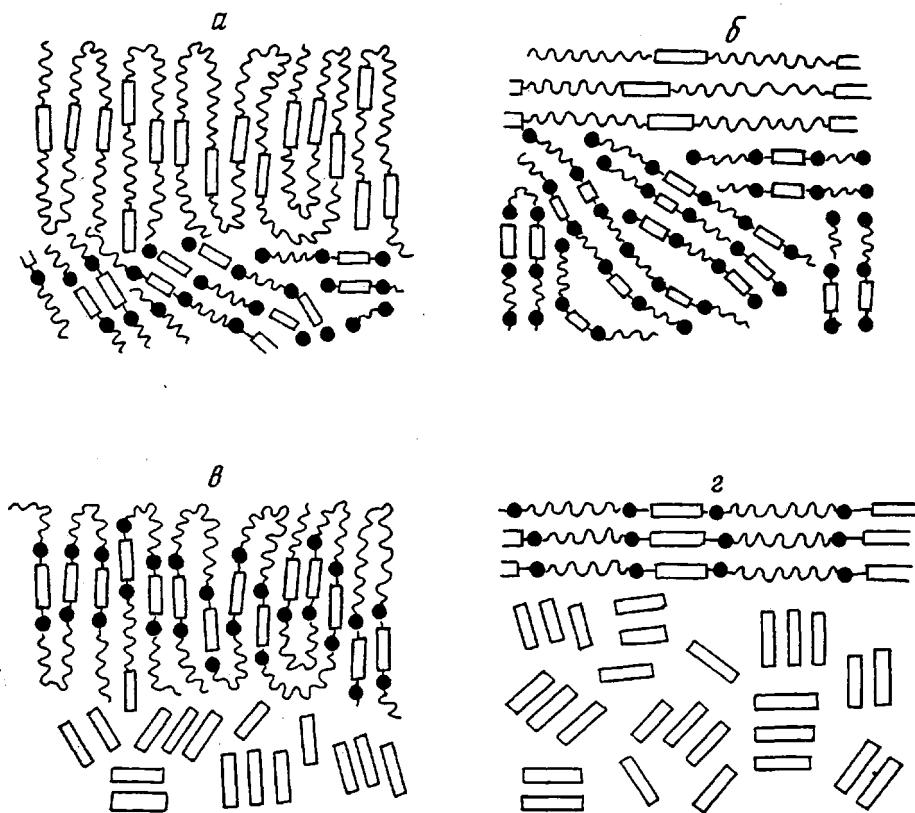


Рис. 4. Схематическое представление структуры поверхности для смеси ПК/ПДМС(22)+ПК/ПУ/ПДМС(23) с высоким (а) и низким (б) содержанием сополимера 22 и смеси ПК+ПК/ПУ/ПДМС(24) с высоким (в) и низким (г) содержанием сополимера 24

Закономерности формирования поверхности в смесях блок-сополимеров изучали на смесях сополимеров 22 и 23 (табл. 1). В качестве основы использовали сополимер 23, имеющий короткий гибкий блок ( $M=1030$ ) и невысокое поверхностное содержание силоксана (67%). Модифицирующей добавкой служил сополимер 22, в котором длина гибкого блока составляет 5400, а поверхность состоит из практически чистого ПДМС (96%). Сополимер-основа отличался от добавки также наличием диуретановых фрагментов, что делало эти сополимеры различимыми в РФЭ-спектрах.

Исходя из закономерностей, выявленных при анализе смесей гомополимеров с сополимерами, можно было ожидать, что поверхность всех модифицированных сополимеров будет обогащена ПДМС в большей степени, чем поверхность исходного сополимера-основы 23. В действительности картина оказалась совершенно иной. Как видно из рис. 3, добавление сополимера 22 в сополимер-основу 23 первоначально приводит к падению поверхностного содержания силоксана. В области от 0,03 до 0,5% сополимера-добавки поверхностное содержание ПДМС почти не изменяется и лишь затем начинает возрастать. При 1% добавки содержание силоксана в поверхностных слоях «возвращается» к величине, характерной для исходного сополимера-основы. При этом, однако, поверхность смеси сформирована в основном из молекул модификатора, поскольку наблюдаемое поверхностное содержание диуретановых фрагментов

(рис. 3) существенно ниже величины, характерной для чистого сополимера-основы (14%).

Наличие на поверхности смеси слоя, состоящего преимущественно из молекул модифицирующей добавки, подтверждено данными угловых съемок РФЭС. Так, при изменении угла сбора электронов от 90° до 30°, что соответствовало двукратному уменьшению глубины анализа, наблюдалось почти полное исчезновение сигнала от диуретановых фрагментов.

Обобщая данные, приведенные на рис. 3, можно заключить, что добавление обогащенного силоксаном сополимера 22 в сополимер 23 с низким содержанием силоксана повышает поверхностную концентрацию силоксана, лишь начиная с некоторого предельного содержания добавки. При меньших содержаниях добавки поверхность смеси обедняется силоксаном, несмотря на то что поверхностные слои состоят преимущественно из молекул добавки.

Столь необычному поведению поверхности смесей можно дать следующее объяснение. Примем, что из-за несовместимости компонентов смеси и микрофазного расслоения на поверхности образца формируется слой, состоящий преимущественно из макромолекул сополимера-добавки (как и в смесях типа гомополимер+сополимер). При больших содержаниях добавки (>2%) толщина поверхностного слоя достаточно велика, что позволяет макромолекулам добавки ориентироваться так же, как и в чистом сополимере-добавке: силоксановыми блоками к границе раздела с воздухом, а блоками ПК – к объему (рис. 4, а). Наблюдаемая поверхностная концентрация силоксана в такой системе должна стремиться к величине, характерной для поверхности чистой добавки (96% ПДМС).

В смесях с низким содержанием сополимера-добавки (<0,5%, рис. 4, б) поверхностный слой становится столь тонким, что макромолекулы добавки уже лишены возможности трехмерной переориентации в пространстве, так как оказываются «зажатыми» между границей раздела с воздухом и сополимером-основой. Отсутствие трехмерной свободы перемещений в таком квази-двумерном слое заставляет макромолекулы модификатора ориентироваться преимущественно параллельно поверхности, так что отдельные блоки макромолекул становятся почти равнодоступными для РФЭС. В результате этого наблюдаемая поверхностная концентрация силоксана должна стремиться к величине, соответствующей стехиометрическому (объемному) составу сополимера-добавки (68% ПДМС – табл. 1).

В реальном РФЭС-эксперименте могут наблюдаться отклонения от этой величины, если глубина анализа превышает толщину поверхностного слоя и анализ «захватывает» подповерхностные слои образца. В общем случае подповерхностные слои сополимера-основы должны быть обеднены силоксаном по сравнению со свободной поверхностью чистого сополимера-основы. Совокупный эффект формирования подобной слоистой структуры – уменьшение наблюдаемого содержания силоксана, что и имеет место в нашем случае.

Эффект переориентации макромолекул добавки параллельно поверхности образца должен быть общим для всех типов разбавленных смесей. Для проверки этого предположения нами были исследованы смеси типа ПК+ПК/ПУ/ПДМС(24). На рис. 5 показана поверхностная концентрация силоксана и диуретана как функция объемного содержания добавки. Там же приведено отношение числа блоков ДУ и ПДМС в поверхностном слое. Данное отношение не зависит от присутствия гомополимера в анализируемом слое и является удобной характеристикой расположения макромолекул сополимера-добавки на поверхности.

Из рис. 5 видно, что с ростом концентрации сополимера в смеси монотонно растет концентрация силоксана на поверхности. Одновременно растет содержание диуретана, достигая величины в 15%, что превышает

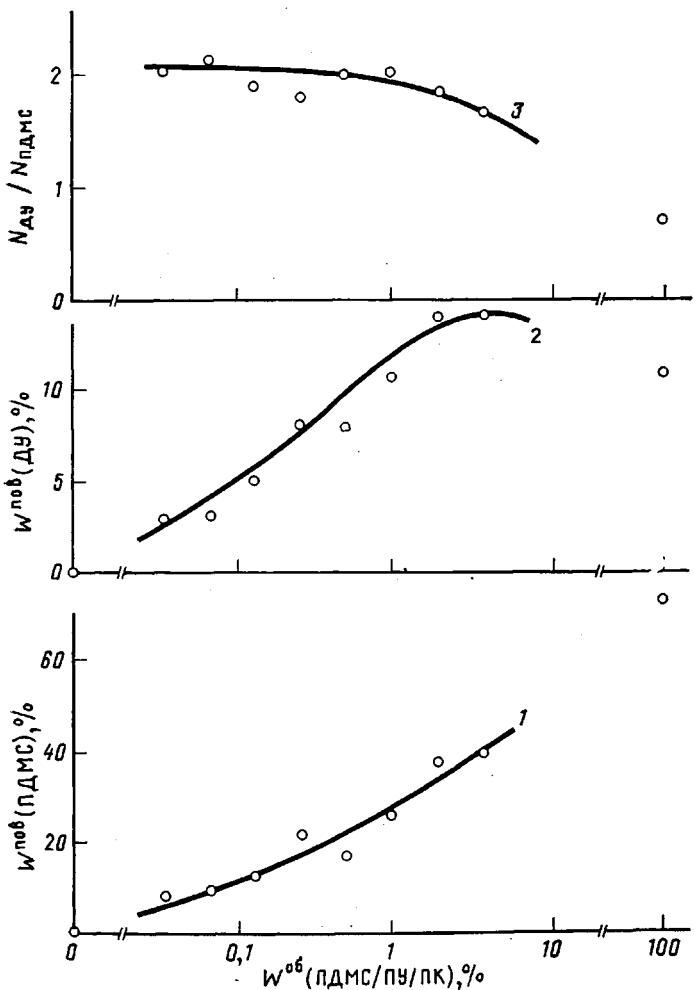


Рис. 5. Изменение содержания блоков ПДМС (1) и ДУ (2) и их соотношения (3) в поверхностном слое смеси ПК+ПК/ПУ/ПДМС(24) в зависимости от объемной концентрации сополимера 24

концентрацию диуретана в поверхностном слое чистого сополимера-добавки. Отношение ДУ/ПДМС в смесях слабо зависит от концентрации сополимера и примерно равняется двум, что соответствует стехиометрическому соотношению блоков и значительно превышает величину, наблюдавшуюся в чистом сополимере (0,75). Угловая съемка РФЭ-спектров показала, что отношение ДУ/ПДМС-2 практически не меняется при уменьшении глубины анализируемого слоя.

Схематическое представление поверхностных слоев смеси ПК+ПК/ПУ/ПДМС(24) для случая «толстого» и «тонкого» слоя сополимера-добавки дано на рис. 4. В случае толстого слоя (рис. 4, б) поверхность смеси организована так же, как и поверхность чистого сополимера-добавки: гибкие блоки обращены к границе раздела с воздухом, а блоки ДУ частично вытеснены из поверхностного слоя. Наблюдаемое отношение ДУ/ПДМС для такой структуры должно быть меньше стехиометрического (объемного), а его величина во многом определяться глубиной РФЭ-анализа. В случае тонкого слоя (рис. 4, г) отношение ДУ/ПДМС пример-

но равно стехиометрическому и не зависит от глубины анализируемого слоя.

Таким образом, экспериментальные результаты для смесей полимеров хорошо описываются предложенной моделью строения поверхности. Важным общим следствием, вытекающим из этой модели, является то, что в области высоких содержаний добавки поверхностный состав смеси должен стремиться к величине, равной поверхностному составу чистой добавки, а в области низких содержаний — к величине, отвечающей объемному (стехиометрическому) составу добавки. Этот вывод подтверждается анализом экспериментальных результатов, приведенных в работах других авторов. Так, рассмотрение данных угловых съемок РФЭС, полученных в работе [7] для смесей ПСН+ПСН/ПДМС, показало, что при уменьшении глубины анализа и содержания добавки наблюдаемая поверхностная концентрация силоксана действительно становится близкой к величине, соответствующей стехиометрическому составу чистого сополимера-добавки. В области высоких содержаний добавки состав поверхности смеси стремится к поверхностному составу чистого сополимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clark D. T., Peeling J. J., O'Malley J. J. // J. Polymer. Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 3. P. 543.
2. Thomas H. R., O'Malley J. J. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 3. P. 996.
3. Thomas H. R., O'Malley J. J. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1316.
4. Kugo K., Murashima M., Hayashi T. // Polymer J. 1983. V. 15. № 2. P. 267.
5. Schmitt R. L., Gardella J. A., Magill J. H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2675.
6. Sha'aban A. K., McCartney S., Patel N. M., Yilgor I., Riffle J. S. // Polymer Preprints. 1983. V. 24. P. 130.
7. Patel N. M., Dwight D. W., Hedrick J. L., Webster D. C., McGrath J. E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 9. P. 2689.
8. Shmitt R. L., Gardella J. A., Salvati L. J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 4. С. 648.
9. Noshay A., Matzner M. M., Meriam C. N. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 11. P. 3147.
10. Мартиросов В. А., Квачев Ю. П., Литвинов В. М., Макарова Л. И., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Левин В. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 9. С. 688.
11. Райгородский И. М., Гольберг Э. Ш. Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1987.
12. Band I. M., Kharitonov Yu. I., Trzhashkovaya M. B. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1979. V. 23. № 5. P. 443.
13. Dwight D. W., McGrath J. E., Beck A. R., Riffle J. S. // Polymer Preprints. 1979. V. 20. P. 704.
14. Gorelova M. M., Levin V. Yu., Pertsin A. J., Krasheninnikov E. G. Intern. Symp. of Membranes for Gas and Vapor Separation. Suzdal, 1989. P. 109.
15. Arnold C. A., Summers L. D., McGrath J. E. // Polymer Engng Sci. 1989. V. 29. № 11. P. 2734.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР, Москва

Поступила в редакцию  
06.03.91

Институт синтетических полимерных  
материалов АН СССР, Москва

**M. M. Gorelova, A. I. Pertsin, L. I. Makarova,  
L. V. Filimonova, V. Yu. Levin**

**REGULARITIES OF SURFACE FORMATION  
IN BINARY POLYMER SYSTEMS**

**S u m m a r y**

The composition of the surface of various binary systems on the base of PDMS, PC and polysulfone: block copolymers, homopolymers mixtures, mixtures of a homopolymer with a copolymer and copolymers mixtures has been studied by the X-ray photoelectronic spectroscopy method. For all the types of polymer systems the essential enrichment of the surface with the siloxane component is shown. For the given volume content of siloxane the highest degree of enrichment is observed in homopolymers mixtures, while the lowest one – in block copolymers. In mixtures of two copolymers the unusual change of the surface layer composition is observed: an addition of a copolymer with high content of siloxane to a copolymer with its low content results in the decrease of the surface concentration of siloxane. The microscopic model of the surface layer structure is proposed explaining the observed phenomena of the surface formation.