

УДК 541.64.539.3:547.1'128

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ СЕГРЕГАЦИЮ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА В ЕГО СМЕСЯХ С ПОЛИХЛОРОПРЕНОМ¹

© 1996 г. М. М. Горелова, А. И. Перчин, И. О. Волков, Л. В. Филимонова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 07.02.95 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучен состав поверхности смесей полихлоропрена с 0.5% ПДМС в ходе одноосной вытяжки образца. Результаты измерений сопоставлены с расчетными данными, вытекающими из двух различных моделей массопереноса. Сделаны предположения относительно возможного механизма воздействия деформации на поверхностную сегрегацию силоксана.

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностная сегрегация компонентов с более низкой поверхностной энергией – явление, типичное для многокомпонентных полимерных систем (как сополимеров, так и полимерных смесей) [1]. Можно даже утверждать, что для многокомпонентных полимеров различия между поверхностным и объемным составом являются скорее правилом, нежели исключением. В последние годы интерес к поверхностной сегрегации в полимерах значительно возрос. Это связано, во-первых, с распространением таких мощных неразрушающих методов анализа поверхности как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и спектроскопия ионного рассеяния, которые дают информацию о химическом составе поверхностных слоев полимера толщиной от нескольких единиц до нескольких десятков ангстрем. Во-вторых, интерес к поверхностной сегрегации в полимерах вызван пониманием того обстоятельства, что многие важные свойства полимера, такие как адгезия, смачиваемость, биосовместимость, трибохарактеристики и т.д., зависят исключительно от состава и структуры поверхностных слоев. Знание закономерностей поверхностной сегрегации позволяет целенаправленно варьировать состав поверхности полимера, изменяя в нужном направлении поверхностно-чувствительные свойства.

Систематические исследования поверхностной сегрегации в полимерах методами электронной и ионной спектроскопии начались в 80-х го-

дах [2–5]. Основное внимание было уделено изучению зависимости состава поверхности от молекулярной архитектуры многокомпонентной системы, т.е. от наличия химических связей между компонентами (сополимер или смесь), последовательности соединения компонентов (диблок-сополимер, триблок-сополимер и т.д.), топологии макромолекулы (блок-сополимер, привитой сополимер, сетчатый полимер, звездообразный полимер и т.д.), параметров полимерной цепи [6–10]. Изучали также зависимость поверхностного состава от температуры и времени отжига, от скорости удаления растворителя, применяемого для отливки пленки, от избирательности растворителя по отношению к отдельным компонентам системы и от некоторых других факторов [2, 6, 11].

Важным вопросом, который по неясным причинам оставался до последнего времени неизученным, является вопрос о том, что происходит с составом поверхности многокомпонентного полимера при его механической деформации. Рассматривая в качестве примера случай одноосного растяжения, можно назвать ряд факторов, которые могут влиять на состав и структуру поверхностных слоев полимера по мере вытяжки. Прежде всего это увеличение площади поверхности образца, которое предполагает наличие массопереноса по направлению от объема к поверхности. Как результат, поверхностные слои полимера, первоначально обогащенные компонентом с низкой поверхностной энергией, “разбавляются” более глубокими слоями и степень сегрегации падает. Другой фактор, способный оказать влияние на степень поверхностной сегрегации при деформации, – вытягивание макромолекул вдоль оси растяжения. Этот фактор становится существен-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09622) и Международного научного фонда (грант MJ4000).

ным в блок-сополимерах, где поверхностная сегрегация осуществляется путем преимущественного выхода на поверхность блоков компонента с меньшей поверхностной энергией. В этом случае распрямление макромолекул будет приводить к выравниванию "глубины залегания" различных блоков по отношению к поверхности, тем самым уменьшая степень поверхностной сегрегации.

По существу, все известные явления, сопровождающие механическую деформацию полимеров (такие как ориентация надмолекулярных структурных элементов, рекристаллизация, локальный рост молекулярной подвижности, увеличение свободного объема, микрорастягивание и другие), могут оказывать то или иное воздействие на степень поверхностной сегрегации. Поэтому измерения поверхностной сегрегации компонентов в ходе механической деформации полимера не только представляют самостоятельный интерес, но и могут служить своеобразным "зондом" для изучения структурных превращений, сопутствующих деформации.

В качестве объекта исследования настоящей работы были выбраны разбавленные смеси ПДМС в полихлоропрене (ПХП). ПДМС был взят в качестве поверхностно-активной компоненты из-за его чрезвычайно низкой поверхностной энергии ($\sigma = 2.2 \times 10^{-2}$ Н/м) и, как следствие, сильной тенденции к поверхностной сегрегации. (Поверхностная концентрация ПДМС в смесях с другими полимерами может превосходить его объемную концентрацию на 3–4 порядка [7].) Использование ПХП в качестве полимера-основы обусловлено главным образом тем, что он позволял достичь высоких степеней растяжения и легко совмещался с ПДМС через общий раствор в хлороформе. Достоинством системы ПХП–ПДМС являлось также то, что в каждом из компонентов присутствовал свой "характеристический" элемент (Si и Cl соответственно), что повышало надежность количественного анализа поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали смеси ПХП ($M = 2.0 \times 10^5$) с 0.5 мас. % ПДМС ($M = 2.5 \times 10^3$). Степень кристалличности исходного ПХП, определенная рентгенографически, составляла около 30%. Пленки смесей отливали из 2%-ного раствора в хлороформе на целлофановую подложку. Для экспериментов по растяжению применяли образцы размером $60 \times 20 \times 0.1$ мм. (К сожалению, использовать образцы с более высоким исходным отношением длины к ширине не представлялось возможным, поскольку РФЭС-эксперименты накладывали жесткие ограничения на минимальную ширину образца.) Растяжение проводили при комнатной температуре со скоростью 0.1 мм/с. После растяжения часть образцов фик-

сировали в растянутом состоянии путем подклеивания к нижней стороне растянутой пленки жесткой металлической пластинки. Другую часть образцов разгружали с той же скоростью, пока восстановление длины образца не прекращалось.

Вытяжка пленок смесей ПХП–ПДМС происходила с образованием шейки. При этом в переходной зоне наблюдалось помутнение пленки, свидетельствующее, по-видимому, о микрорастягивании. Шейка распространялась на всю длину образца при кратности вытяжки $\alpha = 3$. Дальнейшее растяжение протекало равномерно по всей длине вплоть до разрыва образца при $\alpha = 7$ –8. В области $3 < \alpha < 7$ остаточная кратность вытяжки разгруженных образцов при комнатной температуре α , хорошо описывалась линейной зависимостью $\alpha_r = 0.62\alpha + 0.05$. При слабом подогревании (до 35–40°C) пленки полностью восстанавливали свои исходные размеры. Изменения объема образца при растяжении не превышали 3%.

РФЭ-спектры образцов снимали на приборе XSAM-800 с использованием излучения MgK_α в вакууме порядка 10^{-10} мм рт. ст. Состав поверхности рассчитывали из интегральных интенсивностей РФЭ-линий основных элементов по ранее описанной методике [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование РФЭС для определения состава поверхности основано на том, что наблюдаемая интенсивность РФЭ-линии элемента i пропорциональна средней атомной плотности данного элемента (количеству атомов в единице объема) в приповерхностных слоях $\langle n_i \rangle$. Плотность усредняется по глубине таким образом, что вклады более глубоких слоев экспоненциально уменьшаются с глубиной

$$\langle n_i \rangle = \int_0^\infty n_i(z) \exp(-z/\lambda_i) dz / \lambda_i \quad (1)$$

В этом выражении $n_i(z)$ – локальная атомная плотность элемента i на глубине z , λ_i – длина свободного пробега фотоэлектронов, эмиттируемых атомами i с электронного уровня, на который "настроен" спектрометр. Основной вклад в интеграл (1) дают атомы, находящиеся на глубинах менее $3\lambda_i$, что обычно составляет величину около 50 Å.

Взаимосвязь $\langle n_i \rangle$ с интенсивностью РФЭ-линий обычно известна с точностью до постоянного множителя. Как следствие, результатом количественного РФЭС-анализа является не абсолютное значение $\langle n_i \rangle$, а поверхностная концентрация

элемента, c_i , определенная в атомных процентах выражением

$$c_i = 100 \langle n_i \rangle / \sum_k \langle n_k \rangle, \quad (2)$$

где суммирование проводится по всем элементам, присутствующим в материале.

Для описания степени поверхностной сегрегации силоксана как функции кратности вытяжки α удобно использовать параметр K , равный отношению поверхностных концентраций Si в растянутом и исходном образцах, $K = c_{\text{Si}}(\alpha)/c_{\text{Si}}(1)$. Во всех исходных образцах, использованных в работе, поверхностная концентрация Si равна 23.5–24.1 ат. %, т.е. поверхность была покрыта слоем практически чистого силоксана ($\text{спдмс} = 4c_{\text{Si}} = 94.0\text{--}96.4$ ат. %, где $c_{\text{ПДМС}}$ – “атомная” концентрация силоксана, показывающая сколько атомов из каждого 100 неводородных поверхностных атомов принадлежит силоксану). Толщина силоксанового слоя составляла при этом не менее $3\lambda_{\text{Si}} \approx 60$ Å, поскольку при меньшей толщине имела бы место заметная “подсветка” хлоропреновой компоненты.

Зависимость $K-\alpha$ для растянутых пленок представлена на рис. 1 темными кружками. Подавляющее большинство экспериментальных точек относится к области $3 < \alpha < 7$, поскольку в области существования шейки ($\alpha < 3$) отбор достаточно больших однородных образцов, пригодных для РЭС-анализа, вызывал значительные затруднения.

Как видно, растяжение образца приводит к резкому падению степени поверхностной сегрегации силоксана. Так, при вытяжке образца в 5 раз параметр K падает почти в 3 раза. Чтобы объяснить наблюдаемые изменения в степени поверхностной сегрегации, мы сопоставили экспериментальные точки $K-\alpha$ с теоретическими кривыми, рассчитанными для двух экстремальных моделей, изображенных на рис. 2. В обеих моделях принимается, что поверхность исходного образца покрыта слоем чистого ПДМС толщиной не менее $3\lambda_{\text{Si}}$ и что массоперенос, вызванный деформацией, происходит только в направлении от объема к поверхности. Первая модель основана на допущении, что деформация образца происходит однородным образом, так что профиль распределения Si по глубине $n_{\text{Si}}(z)$ изменяется согласно аффинному преобразованию $n_{\text{Si}}(\gamma z, \alpha) = n_{\text{Si}}(z, 1)$, где γ – степень контракции образца по толщине ($\gamma < 1$). Кривая I на рис. 1 рассчитана для профиля в виде ступеньки, описывающей чистый силоксановый слой толщиной $3\lambda_{\text{Si}}$,

$$n_{\text{Si}}(z, 1) = \begin{cases} n_{\text{Si}}^0, & z < 3\lambda_{\text{Si}} \\ 0, & z > 3\lambda_{\text{Si}}, \end{cases} \quad (3)$$

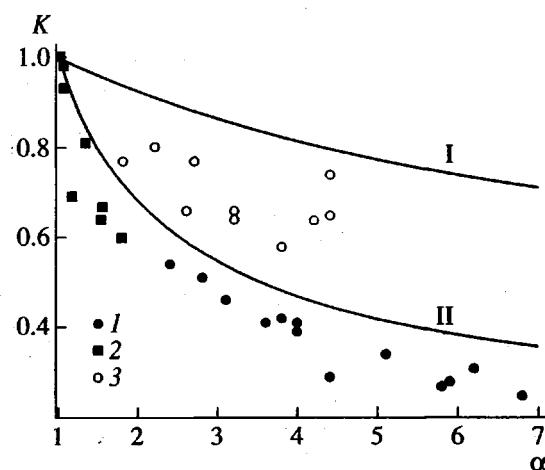


Рис. 1. Зависимость поверхностной сегрегации силоксана K от кратности вытяжки α : I – модель однородной деформации, II – модель разорванного силоксанового слоя. 1 – растянутые образцы, 2 – растянутые образцы, нормированные на $\alpha = 3.8$, 3 – отрелаксировавшие образцы.

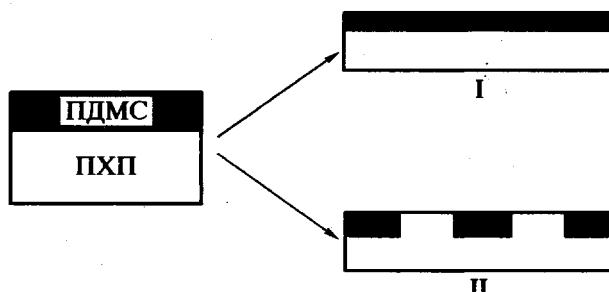


Рис. 2. Трансформация поверхностного силоксанового слоя при одноосном растяжении полимера: I – модель однородной деформации, II – модель разорванного слоя.

где n_{Si}^0 – атомная плотность Si в чистом ПДМС. Легко показать, что кривая $K(\alpha)$, соответствующая распределению (3), дает нижнюю предельную оценку падения степени поверхностной сегрегации в рамках модели однородной деформации. Как увеличение толщины силоксанового слоя в выражении (3), так и замена ступеньки на функцию, постепенно убывающую при $z > 3\lambda_{\text{Si}}$, приводят к более пологому спаду K со степенью вытяжки. (В случае, когда толщина силоксанового слоя в исходном образце превышает $3\lambda_{\text{Si}}/\gamma$, толщина этого слоя в растянутом образце превышает $3\lambda_{\text{Si}}$ и K не зависит от α вообще.)

Как видно из рис. 1, экспериментальные значения степени поверхностной сегрегации в растянутых образцах лежат значительно ниже верхней расчетной кривой. Таким образом, даже в предельном случае, когда расчетные значения $K(\alpha)$ минимальны, модель однородной деформации не в состоянии описать наблюдаемое падение степе-

ни поверхностной сегрегации силоксана по мере растяжения образца.

Вторая модель (рис. 1, нижняя кривая) представляет собой наиболее неблагоприятную (с точки зрения поверхностного обогащения) модель из всех мыслимых моделей, предполагающих, что вызванный деформацией массоперенос происходит только по направлению от объема к поверхности. Модель основана на допущении, что вся новая поверхность, образовавшаяся в результате растяжения, состоит из чистого хлоропренового компонента. Нетрудно показать, что теоретические значения степени поверхностной сегрегации рассчитываются в данном случае как

$$K(\alpha) = 100 / [\omega + \alpha\beta(100 - \omega)] \quad (4)$$

В этой формуле β – степень контракции образца по ширине ($\alpha\beta\gamma \approx 1$), а параметр ω связан с атомной концентрацией силоксана в исходном образце $c_{\text{ПДМС}}$ и атомными плотностями чистых компонентов n_i соотношением

$$\omega = c_{\text{ПДМС}}(1 - n_{\text{ПХП}}/n_{\text{ПДМС}}) \quad (5)$$

Во второй модели предполагается, что по мере растяжения происходят множественные разрывы силоксанового слоя, и в места разрывов устремляется чистый ПХП.

Как видно из рис. 1, данная модель также не позволяет описать столь сильное обеднение поверхности силоксаном, как это наблюдается в эксперименте. Таким образом, можно заключить, что массоперенос, сопровождающий растяжение образца, происходит не только от объема к поверхности, но и в обратном направлении.

Можно представить себе по меньшей мере два возможных механизма аномального “исчезновения” силоксана с поверхности. Первый связан с образованием в образце микротрещин. Не исключено, что силоксан стекает в эти микротрешины, выходя тем самым из анализируемого поверхностного слоя. Второй возможный механизм связан со структурной перестройкой сферолит-фибрилла, сопровождающей вытяжку образца. Можно предположить, что развороты кристаллитов, происходящие при этой перестройке, приводят к интенсивному перемешиванию поверхностных слоев и переносу силоксана в более глубокие области полимера. Образно говоря, разворачивающиеся кристаллиты как бы играют роль многочисленных “мешалок”, которые смешивают обогащенный силоксаном приповерхностный слой с более глубокими слоями почти чистого ПХП.

Чтобы выяснить, связан ли аномальный уход силоксана с поверхности с образованием шейки, мы рассчитали поведение степени поверхностной сегрегации $K(\alpha)$ отдельно в области равномерного растяжения ($\alpha > 3$). С этой целью образец с $\alpha = 3.8$ и $K = 0.42$ был взят в качестве исходного и

его кратность вытяжки α была принята за единицу. Результаты расчетов, показанные на рис. 1 квадратами, свидетельствуют о том, что в области равномерного растяжения имеет место значительно более сильное обеднение поверхности силоксаном, чем это возможно при простом массопереносе от объема к поверхности. Более того, данные, рассчитанные отдельно для области равномерного растяжения, хорошо стыкуются с рассмотренными выше результатами, тем самым указывая на единый механизм обеднения поверхности силоксаном во всей области деформаций.

Еще более неожиданным оказалось поведение состава поверхности образцов по мере восстановления их размеров при снятии растягивающего напряжения. Результаты этой части экспериментов показаны на рис. 1 светлыми кружками. Видно, что поведение $K(\alpha)$ не является обратимым. Степень поверхностной сегрегации в отрелаксировавших образцах намного превосходит величины, наблюдаемые в растянутых образцах при той же степени деформации.

Объяснение этой необратимости можно найти, предположив, что растяжение образца сопровождается не только переносом силоксана вглубь полимера (из-за микрорастрескивания или ориентационной перестройки сферолит-фибрилла), но и неким параллельным необратимым процессом, который действует в обратном направлении, обеспечивая перенос силоксана из объема к поверхности. При растяжении образца данный процесс может быть незаметен на фоне интенсивного переноса силоксана вглубь полимера. В то же время, он может вполне проявиться при восстановлении размеров образца после снятия напряжения.

Для того, чтобы процесс “выталкивания” силоксана на поверхность наблюдать более отчетливо, нами был проведен эксперимент, в котором обратные процессы переноса силоксана с поверхности в объем были частично подавлены за счет понижения исходного поверхностного содержания силоксана. С этой целью с поверхности образца, приготовленного обычным образом, с помощью селективного растворителя (диэтилового эфира) был частично смыт поверхностный силоксановый слой. По данным РФЭС, поверхностное содержание силоксана $c_{\text{ПДМС}}$ понизилось при этом с ~95 до 20 ат. %. Состав поверхности полученного образца не обнаруживал никаких изменений при выдержке в течение нескольких суток при комнатной температуре, равно как и при нагревании до 35–40°C. Далее образец был растянут до $\alpha = 5$ и затем разгружен при комнатной температуре до $\alpha = 2.8$. Несмотря на то, что площадь поверхности образца оставалась примерно в $\sqrt{2.8} \approx 1.7$ раза больше площади исходного образца, поверхностная концентрация силоксана оказа-

лась равной 26 ат. %, т.е. параметр K превысил единицу ($K = 26/20 = 1.3$). После дополнительного прогревания при 40°C размеры образца полностью восстановились, а содержание силоксана возросло до 38 ат. % ($K = 1.9$).

Можно указать по крайней мере на два конкретных процесса, которые, вероятно, приводят к обогащению поверхности силоксаном в ходе механической деформации. Первый процесс – увеличение крупномасштабной молекулярной подвижности [12], должен повышать поверхностное содержание силоксана из-за стремления системы восстановить равновесный поверхностный состав, нарушенный в результате механической деформации. Второй возможный процесс – “выдавливание” силоксана из различного рода микрополостей и дефектов в матрице ПХП на поверхность образца.

Авторы благодарят А.А. Аскадского, Н.Ф. Бакеева и В.С.Папкова за ценные советы и полезные обсуждения в ходе выполнения данного исследования, а также Л.И. Макарову за помощь при проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patel N.M., Dwight D.W., Hedrick J.L., Webster D.C., McGrath J.E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 9. P. 2689.
2. Thomas H.R., O'Malley J.J. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 323.
3. Thomas H.R., O'Malley J.J. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1316.
4. Schmitt R.L., Gardella J.A., Jr., Magill J.H., Salvati L., Jr., Chin R.L. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2675.
5. Schmitt R.L., Gardella J.A., Jr., Magill J.H., Salvati L., Jr., Chin R.L. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 3. P. 648.
6. Chen X., Gardella J.A., Jr., Kumler P.L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 24. P. 6621.
7. Pertsin A.J., Gorelova M.M., Levin V.Yu., Makarova L.I. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. P. 1195.
8. Gorelova M.M., Pertsin A.J., Levin V.Yu., Makarova L.I., Filimonova L.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. P. 2075.
9. Gorelova M.M., Pertsin A.J., Mozafarov A.M., Gritsenko O.T., Vasilenko N.G. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 55. P. 1131.
10. Green P.F., Christensen T.M. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 2. P. 1478.
11. Chen X., Lee H.F., Gardella J.A., Jr. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 17. P. 4601.
12. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.

The Effect of Mechanical Deformation on Surface Segregation of Poly(dimethyl Siloxane) in Its Blends with Polychloroprene

M. M. Gorelova, A. I. Pertsin, I. O. Volkov, and L. V. Filimonova

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
ul Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences
ul Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—During uniaxial tensile drawing, surface composition of polymer blends based on polychloroprene containing 0.5% of PDMS were studied by X-ray photoelectron spectroscopy. Experimental results were compared with the theoretical predictions calculated according to the two different models of mass transfer. Some speculations concerning the possible mechanism of surface segregation of siloxane during tensile drawing were advanced.