

УДК 541(64+18):539.2

ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА В ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЯХ¹

© 2001 г. И. О. Волков, М. М. Горелова, А. И. Перчин

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

Поступила в редакцию 05.10.2000 г.
Принята в печать 30.10.2000 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована поверхность несовместимых смесей ПК с ПЭО и ПС с дублок-сополимерами ПЭО-ПС с различным соотношением длины блоков. Установлено, что вследствие фазового расслоения поверхность изученных смесей обогащается ПЭО. Показано, что сополимерные добавки обладают большей когезией к полимеру-основе, чем чистый ПЭО, и образуют поверхностный слой, более устойчивый к вымыванию водой.

ВВЕДЕНИЕ

ПЭО и системы на его основе представляют значительный интерес для различных биомедицинских применений, главным образом из-за уникальной инертности ПЭО к адсорбции белков [1]. Неудовлетворительные механические свойства ПЭО не позволяют использовать его в качестве материала, однако не исключают его применения как модификатора поверхности для других полимеров.

Один из способов поверхностной модификации полимера основан на использовании явления поверхностной сегрегации, т.е. процесса разделения компонентов многокомпонентного полимера на его поверхности в силу различной поверхностной энергии компонентов и(или) их несовместимости [2]. Компоненты и условия приготовления подбирают таким образом, чтобы компонент с ценными поверхностными свойствами оказывался концентрированным в приповерхностных слоях [3]. Такой способ модификации не требует проведения сложных химических реакций и поэтому обладает преимуществом над методами химической прививки одного полимера к поверхности другого. К сожалению, у ПЭО весьма высокое поверхностное натяжение, что может препятствовать его выходу на поверхность полимера-основы. Другой

проблемой является высокая растворимость ПЭО в воде, этаноле и многих других растворителях, вследствие чего он может легко вымываться из поверхностных слоев полимерного материала в ходе его эксплуатации.

В свете указанных проблем мы изучили процессы поверхностной сегрегации ПЭО в несовместимых смесях двух типов: В + А и В + А–В, где В обозначает полимер-основу (base), А – полимер-добавку (additive, в нашем случае ПЭО), а А–В – дублок-сополимер А и В. В смесях А + В в качестве полимера-основы использовали ПК, а в смесях В + А–В – ПС. Интерес к смесям типа В + А–В был основан на предположении, что при выходе блок-сополимерной добавки А–В на поверхность, блоки В обеспечивают хорошую когезию поверхностно-модифицированного слоя с полимером-основой. Величины поверхностного натяжения γ компонентов смесей, исследованных в настоящей работе, составляют 4.4×10^{-2} , 3.6×10^{-2} , 4.1×10^{-2} Н/м для ПЭО, ПК и ПС соответственно [4, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании смесей ПК + ПЭО использовали ПК с $M = 18.5 \times 10^3$ и ПЭО с $M = 4 \times 10^6$. Компоненты смешивали в экструдере в течение 10 мин при скорости вращения шнека 30 об/мин и температуре 230°C. Полученную смесь помещали между двумя листами алюминиевой фольги и прессовали под давлением 7.3×10^5 Па при 230°C. Через 10 мин нагревание отключали и охлаждали образцы при

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33420).

E-mail: volkov@ineos.ac.ru (Волков Илья Олегович).

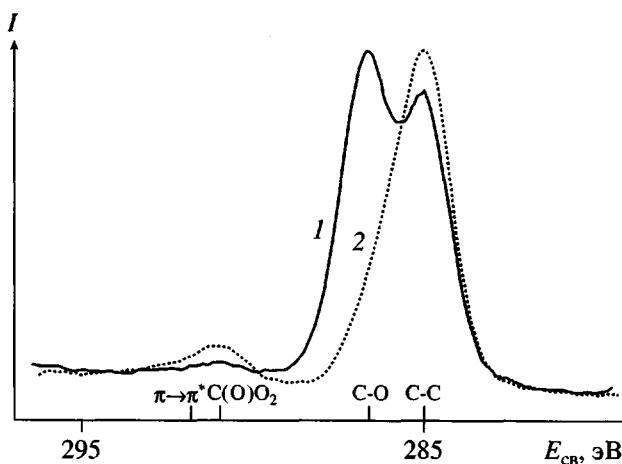


Рис. 1. Рентгеновские спектры C1s смесей ПК + 20% ПЭО. Кривая 1 – исходная смесь, кривая 2 – смесь после обработки водой.

постоянном давлении до комнатной температуры. В экспериментах со смесями ПС + ПЭО–ПС использовали ПС с $M = 200 \times 10^3$ и диблок-сополимеры ПЭО–ПС с тремя различными соотношениями ММ блоков: 2000 : 700 (I), 3000 : 1000 (II) и 1000 : 1000 (III). Содержание сополимерной добавки составляло в всех случаях 10%. Смешение компонентов проводили в общем растворе в хлороформе. Поверхность смесей исследовали на пленках, отлитых из раствора на подложку из алюминиевой фольги. Анализировали как свободную поверхность смесей (на границе с воздухом), так и их поверхность на границе с подложкой. В последнем случае полимерную пленку механически отделяли от подложки и анализировали полимерную сторону поверхности разрыва. Для изучения воздействия воды на состав приповерхностной области образцы выдерживали в дистиллированной воде в течение 2 суток.

Анализ поверхности полимеров проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе XSAM-800 ("Kratos Analytical Ltd.") в вакууме 10^{-7} – 10^{-8} Па. В качестве возбуждающего излучения использовали характеристическую линию MgK_α ($\hbar\nu = 1253.6$ эВ). Мощность рентгеновской пушки не превышала 90 Вт (15 кВ, 6 мА); при данном режиме съемки сколь-нибудь заметного разложения образцов не наблюдали. РФЭ-спектры записывали при двух различных углах анализа по отношению к плоскости поверхности образца $\theta = 90^\circ$ и 35° , что соответствовало двум различным значениям толщины анализируемого слоя $d \sim 50$ и 30 Å. Сопоставление среднего состава приповерхностной области в слоях разной толщины позволило судить о стро-

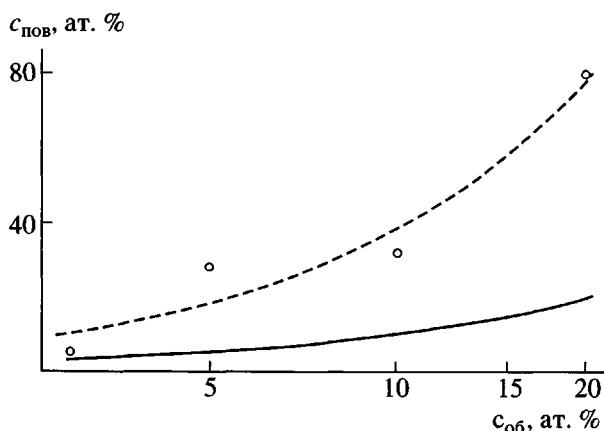


Рис. 2. Концентрация ПЭО на поверхности $c_{\text{пов}}$ в зависимости от его концентрации в объеме $c_{\text{об}}$ для смесей ПК + ПЭО. Сплошная линия соответствует равенству поверхностного и объемного содержания ПЭО.

нии образца вблизи поверхности. Количественный анализ поверхностных слоев проводили, исходя из разложения спектральной линии углерода C1s на отдельные компоненты. Подзарядку образцов в процессе съемки корректировали установкой самой низкоэнергетической компоненты линии C1s на 285.0 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов со смесями ПК + ПЭО представлены на рис. 1 и 2. Кривой 1 на рис. 1 показан спектр C1s смеси, содержащей 20% добавки ПЭО. Молекулам ПК соответствуют компоненты с энергией связи $E_{\text{св}} = 285.0$, 286.5 и 291.0 эВ, а также широкий "shake-up" сателлит в области 292 эВ, вызванный $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в бензольном кольце. Присутствие в приповерхностных слоях ПЭО проявляется интенсивной линией с $E_{\text{св}} = 286.6$ эВ (компоненты C–O), которая отвечает единственному валентному состоянию углерода в ПЭО.

Зависимость поверхностной концентрации ПЭО от его содержания в объеме смесей ПК + ПЭО приведена на рис. 2. Концентрация выражена в атомных процентах, которые показывают, сколько атомов из каждого 100 неводородных атомов принадлежит ПЭО. Сопоставление с кривой, соответствующей равенству поверхностного и объемного состава смеси, указывает на значительное обогащение поверхности компонентой ПЭО, причем степень обогащения резко возрастает с увеличением объемного содержания добавки. Для смеси, содержащей 80% ПК и 20% ПЭО, соотношение

компонентов в поверхностном слое меняется на обратное: 20% ПК и 80% ПЭО.

Факт обогащения поверхности смесей ПК + ПЭО компонентом с большим поверхностным натяжением имеет по меньшей мере два объяснения. Во-первых, напомним, что формирование поверхности смесей ПК + ПЭО происходило в контакте с алюминиевой фольгой. Допуская определенное сродство ПЭО к оксидной пленке, покрывающей поверхность фольги, можно предположить, что межфазный контакт ПЭО с фольгой энергетически более выгоден, чем контакт с ПК. Вторым фактором, способным приводить к выталкиванию ПЭО на поверхность, является несовместимость ПК и ПЭО. Выход ПЭО на поверхность уменьшает число энергетически невыгодных контактов между молекулами ПК и ПЭО в объеме образца, что и приводит к поверхностной сегрегации.

К сожалению, поверхностный слой, образованный на поверхности смесей ПК + ПЭО в результате фазового расслоения компонентов, оказался нестойким к обработке водой. После выдержки образцов в воде в течении 2 суток, их РФЭ-спектр приобретал вид, соответствующий чистому ПК (кривая 2 на рис. 1).

Прежде, чем перейти к обсуждению смесей ПС + ПЭО-ПС, обратимся к рис. 3, где показаны спектры C1s гомо-ПС и трех дублок-сополимеров ПЭО-ПС, использованных в работе. Спектр гомо-ПС содержит только одну компоненту при $E_{\text{св}} = 285.0$ эВ, и "shake-up" сателлит в области 292 эВ. Поскольку положение уровня C1s в ПЭО составляет 286,6 эВ, оба компонента блок-сополимеров ПЭО-ПС хорошо различимы в РФЭ-спектрах, что обеспечивает надежное определение их содержания в поверхностных слоях. Результаты количественного анализа приведены в таблице. Видно, что сополимеры I и II, имеющие близкое соотношение ММ блоков (ПЭО : ПС = 2.9 и 3.0 соответственно), обладают и сходным составом поверхностных слоев. Значительное различие в абсолютной длине блоков в данном случае не сказывается на составе поверхности. В приповерхностном слое толщиной 50 Å оба сополимера обнаруживают примерно трехкратное обеднение компонентом с большей поверхностной энергией (ПЭО), а при уменьшении d до 30 Å степень обеднения возрастает до 4–5. Обеднение приповерхностной области ПЭО-компонентом свидетельствует о преимущественной ориентации молекул дублок-сополимера ПЭО-блоком вовнутрь, а существенное падение среднего содержания ПЭО при уменьшении d с 50 до 30 Å указывает на то, что толщина обогащенного слоя значительно меньше 50 Å (или

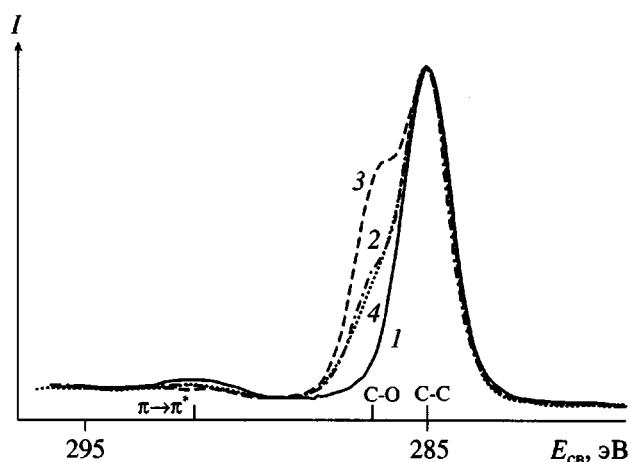


Рис. 3. РФЭ-спектры C1s полистирола (1) и сополимеров ПЭО-ПС II (2), III (3) и I (4).

что в слое толщиной 50 Å есть значительный градиент концентрации ПЭО).

Несколько иная картина наблюдается в сополимере III, средний состав которого в приповерхностном слое толщиной 50 Å практически совпадает с объемным (т.е. поверхностная сегрегация отсутствует вовсе), а в слое с $d = 30$ Å средняя концентрация ПЭО отличается от объемной на 27%. Наблюдаемые различия между сополимером III и двумя другими сополимерами, вероятно, обусловлены различной морфологией приповерхностной области, что в свою очередь связано с существен-

Содержание ПЭО в дублок-сополимерах ПЭО-ПС и их 10%-ных смесях с гомо-ПС

Образец	Содержание ПЭО, ат. %					
	в объеме	на границе с воздухом		на границе с подложкой		
		50 Å	30 Å	50 Å	30 Å	
Сополимер I	72	25	17	—	—	
Сополимер II	73	25	15	—	—	
Сополимер III	47	46	37	—	—	
ПС + I	6.7	12	5	47	30	
ПС + II	6.7	36	17	40	20	
ПС + III	4.6	6	4	33	20	
ПС + II после промывки	6.7	24	19	23	17	

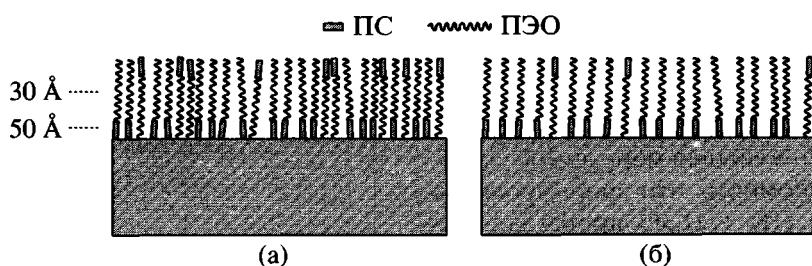


Рис. 4. Схема строения поверхности в смесях ПС + ПЭО-ПС: а - исходная смесь, б - смесь после обработки водой.

но различным соотношением ММ блоков (1 : 1 и ~3 : 1 соответственно).

В отличие от диблок-сополимеров ПЭО-ПС, в которых блоки связаны между собой химическими связями, компоненты смесей ПС + ПЭО-ПС могут свободно смещаться по отношению друг к другу на большие расстояния. Как следствие, важным фактором поверхностной сегрегации становится совместимость компонентов смеси и их стремление к фазовому расслоению. Как видно из таблицы, в смеси с сополимером III состав поверхности на границе с воздухом практически не отличается от объемного. По мере увеличения длины блока ПЭО среднее содержание ПЭО в приповерхностном слое толщиной 50 Å резко возрастает, достигая в смесях с сополимером II более, чем пятикратной степени обогащения. (Напомним, что в чистом сополимере II наблюдалось трехкратное обеднение поверхности ПЭО компонентом.) Движущей силой обогащения несомненно является несовместимость сополимеров ПЭО-ПС с гомо-ПС, которая возрастает при увеличении длины блока ПЭО. В силу этой несовместимости молекулы диблок-сополимера выталкива-

ются в приповерхностную область, где ориентируются ПС-блоком преимущественно вовнутрь (к полимеру-основе), и блоком ПЭО преимущественно наружу (рис. 4а). Подобная ориентация молекул обратна ориентации, наблюдаемой в чистых сополимерах ПЭО-ПС, что связано с наличием ПС-матрицы, предлагающей контакт со "своими" (ПС) блоками молекул сополимера.

Как видно из таблицы, еще более значительное обогащение поверхности ПЭО компонентом происходит на границе смесей с алюминиевой подложкой. Можно предположить, что в данном случае к фактору несовместимости компонентов добавляется большее сродство ПЭО к оксидной поверхности подложки (т.е. меньшее межфазное натяжение на границе ПЭО-Al₂O₃ по сравнению с межфазной границей ПС-Al₂O₃).

Весьма неожиданными оказались результаты угловых съемок РФЭС, которые обнаружили уменьшение (а не предполагаемое увеличение) поверхностного содержания ПЭО при уменьшении толщины анализируемого слоя с 50 до 30 Å. Возможной причиной этого эффекта является наличие небольших углеводородных загрязнений на поверхности смесей (например, из растворителя). В данном случае, однако, уменьшение глубины анализа приводило бы к уменьшению "shake-up" сателлита по отношению к максимуму линии C1s при 285 эВ, поскольку в линии C1s обычных углеводородных загрязнений на поверхности полимеров указанный сателлит отсутствует. Действительное поведение линии C1s при уменьшении *d* с 50 до 30 Å показано на рис. 5 на примере смеси ПС с сополимером II. Видно, что интенсивность "shake-up" сателлита, нормированная на интенсивность основного максимума линии C1s, остается практически неизменной, в то время как интенсивность компоненты C-O, характеризующая относительное содержание ПЭО, падает почти вдвое. В связи с этим можно заключить, что наблюдаемое уменьшение поверхностного содержания ПЭО при уменьшении глубины анализа связано с

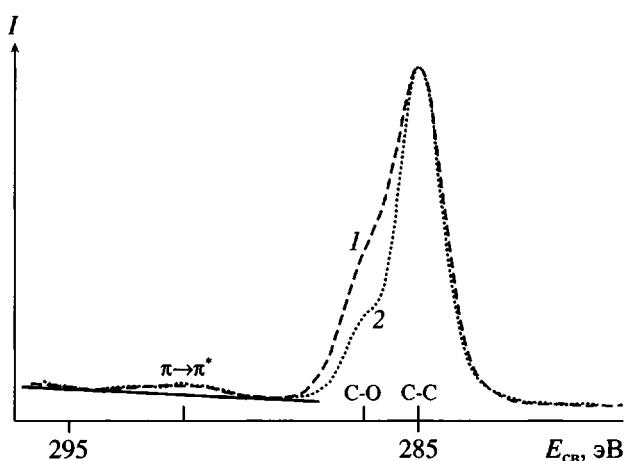


Рис. 5. РФЭ-спектр C1s смеси ПС + 10% сополимера II при углах анализа 90° (1) и 30° (2).

наличием тонкого слоя, обогащенного ПС и лежащего поверх слоя, обогащенного ПЭО.

Таким образом, приповерхностная область смесей ПС + ПЭО–ПС имеет трехслойную структуру. Самый глубокий слой, переходящий в объем образца, состоит из практически чистого полимера-основы (ПС). Ближе к поверхности располагается слой, сильно обогащенный ПЭО. И, наконец, в непосредственном контакте с воздухом находится тонкий слой с повышенной (по сравнению с предыдущим слоем) концентрацией ПС. Возможная структурная модель приповерхностной области изображена на рис. 4а. Согласно этой модели, повышение содержания ПС при переходе к самому внешнему поверхностному слою обусловлено наличием отдельных молекул сополимера, имеющих “ошибочную” ориентацию, т.е. ПС-блоком вверх. Появление таких “перевернутых” молекул вполне возможно, если скорость испарения растворителя недостаточно мала для достижения равновесной структуры приповерхностной области. Предложенная структурная модель объясняет экспериментальные данные РФЭС, если толщина упомянутых выше поверхностных слоев соотносится с глубиной РФЭС-анализа (30 и 50 Å) так, как показано на рис. 4.

О воздействии воды на состав приповерхностной области смесей ПС + ПЭО–ПС можно судить, сопоставив две последние строчки таблицы. Видно, что длительная выдержка образцов в воде приводит к заметному уменьшению содержания ПЭО в слое толщиной 50 Å. В то же время в слое толщиной 30 Å среднее содержание ПЭО падает лишь незначительно или даже слегка возрастает (см. данные для границ с подложкой и воздухом соответственно). Как следствие, зависимость среднего состава приповерхностной области от глубины анализа становится гораздо слабее. Так, если содержание ПЭО на свободной поверхности исходного образца падало при уменьшении d более, чем вдвое, то после промывки водой это падение составило лишь около 20%. Разумное объяснение приведенных данных состоит в том, что вода вымывает преимущественно “перевернутые” молекулы сополимера (рис. 4б), которые контактируют с матрицей ПС своими ПЭО-блоками, следовательно, их сцепление с матрицей слабее, чем у молекул, ориентированных к матрице блоками ПС. Вымывание “перевернутых” молекул приводит к уменьшению относительного содержания ПС в самом верхнем поверхностном слое, в результате чего его состав приближается к составу следующего слоя, обогащенного ПЭО. При этом зависимость наблюдавшегося в РФЭС содержания ПЭО от глубины анализа должна ослабевать или даже меняться на

противоположную. Последний вариант может иметь место, если граница слоя, обогащенного ПЭО, расположена выше максимальной глубины анализа (как это показано на рис. 4), т.е. когда в сигнале РФЭС присутствует вклад от самого глубокого слоя, состоящего преимущественно из ПС.

В заключение заметим, что помимо вымывания “перевернутых” молекул сополимера из приповерхностной области, возможна и их переориентация в результате набухания поверхностных слоев образца в воде и повышения молекулярной подвижности. Такая переориентация также должна приводить к экспериментально наблюдаемым изменениям состава поверхности смесей ПС + ПЭО–ПС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, настоящее исследование полимерных смесей, содержащих ПЭО, показало, что в несовместимых смесях типа В + А можно достичь высокой степени обогащения поверхности компонентой ПЭО за счет фазового расслоения компонентов. В смесях этого типа, однако, молекулы ПЭО легко вымываются водой из приповерхностной области, поскольку их сцепление с полимером-основой слишком слабое. В этом отношении более перспективными представляются смеси типа В + А–В, в которых молекулы дилок-сополимерной добавки А–В удерживаются на поверхности из-за сродства блоков В к полимеру-основе. Сравнительно высокое содержание стабильного (несмыываемого) ПЭО, достигнутое на поверхности смесей ПС + ПЭО–ПС даже без оптимизации характеристик сополимера и условий приготовления пленки, позволяет надеяться на возможность дальнейшего повышения содержания ПЭО в приповерхностной области. В частности, увеличение длины ПС-блока должно улучшить его совместимость с ПС-матрицей. Это в свою очередь должно улучшать сцепление поверхностного модификатора с полимером-основой и, как следствие, повышать долю “несмыываемых” молекул модификатора в поверхностных слоях. С другой стороны, увеличение длины блоков ПЭО должно увеличивать их несовместимость с ПС-матрицей, что должно усиливать эффект выталкивания блоков ПЭО на поверхность. Иными словами, можно ожидать, что рост ММ блоков в сополимерной добавке будет приводить к увеличению содержания ПЭО в поверхностных слоях. Дальнейшее повышение поверхностного содержания ПЭО, по-видимому, может быть достигнуто за счет приближения условий формирования поверхности к равновесным с тем, чтобы избежать появления “перевернутых” молекул модификатора в приповерхностной области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poly(ethylene glycol) Chemistry: Biotechnical and Bio-medical Applications / Ed. by Harris J.M. New York; London: Plenum Press, 1992.
2. Mayes A.M., Kumar S.K. // Mater. Res. Soc. Bull. 1997. V. 22. № 1. P. 43.
3. Волков И.О., Горелова М.М., Перцин А.И., Филимонова Л.В., Torres M.A.P.R., Oliveira C.M.F. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 9. С. 1474.
4. Wu S. // J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem. 1974. V. 10. № 1. P. 1.
5. Physical Properties of Polymers Handbook / Ed. by Mark J.E. Woodbury; New York: American Institute of Physics, 1996.

Surface Segregation of Poly(ethylene oxide) in Polymer Blends**I. O. Volkov, M. M. Gorelova, and A. I. Pertsyn**

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

Abstract—The surface of the incompatible blends of PC with PEO and polystyrene with PEO-polystyrene diblock copolymers with different ratios between the block lengths was studied by the method of X-ray photoelectron spectroscopy. Due to phase segregation, the surface of the above blends was found to be enriched with PEO. As was shown, copolymer additives are characterized by a better adhesion to a polymer base and produce a surface layer which is more stable to ablation with water.