

УДК 541.64:536.7

ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ В СМЕСЯХ ПОЛИСТИРОЛА С ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДОМ¹

© 1998 г. И. О. Волков*, М. М. Горелова**, А. И. Перцин*,
Л. В. Филимонова*, М. А. Р. Р. Torres**, С. М. F. Oliveira**

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

**Instituto de Macromoleculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
Cx. Postal 68.525, CEP 21945-970,
Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Поступила в редакцию 26.02.98 г.
Принята в печать 30.03.98 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучен состав поверхности смесей ПС с полипропиленоксидом, полученных из растворов в хлороформе, бензоле и ТГФ. Наибольшее обогащение поверхности полипропиленоксидом наблюдалось в образцах, приготовленных из раствора в хлороформе. Уменьшение ММ полипропиленоксида и применение селективного растворителя (ТГФ) подавляет поверхностную сегрегацию. Исследовано влияние условий сушки и термического отжига на состав поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностная сегрегация компонентов в полимерных смесях привлекает в последние годы значительное внимание [1–5]. Это связано со все более широким использованием полимерных смесей в различных областях техники и технологии, а также с перспективами модификации поверхности-чувствительных свойств полимеров (таких, как адгезия, смачиваемость, биосовместимость) путем введения поверхностно-активных полимерных добавок. В отличие от низкомолекулярных ПАВ, которые легко удаляются из поверхностных слоев в ходе эксплуатации полимера, высокомолекулярные поверхностные модификаторы обладают хорошим сцеплением с поверхностью. При использовании полимерных поверхностных модификаторов поверхностное содержание модификатора может превышать его объемное содержание в десятки и даже сотни раз [6]. Поэтому модификация поверхности полимера дру-

гим полимером требует весьма небольших количеств поверхностно-активной добавки, что сохраняет объемные свойства исходного материала практически неизменными.

В равновесных условиях состав поверхности полимерной смеси определяется величинами поверхностного натяжения компонентов γ_i и степенью их совместимости [7, 8]. Появление на поверхности компонента с меньшим поверхностным натяжением способствует уменьшению потерь энергии системы за счет несбалансированных межмолекулярных контактов на поверхности. Несовместимость компонентов также способствует выталкиванию одного из них на поверхность, поскольку это приводит к уменьшению числа контактов между молекулами разного типа в объеме смеси. Увеличение ММ компонентов ухудшает их совместимость и, как следствие, повышает степень поверхностной сегрегации. В предельном случае полностью несовместимых полимеров A и B ($\gamma_A < \gamma_B$) равновесным состоянием смеси является двухслойная система, верхний слой которой состоит из чистого компонента A [9]. В смесях совместимых полимеров поверхностная сегрегация

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32412).

проявляется в виде концентрационного градиента в поверхностных слоях [9]. Содержание поверхностно-активного компонента достигает максимума на поверхности и плавно падает по мере удаления в глубь образца. В случае частично совместимых полимеров обогащение поверхности одного из компонентов может приводить к фазовому расслоению в приповерхностной области при сохранении однофазной структуры в объеме полимера.

В полимерных смесях, приготовленных из общего раствора или расплава в реальных (неравновесных) условиях, состав поверхности и его зависимость от ММ компонентов, величин γ_i и других факторов могут значительно отличаться от того, что следует из термодинамических соображений. Так, в несовместимых смесях ПДМС и полихлоропрена (ПХП) [10], полученных стандартной процедурой отливки из раствора, увеличение молекулярной массы ПДМС вызывает не рост, а, наоборот, падение степени поверхностной сегрегации, что связано с замедлением процессов фазового расслоения и миграции ПДМС на поверхность. Аналогичное поведение наблюдается в смесях ПДМС и ПВХ [11]. В частично совместимых смесях ПС с полипропиленоксидом (ППО), приготовленных из общего раствора в ТГФ, поверхностная сегрегация отсутствует вовсе [11], в то время как из величин поверхностного натяжения ($\gamma_{\text{ПС}} = 4.0 \times 10^{-2}$ н/м, $\gamma_{\text{ППО}} = 3.1 \times 10^{-2}$ н/м [12, 13]) можно ожидать, что поверхность будет обогащена ППО.

В настоящей работе мы продолжаем упомянутое исследование частично совместимых смесей ПС и ППО [11] и изучаем зависимость состава поверхности смесей от молекулярной массы ППО, природы растворителя и термического отжига.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПС с $M = 2 \times 10^5$ и ППО с $M = 425$ и 2470. Анализ поверхности проводили на пленках, отлитых из 2%-ных растворов на натянутую целлофановую подложку. Растворителями служили ТГФ, бензол и хлороформ. Полученные образцы сушили на воздухе в течение

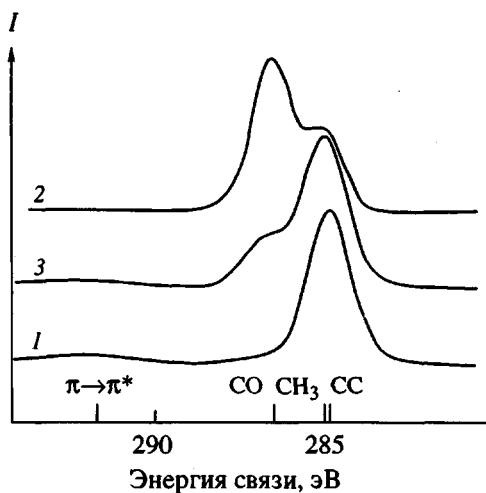


Рис. 1. РФЭ-спектры C1s ПС (1), ППО (2) и смеси ППО с ПС (3).

3 суток. Для выяснения зависимости поверхностного состава от скорости испарения растворителя часть образцов сушили 2 недели в парах растворителя, а затем выдерживали на воздухе. Отдельные образцы подвергали отжигу при 170°C в вакууме порядка 10^{-4} – 10^{-5} Па в течение 6 ч.

Состав поверхности смесей определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в двухкамерном приборе XSAM-800 фирмы "Kratos" (Великобритания). Полимерные пленки закрепляли на медном держателе и откачивали до вакуума порядка 10⁻⁷ Па. Так как ППО с $M = 425$ обладает достаточно высоким давлением паров, образцы охлаждали до -50°C. Спектры снимали в вакууме порядка 10⁻⁸–10⁻⁹ Па. В качестве возбуждающего излучения применяли характеристическую линию магния K_α ($h\nu = 1253.6$ эВ). Мощность рентгеновской пушки в ходе съемки спектров не превышала 90 Вт (15 кВ, 6 мА).

Рентгеновские спектры обрабатывали при помощи пакета программ DS-800. Количественный РФЭС-анализ проводили, исходя из разложения линии C1s на вклады, обусловленные отдельными компонентами смеси (рис. 1). В линии C1s чистого ПС присутствовал основной пик с энергией 285.0 эВ, а также широкий сателлит встряски, вызванный $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в бензольном

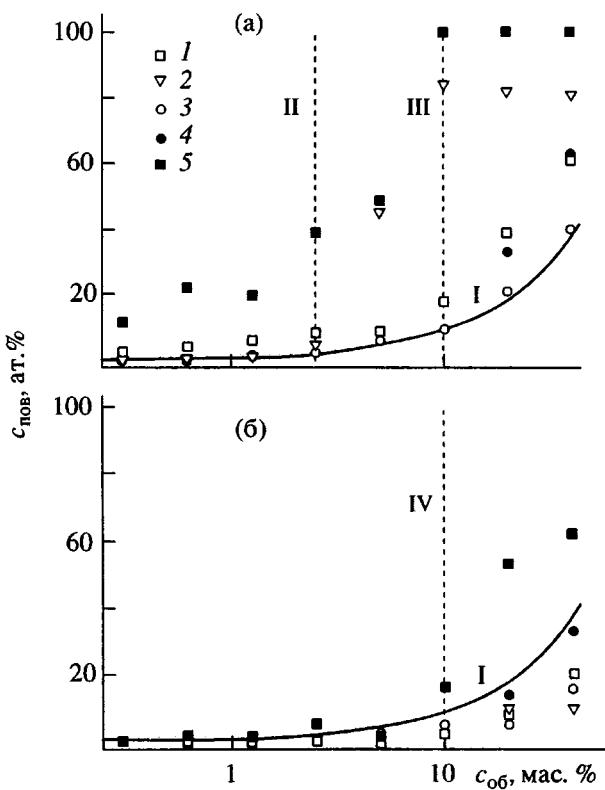


Рис. 2. Концентрация ППО на поверхности $c_{\text{пов}}$ в зависимости от его концентрации в объеме $c_{\text{об}}$ для смесей ПС-ППО-2470 (а) и ПС-ППО-425 (б). Пленки получены из раствора в бензоле (1), хлороформе (2), ТГФ (3), высушены в парах ТГФ (4), подвергнуты термическому отжигу (5). Сплошная линия I соответствует равенству поверхностного и объемного содержания ППО. Штриховыми линиями отмечен состав, соответствующий потере прозрачности пленок ПС-ППО-2470, отлитых из хлороформа (II), бензола и ТГФ (III), и ПС-ППО-425 (IV).

кольце. Спектр ППО представлял собой суперпозицию пиков при 286.6 и 285.1 эВ, отвечающих атомам С в основной цепи и метильной боковой группе соответственно. Оценивая вклад составляющей при 286.6 эВ в общую площадь линии C1s, можно, таким образом, определить содержание ППО в поверхностных слоях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты количественного анализа поверхности смесей ПС с ППО-2470 и ППО-425 приведены на рис. 2. Данные представлены в виде зависимости содержания ППО-модификатора на поверхности от его содержания в объеме образца.

Поверхностное содержание ППО выражено в атомных процентах, которые показывают, сколько атомов из каждого 100 неводородных атомов принадлежит ППО. Содержание модификатора в объеме принято равным исходному (валовому) содержанию ППО, заданному при смешении компонентов. (Допущение о равенстве валового и объемного состава выполняется с высокой точностью, поскольку объем приповерхностных слоев, состав которых заметно отличается от состава в глубине образца, обычно пренебрежимо мал по сравнению с общим объемом системы.) Сплошная кривая соответствует равенству объемного и поверхностного составов смеси. Вертикальными штриховыми линиями отмечены объемные составы, при которых пленки теряли прозрачность по мере повышения содержания ППО. Для всех систем, исключая смеси с ППО-2470, приготовленные в хлороформе, помутнение пленок происходило при валовом содержании модификатора около 10%, что соответствовало пределу совместимости ПС с ППО, определенному по данным ДСК [14]. В указанном исключительном случае помутнение смесей наблюдалось при содержании ППО 2.5%. (Влияние растворителя на предел совместимости полимеров неоднократно отмечали в литературе [15].)

Как видно из рис. 2а, поведение поверхности смесей ПС-ППО-2470 при увеличении содержания ППО существенно зависит от использованного растворителя. В случае хлороформа наблюдается резкое обогащение поверхности модификатором по мере наступления в системе фазового расслоения. При объемном содержании 10% поверхностная концентрация ППО составляет более 80 ат. % и практически не меняется при дальнейшем добавлении ППО в образец. Заметное обогащение поверхности модификатором происходит и в пленках, отлитых из бензола. В этом случае, однако, наступление в системе фазового расслоения не приводит к сколь-нибудь значительным аномалиям на концентрационной кривой поверхность-объем, и наблюдаемая степень поверхностной сегрегации оказывается существенно меньшей, чем при использовании хлороформа. Наконец, в смесях, приготовленных из ТГФ, поверхностная сегрегация отсутствует во все: содержание ППО на поверхности практически совпадает с его содержанием в объеме. Единственное обстоятельство, объединяющее рассмотренные системы, состоит в том, что во всех трех

случаях состав поверхности является неравновесным. Это следует из сопоставления рассмотренных результатов с данными для отожженных образцов (рис. 2а, точки 5). Видно, что во всем изученном концентрационном диапазоне отжиг приводит к дальнейшему выходу ППО на поверхность, а в области фазового расслоения модификатор образует сплошной поверхностный слой, как это требует термодинамика.

Для объяснения наблюдаемых различий в поверхностном составе смесей ПС–ППО-2470, приготовленных из различных растворителей, необходимо принять во внимание, что формирование поверхности смеси начинается еще в растворе и протекает в условиях обеднения приповерхностных слоев растворителем. Последнее обстоятельство обусловлено тем фактом, что скорость испарения растворителя обычно превышает скорость диффузии его молекул к поверхности. По мере ухода растворителя полимерные макромолекулы в приповерхностных слоях постепенно теряют подвижность, образуя в конечном счете твердую полимерную "корку". Содержание полимерных компонентов в этой корке определяется их содержанием в приповерхностных слоях исходной тройной системы в момент потери макромолекулами подвижности и фиксируется вплоть до полного высыхания раствора.

Из сказанного выше следует, что состав поверхности пленки при формировании из раствора в неравновесных условиях во многом зависит от фазовой диаграммы системы ПС–ППО–растворитель. К сожалению, фазовые диаграммы тройных систем с участием ПС, ППО и использованных в настоящей работе растворителей детально не исследованы. Однако простые визуальные наблюдения за поведением этих систем в массивных образцах в ходе медленного испарения растворителя обнаруживают существенные различия. Растворы смесей ПС–ППО-2470 в бензоле и ТГФ остаются прозрачными почти до полного высыхания, и только затем в них протекает фазовое расслоение, сопровождающееся потерей прозрачности. Фазовое расслоение растворов ПС–ППО-2470 в хлороформе происходит при относительно высоком содержании растворителя и приводит к распаду ис-

ходного однофазного раствора на два слоя: верхний обогащен ППО, а нижний – ПС.

Таким образом, наблюдаемое поведение поверхности смесей ПС–ППО-2470, приготовленных в хлороформе, можно объяснить тем фактом, что фазовое расслоение в системе ПС–ППО-2470–хлороформ протекает при сравнительно высоком содержании растворителя и низкой вязкости раствора. Как следствие, капельки поверхностно-активной фазы, обогащенной ППО, успевают мигрировать к поверхности и сформировать приповерхностный слой, состоящий преимущественно из ППО. В то же время в системах ПС–ППО-2470–бензол и ПС–ППО-2470–ТГФ фазовое расслоение начинается на стадии, когда вязкость системы уже велика, а диффузия макромолекул слишком затруднена, чтобы привести к заметному перераспределению компонентов в приповерхностном слое. В результате конечный состав поверхности полимерных пленок, отлитых из бензола и ТГФ, определяется составом приповерхностных слоев соответствующих однофазных (пересыщенных) растворов до расслоения.

Для объяснения различий в поверхностном составе пленок, отлитых из бензола и ТГФ, обратимся к факторам, определяющим распределение полимерных компонентов в приповерхностных слоях тройных систем ПС–ППО–растворитель в однофазной области. Фактором, способствующим обогащению приповерхностных слоев компонентом ППО, является более низкая величина поверхностного натяжения ППО по сравнению с ПС. Другой фактор, влияющий на поверхностный состав, – растворимость компонентов в данном растворителе. Поскольку, как уже отмечено, приповерхностный слой обеднен растворителем, более растворимый компонент должен стремиться в глубинные, более разбавленные области раствора, в то время как менее растворимый компонент должен стремиться в приповерхностную, более концентрированную область. (Аналогичное перераспределение компонентов происходит при зонной плавке, когда легкоплавкие примеси переходят в расплавленную зону.) Движущей силой стремления более растворимого компонента в более разбавленные области раствора является

тот факт, что контакты молекул хорошо растворимого компонента с молекулами растворителя энергетически более выгодны, чем аналогичные контакты молекул плохо растворимого компонента.

Если оценивать растворимость ПС и ППО в бензole и ТГФ с помощью параметра взаимодействия Флюри–Хаггинса χ , то в случае бензола эти параметры весьма близки для ПС и ППО [13]. В результате этого состав приповерхностной области совместного раствора ПС и ППО в бензоле определяется величинами поверхностной энергии компонентов, что приводит к обогащению поверхности модификатором. В случае ТГФ параметр взаимодействия полимер–растворитель для ПС намного превышает аналогичный параметр для ППО и, кроме того, превосходит $1/2$, т.е. ТГФ является плохим растворителем для ПС. Как следствие, молекулы ПС стремятся остаться в более концентрированной приповерхностной области, чтобы уменьшить число неблагоприятных контактов с молекулами ТГФ. Данный фактор действует в направлении, противоположном действию термодинамического фактора (разности поверхностных энергий компонентов), что в конечном счете приводит к подавлению поверхностной сегрегации.

Указанная выше роль “фактора растворимости” в формировании поверхности смесей ПС–ППО-2470, приготовленных в ТГФ, была подтверждена экспериментами, в которых пленки высушивали в течение длительного времени в атмосфере растворителя. Можно было ожидать, что в этих условиях отвод растворителя с поверхности образца будет очень медленным, что значительно уменьшит градиент концентрации растворителя в приповерхностной области и сведет к минимуму роль фактора растворимости. Как следствие, состав поверхности пленок, полученных медленным удалением ТГФ, должен быть примерно равным поверхностному составу пленок, отлитых из бензола. Как видно из рис. 2а, замедление процесса испарения ТГФ действительно повышает поверхностное содержание ППО в смесях, делая его близким к соответствующим величинам, полученным при смешении компонентов в бензоле.

Уменьшение ММ модификатора с 2470 до 425 привело к существенным изменениям в поведении смесей. Прежде всего визуальные наблюдения за ходом испарения растворителя из массивных образцов показали, что для всех трех растворителей, использованных в работе, система ПС–ППО-425–растворитель теряет прозрачность уже после практически полного ухода растворителя, как это имело место в совместных растворах ПС и ППО-2470 в бензоле и ТГФ. Данное обстоятельство отражается в поведении поверхности смесей ПС и ППО-425, приготовленных из хлороформа, которое не обнаруживает скачка поверхностной концентрации ППО, связанного с фазовым расслоением. Другими словами, для всех трех использованных растворителей формирование поверхности смеси ПС–ППО-425 происходит в режиме, когда состав поверхности пленки определяется составом приповерхностных слоев системы ПС–ППО–растворитель до фазового расслоения. Роль фактора растворимости, характерного для данного режима формирования поверхности, проявляется в значительном падении поверхностной концентрации ППО по сравнению со смесями на основе ППО-2470. Причиной этого падения является существенное возрастание растворимости ППО, которое следует ожидать в связи с уменьшением его ММ с 2470 до 425.

Как и в смесях ПС с ППО-2470, понижение скорости испарения растворителя в смесях с ППО-425 уменьшает роль фактора растворимости и увеличивает поверхностное содержание ППО. Отжиг образцов также обогащает поверхность модификатором, хотя и не приводит к образованию сплошного поверхностного слоя ППО в области фазового расслоения. Последнее обстоятельство связано, вероятно, с тем, что поверхность исходных (неотожженных) смесей ПС–ППО-425 существенно обеднена пропиленоксидной компонентой. Как следствие, достижение поверхностью равновесного состояния может требовать более длительного отжига, чем это необходимо в случае ППО-2470. Другой вероятной причиной того, что поверхностная концентрация ППО в отожженных смесях ПС–ППО-425 заметно ниже соответствующих величин в смесях ПС–ППО-2470 может быть испарение ППО с поверхности смеси при отжиге в условиях высокого вакуума.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что состав поверхности полимерных смесей, приготовленных через общий растворитель, является результатом сложной совокупности процессов, протекающих в поверхностных слоях смеси в ходе испарения растворителя. Важные факторы, влияющие на состав и структуру поверхности, – динамика фазового расслоения и фазовое состояние приповерхностной области в момент потери системой подвижности. Если распад раствора на отдельные фазы происходит при высоком содержании растворителя и соответственно при низкой вязкости, то фаза, содержащая преимущественно компонент с низким поверхностным натяжением, успевает мигрировать к поверхности и сформировать приповерхностный слой, обогащенный этим компонентом. Данный режим формирования поверхности характерен для смесей ПДМС с ПХП и ПВХ, изученных нами в предыдущих работах [10, 11], а также для рассмотренных выше смесей ПС–ППО, приготовленных в хлороформе. Факторы, повышающие вязкость системы и замедляющие фазовое расслоение, приводят в этом режиме к уменьшению степени поверхностной сегрегации.

Если фазовое расслоение происходит при низком содержании растворителя, когда система практически потеряла подвижность, то состав поверхности конечной полимерной смеси определяется составом поверхности пересыщенного раствора к моменту потери подвижности. Аналогичная ситуация имеет место, когда система находится в области совместимости и фазовое расслоение отсутствует вовсе. В данном режиме формирования поверхности важным фактором, влияющим на поверхностный состав смеси, оказывается наличие градиента концентрации растворителя в приповерхностной области высыхающего раствора. Если растворимость компонентов в данном растворителе различна, то компонент с меньшей растворимостью стремится в более концентрированные слои раствора вблизи поверхности. Пример смеси ПС–ППО показывает, что фактор растворимости может накладываться на термодинамический фактор (разность в γ_i), приводя к полному подавлению поверхностной сегрегации

и даже к обеднению поверхности компонентом с более низким γ_i . Уменьшение скорости испарения растворителя понижает градиент концентрации растворителя в приповерхностной области, тем самым уменьшая роль фактора растворимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Patel N.M., Dwight D.W., Hedrick J.L., Webster D.C., McGrath J.E. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 9. P. 2689.
- Горелова М.М., Перцин А.И., Макарова Л.И., Филимонова Л.В., Левин В.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 81.
- Gorelova M.M., Pertsin A.J., Levin V.Yu., Makarova L.I., Filimonova L.V. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1992. V. 45. P. 2075.
- Chen X., Gardella J.A., Jr. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 12. P. 3363.
- Gorelova M.M., Pertsin A.J., Muzafarov A.M., Gritsenko O.T., Vasilenko N.G. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1995. V. 55. P. 1131.
- Mayes A.M., Kumar S.K. // *MRS Bull.* 1997. V. 22. № 1. P. 43.
- Hariharan A., Kumar S.K., Russel T.P. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 17. P. 4909.
- Schmid F. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. № 22. P. 2289.
- Bhatia Q.S., Pan D.H., Koberstein J.T. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 7. P. 2166.
- Gorelova M.M., Pertsin A.J., Volkov I.O., Filimonova L.V., Obolonkova E.S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 60. P. 363.
- Volkov I.O., Gorelova M.M., Pertsin A.J., Filimonova L.V., Torres M.A.P.R., Oliveira C.M.F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 68. P. 517.
- Wu S. // *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.* 1974. V. 10. № 1. P. 1.
- Physical Properties of Polymers Handbook. / Ed. by Mark J.E. Woodbury; New York: American Institute of Physics, 1996.
- Torres M.A.P.R. Properties of Polyesterene and Poly(Propylene Oxide) Blends. Master of Science Thesis. Rio de Janeiro. Brasil. Instituto de Macromoleculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1996.
- Кулузнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.

Surface Segregation in Poly(styrene)–Poly(propylene oxide) Blends

I. O. Volkov*, M. M. Gorelova*, A. I. Pertsin*, L. V. Filimonova*,
M. A. P. R. Torres**, and C. M. F. Oliveira**

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

** Instituto de Macromoleculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Cx. Postal 68.525, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Abstract—The surface composition of poly(styrene)–poly(propylene oxide) (PS–PPO) blends obtained from solutions in chloroform, benzene, and THF were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The maximum enrichment of the sample surface with PPO was observed for the samples prepared from chloroform solutions. The surface segregation was suppressed by decreasing the molecular mass of PPO and using a selective solvent such as THF. Effects of the conditions of drying and thermal annealing on the surface composition were studied.