

УДК 541(183.12+64)

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ В СМЕСЯХ ПОЛИСТИРОЛА С ПОЛИ-бис-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНОМ<sup>1</sup>

© 2002 г. И. О. Волков, Д. Р. Тур, А. И. Перции,  
М. М. Горелова, А. В. Наумкин

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 19.09.2001 г.  
Принята в печать 09.01.2002 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована поверхность смесей ПС с линейным и разветвленным поли-бис-трифторэтооксифосфазеном различной ММ. Показано, что в неравновесных условиях увеличение ММ поли-бис-трифторэтооксифосфазена приводит к уменьшению его поверхностной концентрации. Изучено влияние термического отжига на поверхностный состав смесей. Показано, что отжиг образцов, содержащих линейный поли-бис-трифторэтооксифосфазен с большей ММ, приводит к усилению поверхностной сегрегации. Отжиг в тех же условиях смесей с разветвленным поли-бис-трифторэтооксифосфазеном меньшей ММ вызывает его деструкцию.

### ВВЕДЕНИЕ

Получение материалов медико-биологического назначения представляет важную задачу. Полиалкоксифосфазены обладают высокой био- и гемосовместимостью [1] и могут найти применение в медицине. К сожалению, трудоемкость синтеза и высокая цена ограничивают их применение в качестве самостоятельного материала. Решением проблемы может оказаться использование полиалкоксифосфазенов в качестве модифицирующей добавки в полимерных смесях.

Вследствие поверхностной сегрегации концентрация добавки на поверхности смеси может значительно превышать ее объемное содержание. В равновесных условиях поверхностный состав многокомпонентного материала определяется разницей в поверхностном натяжении  $\gamma$  и несовместимостью компонентов [2]. Несовместимость в свою очередь связана с ММ компонентов, так что повышение ММ в равновесных условиях усиливает поверхностную сегрегацию. На состав поверхности реальных образцов, приготовленных в неравно-

весных условиях, также могут влиять технологические факторы, например способ получения образца (из расплава или из раствора), природа применяемого растворителя, скорость высыхания пленки, температура. Более того, влияние различных факторов на строение поверхности может оказаться взаимно противоположным. Таким образом, строение поверхности реальных полимерных смесей, как правило, нельзя однозначно определить исходя из теоретических представлений.

В предыдущих работах мы показали, что в несовместимых смесях ПДМС с ПВХ и полихлорпреном (ПХП) повышение молекулярной массы ПДМС приводит не к усилению, а к уменьшению поверхностной сегрегации [3, 4]. Более того, в образцах, полученных в неравновесных условиях, поверхность может обогащаться компонентом с большим  $\gamma$ , что наблюдается, например, в смесях ПС с дублок-сополимерами ПС-ПЭО, приготовленных из раствора в хлороформе [5]. В частично совместимых смесях ПС с полипропиленоксидом поверхностный состав может изменяться в широких пределах в зависимости от условий получения образца: природы применяемого растворителя и скорости высыхания пленки (так называемый фактор растворителя), а также последующего термического отжига [6].

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

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

В настоящей работе мы исследовали формирование поверхности в смесях ПС с поли-бис-трифторэтоксифосфазеном (ПТЭФ). Выбор в качестве полимера-основы ПС был обусловлен его широкой доступностью и возможностью смешения с полифосфазеном через раствор в общем растворителе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленный ПС с  $M = 2 \times 10^5$  и два образца сверхвысокомолекулярного ПТЭФ различного строения и ММ: линейный с  $M = 12.5 \times 10^6$  (I) и разветвленный с  $M = 2.5 \times 10^6$  (II). ПТЭФ получали замещением атомов хлора в полидихлорфосфазене соответствующего строения трифторэтилатом натрия [7].

Для приготовления смесей навески компонентов растворяли в этилацетате, доводили концентрацию раствора до 1% и выдерживали при комнатной температуре в течение трех суток, периодически перемешивая. Визуально расслоение полученного раствора не наблюдалось. Поверхность анализировали на пленках, отлитых на подложку из алюминиевой фольги. Образцы высушивали в атмосфере сухого аргона в течение двух суток.

Поверхностный состав полученных смесей определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в двухкамерном приборе XSAM-800 фирмы "Kratos" (Великобритания). Для обеспечения хорошего теплового контакта образцы при помощи винтов закрепляли на медном держателе. Спектры записывали с использованием характеристического излучения магния ( $h\nu = 1253.6$  эВ) при остаточном давлении не более  $10^{-8}$  Па. Мощность рентгеновской пушки не превышала 90 Вт (15 кВ, 6 мА). Подзарядку образцов компенсировали смешением компоненты с наименьшей энергией связи в линии углерода на 285.0 эВ. Для оценки среднего содержания ПФ на поверхности его концентрацию рассчитывали независимо на основании интегральных интенсивностей четырех линий: F1s, N1s, P2p, а также компоненты CF<sub>3</sub> в спектре углерода. Полученные значения усредняли, и усредненную величину использовали в качестве результирующего значения.

Термический отжиг образцов проводили непосредственно в препарационной камере спектрометра. С этой целью после записи исходного спектра образец перемещали в препарационную камеру, закрывали заслонку, отделяющую препарационную камеру от основной аналитической камеры, и про-

водили отжиг. Образец в течение 30 мин нагревали до 270°C, что превышает температуру перехода из мезаморфного состояния в изотропный расплав в чистом ПТЭФ (247–250°C [8]), и выдерживали при данной температуре в течение 1 ч. Температуру контролировали при помощи термодатчика, встроенного в наконечник зонда, используемого для ввода образца в спектрометр. После отжига образец в течение 30 мин охлаждали до комнатной температуры; затем открывали заслонку, перемещали образец в основную аналитическую камеру и вновь записывали его спектр.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования смесей ПТЭФ с ПС представлены на рис. 1, где приведена зависимость поверхностной концентрации ПТЭФ от его объемного содержания. Концентрация ПТЭФ выражена в атомных процентах, которые показывают, сколько атомов из каждого 100 неводородных атомов принадлежит ПТЭФ. Как видно, поверхность всех изученных образцов обогащена полифосфазеновой добавкой, что связано как с ее низким поверхностным натяжением ( $\gamma_{\text{ПТЭФ}} \sim 1.9 \times 10^{-2}$  Н/м;  $\gamma_{\text{ПС}} \sim 4.0 \times 10^{-2}$  Н/м), так и с несовместимостью компонентов смесей. Следует отметить, что фактор несовместимости и разница в поверхностном натяжении компонентов вызывают обогащение поверхности ПТЭФ даже несмотря на его большую плотность ( $\rho_{\text{ПТЭФ}} \sim 1.7 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ПС}} \sim 1.05 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>).

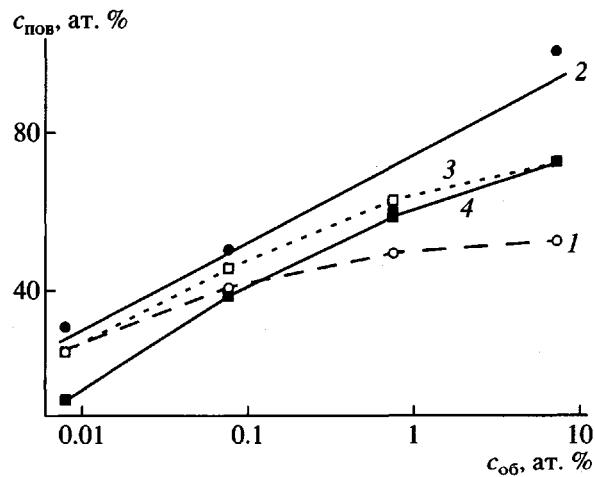


Рис. 1. Поверхностная концентрация ПТЭФ  $c_{\text{пов}}$  в зависимости от его концентрации в объеме  $c_{\text{об}}$  для исходных (1, 3) и подвергнутых термическому отжигу (2, 4) смесей ПС-ПТЭФ I (1, 2) и ПС-ПТЭФ II (3, 4).

Сравнение представленных графиков между собой показывает, что в исходных смесях повышение ММ приводит не к усилению поверхностной сегрегации, как можно было бы ожидать исходя из термодинамических представлений, а к уменьшению поверхностного содержания добавки. Похожая картина наблюдалась нами в ранее упомянутых смесях ПДМС с ПХП [3] и ПВХ [4]. Вероятно, уменьшение содержания добавки на поверхности смеси при увеличении ММ в неравновесных условиях связано с замедлением процессов диффузии и фазового расслоения, что затрудняет поверхностную сегрегацию.

Можно представить себе следующий механизм формирования пленки. По-видимому, уже на начальной стадии поверхность раствора обогащается ПТЭФ, что связано с его низким поверхностным напряжением. По мере испарения растворителя усиливается несовместимость между полимерными компонентами, что также приводит к выходу ПТЭФ на поверхность. Последнее обстоятельство связано с уменьшением числа энергетически невыгодных контактов между несовместимыми полимерами. Одновременно повышается и вязкость раствора, что затрудняет диффузию ПТЭФ. По мере высыхания поверхность пленки непрерывно изменяется под действием двух конкурирующих факторов: усиливающимся влиянием несовместимости компонентов и непрерывно повышающейся вязкостью, замедляющей диффузию, что может приводить к неопределенности состава получаемого образца.

Следует отметить, что формирование пленки происходит в условиях обеднения верхних слоев растворителем. Данное обстоятельство связано с тем, что на практике скорость испарения растворителя как правило превышает скорость диффузии его молекул к поверхности. В результате при некотором остаточном содержании растворителя вязкость приповерхностных слоев возрастает до такой степени, что полимерные молекулы теряют подвижность. Как следствие, поверхность смеси фиксируется, не достигая равновесного состояния. Поскольку при увеличении ММ полимера возрастают и геометрические размеры, можно предположить, что повышение ММ ПТЭФ затрудняет его диффузию, а следовательно, и поверхностную сегрегацию.

Чтобы приблизить поверхностный состав к равновесному, мы подвергли образцы термическому отжигу. Из рис. 1 видно, что отжиг смесей ПС–ПТЭФ I приводит к росту поверхностной концентрации добавки, которая в 10% смесях практически достигает 100%.

Как оказалось, отжиг в тех же условиях смесей ПС–ПТЭФ II приводит к снижению поверхностной концентрации ПТЭФ. Поскольку уход компонента с низким поверхностным напряжением с поверхности в глубь образца представляется маловероятным, единственное объяснение наблюдаемого уменьшения поверхностной концентрации ПТЭФ II после термического отжига заключается в потере его массы. В работах [7, 9] показано, что нагревание может вызывать деполимеризацию ПТЭФ, которая протекает с участием концевых и дефектных групп. Как установили авторы упомянутых работ, нагревание в вакууме линейного ПТЭФ, не содержащего дефектные группы, не приводит к потере массы вплоть до ~400°C, в то время как в образцах, содержащих в цепи дефектные группы, разложение полимера начинается уже при температуре порядка 200°C. Поскольку концентрация концевых и дефектных групп в ПТЭФ II существенно выше, чем в ПТЭФ I, деполимеризация ПТЭФ II протекает намного легче. По-видимому, отжиг приводит к деполимеризации ПТЭФ II с образованием летучих продуктов, которые удаляются с поверхности образца в условиях высокого вакуума.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова С.В., Тур Д.Р., Васнецов В.А. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 6. С. 573.
2. Schmid F. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 22. P. 2689.
3. Gorelova M.M., Pertsin A.J., Volkov I.O., Filimonova L.V., Obolonkova E.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 60. P. 363.
4. Волков И.О., Перцин А.И., Филимонова Л.В., Горелова М.М., Белавцева Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 8. С. 1415.
5. Волков И.О., Горелова М.М., Перцин А.И., // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1049.
6. 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.
7. Миносьянц И.И. Дис.... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983.
8. Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers / Ed. by V.P. Shibaev, L. Lam. New York; Heidelberg; London; Paris; Tokyo; Hong Kong; Barcelona; Budapest: Springer-Verlag, 1994.
9. Папков В.С., Ильина М.Н., Тур Д.Р., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2294.

## Surface Formation in Polystyrene Blends with Poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene]

I. O. Volkov, D. R. Tur, A. I. Pertsin, M. M. Gorelova, and A. V. Naumkin

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

**Abstract**—The surface of polystyrene blends with linear and branched poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] having different molecular masses was studied using the method of X-ray photoelectron spectroscopy. Under nonequilibrium conditions, the surface concentration of poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] was shown to decrease with its increasing molecular mass. The effect of thermal annealing on the surface composition of the blends was estimated. Annealing of samples containing a linear poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] with a higher molecular mass is shown to intensify surface segregation. The annealing of blends with a branched poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] with a lower molecular mass under the same conditions caused its degradation.