

УДК 541.64:539.2:547.246

СВОЙСТВА И ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ СМЕСЕВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПЕРФТОРИРОВАННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНГЕРМАНА¹

© 2005 г. О. Г. Захарова, С. Д. Зайцев, Ю. Ю. Гущина, Ю. Д. Семчиков, С. И. Гусев

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

Поступила в редакцию 18.05.2004 г.

Принята в печать 15.12.2004 г.

Изучены смачиваемость и топография поверхности пленок механических смесей ПММА и дендритного сверхразветвленного перфторированного полифениленгермана, а также продукта полимеризации метилметакрилата в его присутствии. Пленки механических смесей, полученные из ТГФ, уже при малом содержании гидрофобного перфторированного полифениленгермана не смачиваются водой ($\theta = 120^\circ$). Пленки, приготовленные из хлороформа, смачиваются водой при его большем содержании ($\theta < 90^\circ$). Первое обусловлено эффектом поверхностной сегрегации, второе – возникновением дискообразной лепестковой формы частиц ПММА. Йодистый метилен смачивает пленки механических смесей и продукта полимеризации ММА, полученного в присутствии ПФГ; последние смачиваются также водой. Природа растворителя оказывает большое влияние на топографию поверхности пленок продукта полимеризации.

Сверхразветвленные полимеры и дендримеры лежат в основе получения различных блок-сополимеров и смесей полимеров нового типа – линейно-дендритных. И если первое направление по созданию гибридных макромолекул интенсивно изучается [1], то второе практически не исследовано. Очевидно, что его развитие должно базироваться прежде всего на основе доступных одностадийных методов синтеза дендритных компонентов. К ним, в частности, относится сверхразветвленный перфторированный полифениленгерман (ПФГ), образующийся путем активированной поликонденсации *трис*-(пентафторфенил)германа в растворе ТГФ в присутствии триэтиламина при комнатной температуре [2].

Цель настоящей работы – изучение поверхностных свойств смесей линейного полимера ПММА и сверхразветвленного полимера дендритной природы ПФГ, синтезированных разными

способами – путем механического смешения и путем полимеризации ММА в присутствии ПФГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПММА, полученный радикальной полимеризацией в массе ($T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, конверсия 10%), и ПФГ, методика синтеза которого описана в работе [2]. Методом скоростной седиментации определили, что ПФГ содержит смеси фракций с $M = 7.2 \times 10^3$ (64%) и 2.2×10^4 (36%), что соответствует второй и третьей генерациям [3].

Топографию поверхности смесевых пленок изучали методом сканирующей зондовой микроскопии на приборе “Solver Bio NT-MDT” в непрерывном режиме. Для этого навески полимеров с различным соотношением ПММА : ПФГ растворяли в хлороформе и ТГФ. Для исследования топографии поверхности смесевых пленок раствор наносили на кремниевые подложки и высушивали при комнатной температуре. Чтобы определить углы смачивания в растворах смесей полимеров (0.035 г смеси в 10 мл растворителя), в течение 2 ч выдерживали кварцевые подложки,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания при СПбГУ (проекты А03-2.11-504, А04-2.11-901, Е02-5.0-208) и Научной школы (грант НШ-58.2003.03).

E-mail: semchikov@ichem.unn.runnet.ru (Семчиков Юрий Денисович).

Результаты измерения краевых углов смачивания в условиях натекания для смесей ПММА–ПФГ

Содержание ПФГ в смеси с ПММА, мас. %	Угол смачивания θ , град	
	вода	CH_2I_2
0	69/76	38/40
5	69/91	39/52
10	75/120	53/60
20	77/120	42/56
30	83/120	48/56
15*	82/83	41/43

Примечание. В числителе – CHCl_3 , в знаменателе – ТГФ (растворители, из которых наносили смесевую пленку на подложку).

* Продукт полимеризации ПММА, содержащий 15% ПФГ.

которые затем сушили при комнатной температуре. Предварительно чистоту подложек контролировали по углу смачивания водой, который для чистой поверхности составляет 53° .

Помимо механического смешения смеси получали также путем полимеризации раствора ММА, содержащего 15 мас. % ПФГ. В этом случае продуктом полимеризации являлась смесь ПММА и ПФГ, а также блок-сополимера на их основе. Образование последнего происходит за счет реакции передачи цепи на сверхразветвленный полимер. Ранее эксперименты на модельном соединении *тетракис*-(пентафторфенил)германие $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}$ показали, что при полимеризации ММА относительная константа передачи цепи на концевые группы C_6F_5 в молекуле ПФГ равна 0.11 [4]. Следует подчеркнуть, что это значение не может быть отнесено непосредственно к ПФГ, оно лишь доказывает принципиальную возможность передачи цепи на него при радикальной полимеризации.

Продукт полимеризации, конверсия которого составила 15%, отмывался от ПФГ, не вошедшего в реакцию, на аппарате Сокслета. Оказалось, что в реакцию передачи цепи вовлекается 30% от введенного ПФГ. Методом ИК-спектроскопии установлено, что очищенный продукт полимеризации содержит 15 мас. % ПФГ; его характеристическая вязкость равна 2.75 дл/г (растворитель хлороформ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены данные по углам смачивания водой и йодистым метиленом пленок механических смесей ПММА с ПФГ различного состава и продукта полимеризации ММА в присутствии ПФГ. Обращает на себя внимание отсутствие смачиваемости водой пленок механических смесей ПФГ–ПММА, сформированных из ТГФ ($\theta > 90^\circ$), хотя те же пленки, полученные из хлороформа, как и остальные пленки, представленные в таблице, смачиваются и водой, и йодистым метиленом ($\theta < 90^\circ$). Из таблицы видно, что угол смачивания пленки механической смеси водой, достигает предельного значения ($\theta = 120^\circ$) уже при содержании ПФГ 10 мас. %. Поскольку приведенное значение характерно для перфторированных полимеров, например тефлона, следует заключить, что столь ярко выраженная гидрофобность пленки обусловлена поверхностной сегрегацией, в результате которой ПФГ концентрируется в поверхностном слое и определяет свойства поверхности, в данном случае ее смачиваемость водой. Явление поверхностной сегрегации полимерных многокомпонентных систем известно из литературы [5].

Топография поверхности смесевых пленок была изучена методом сканирующей зондовой микроскопии. Оказалось, что характер рельефа поверхности зависит как от концентрации ПФГ в смеси, так и от природы растворителя, используемого при формировании пленки. При малом содержании ПФГ (5–15 мас. %) образуется сплошная пленка ПММА с включениями частиц ПФГ. При большом содержании ПФГ (30–40 мас. %) поверхностный слой имеет дискретный характер, и в этом случае его свойства определяются размером и формой частиц. Интерпретация снимков может быть выполнена с учетом того обстоятельства, что ПММА, как пленкообразующий полимер, образует из обоих растворителей пленки, тогда как ПФГ, не способный к пленкообразованию, выделяется из них в виде сферических частиц, размер которых гораздо меньше при использовании в качестве растворителя ТГФ. Поэтому светлые пятна размером 30 нм на рис. 1а и 300 нм на рис. 1б могут быть отнесены к сферическим частицам ПФГ на поверхности пленки ПММА. На образование последней указывает, в частности, наличие пор (черные пятна размером

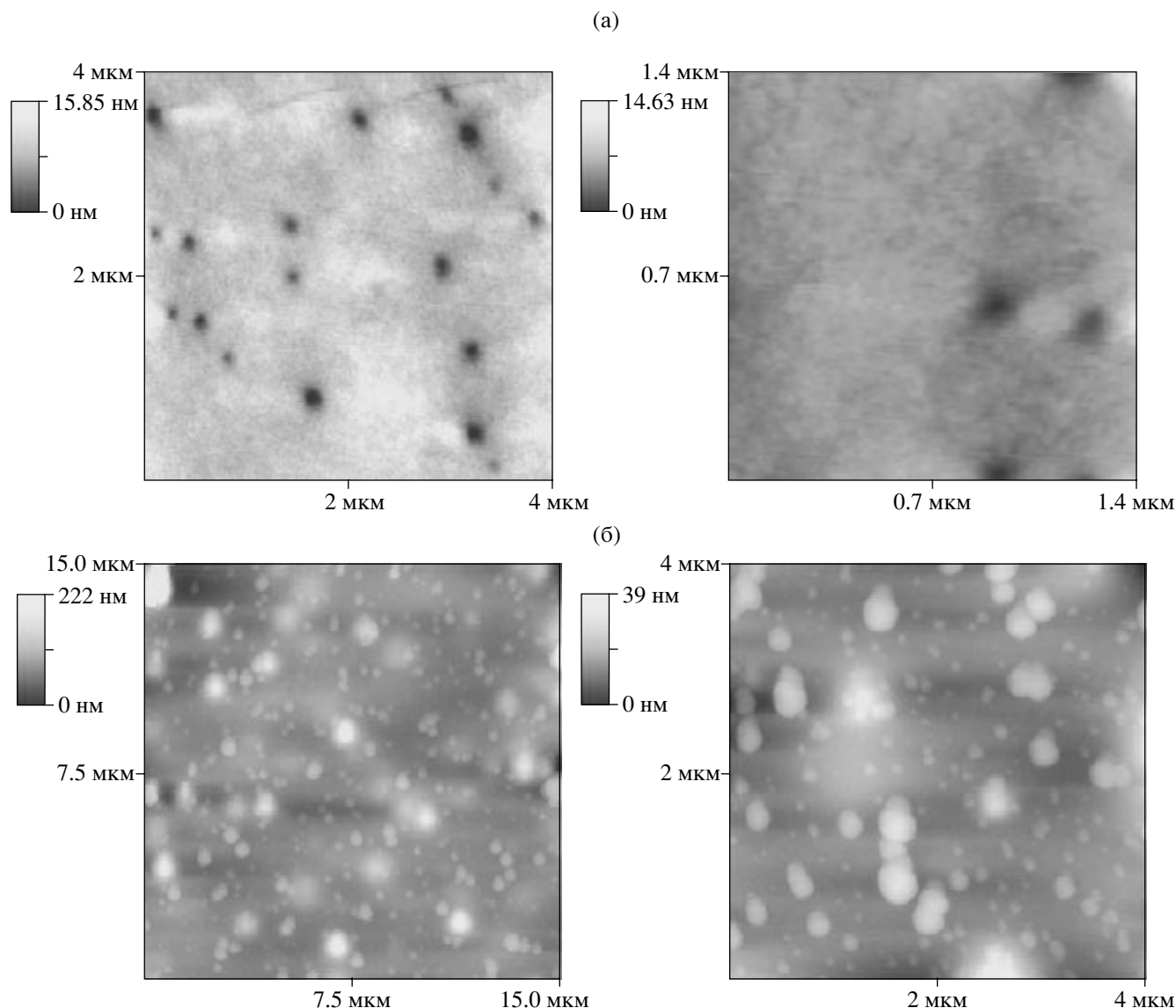


Рис. 1. Топография поверхности пленок механической смеси ПММА–ПФГ, сформированных из ТГФ (а, в) и хлороформа (б, г). [ПФГ] = 10 (а, в) и 40 мас. % (в, г).

порядка 100 нм), которые хорошо видны на рис. 1а. Поскольку удельная поверхность агрегатов гидрофобного ПФГ в первом случае на порядок больше, они при прочих равных условиях занимают большую часть поверхностного слоя, что и приводит к его худшей смачиваемости.

Топография поверхности пленок смесевых композиций с большим содержанием ПФГ представлена на рис. 1в, 1г. Видно, что при формировании покрытия из ТГФ поверхностный слой имеет зернистую структуру, размер частиц близок к 1 мкм. При использовании в качестве растворителя хлороформа поверхностный слой со-

стоит из сферических частиц ПФГ размером 1 мкм и дискообразных частиц ПММА размером 10 мкм. Поскольку последние покрывают практически всю поверхность, ее смачиваемость почти такая же, что и ПММА. В данном случае растеканию капель концентрированного раствора ПММА, образованных при расслоении исходного раствора вследствие испарения растворителя, способствует то, что хлороформ является лучшим растворителем для линейного полимера по сравнению с ТГФ: параметры растворимости Гильдебранда хлороформа, ПММА и ТГФ равны 18.6×10^3 , 18.6×10^3 и 19.8×10^3 (Дж/м³)^{0.5} соответственно.

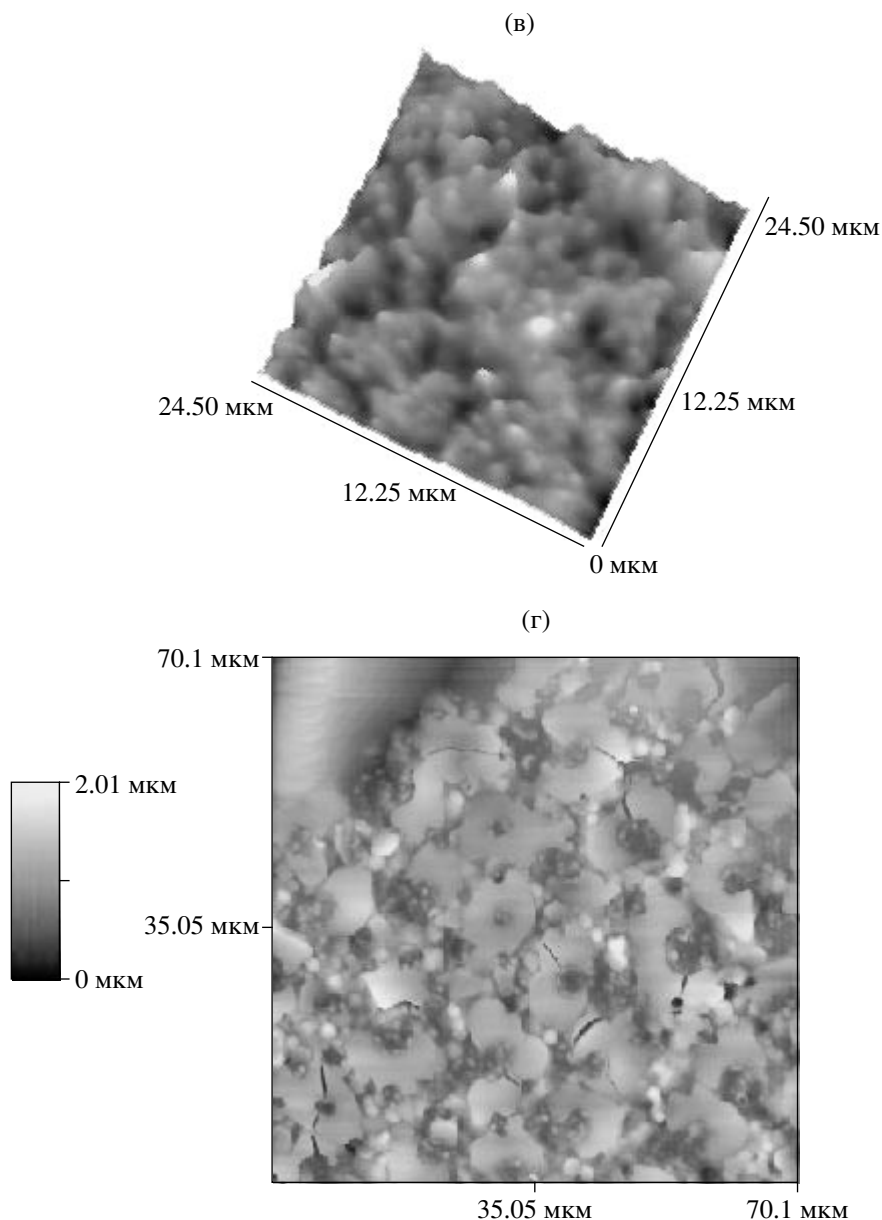


Рис. 1. Окончание.

На рис. 2 представлена топография поверхности пленок продукта полимеризации ММА в присутствии ПФГ. Наличие в постреакционной смеси блок-сополимера наряду с ПММА приводит к существенному отличию рельефа поверхности по сравнению с наблюдаемой для механической смеси в том случае, когда покрытие формируется из ТГФ. При этом угол смачивания пленок также сильно отличается, его значение ближе к величине, характерной для ПММА. Из этого можно сделать вывод о том, что поверхность пленки, вклю-

чающей блок-сополимер, не содержит блоков ПФГ. Экспериментально показано и теоретически обосновано [6, 7], что в системе блок-сополимер А–В и гомополимер А (при $A > B$) образуются мицеллы с ядром из В и “коронай” из блоков А сополимера и гомополимера, способные к самоорганизации с образованием регулярных и самопроизвольных структур. Наличие таких структур было недавно доказано [8] на примере блок-сополимера ПЭО–ПБ и гомополимера ПБ с содержанием ПЭО, равным 17%. Мы полагаем, что в на-

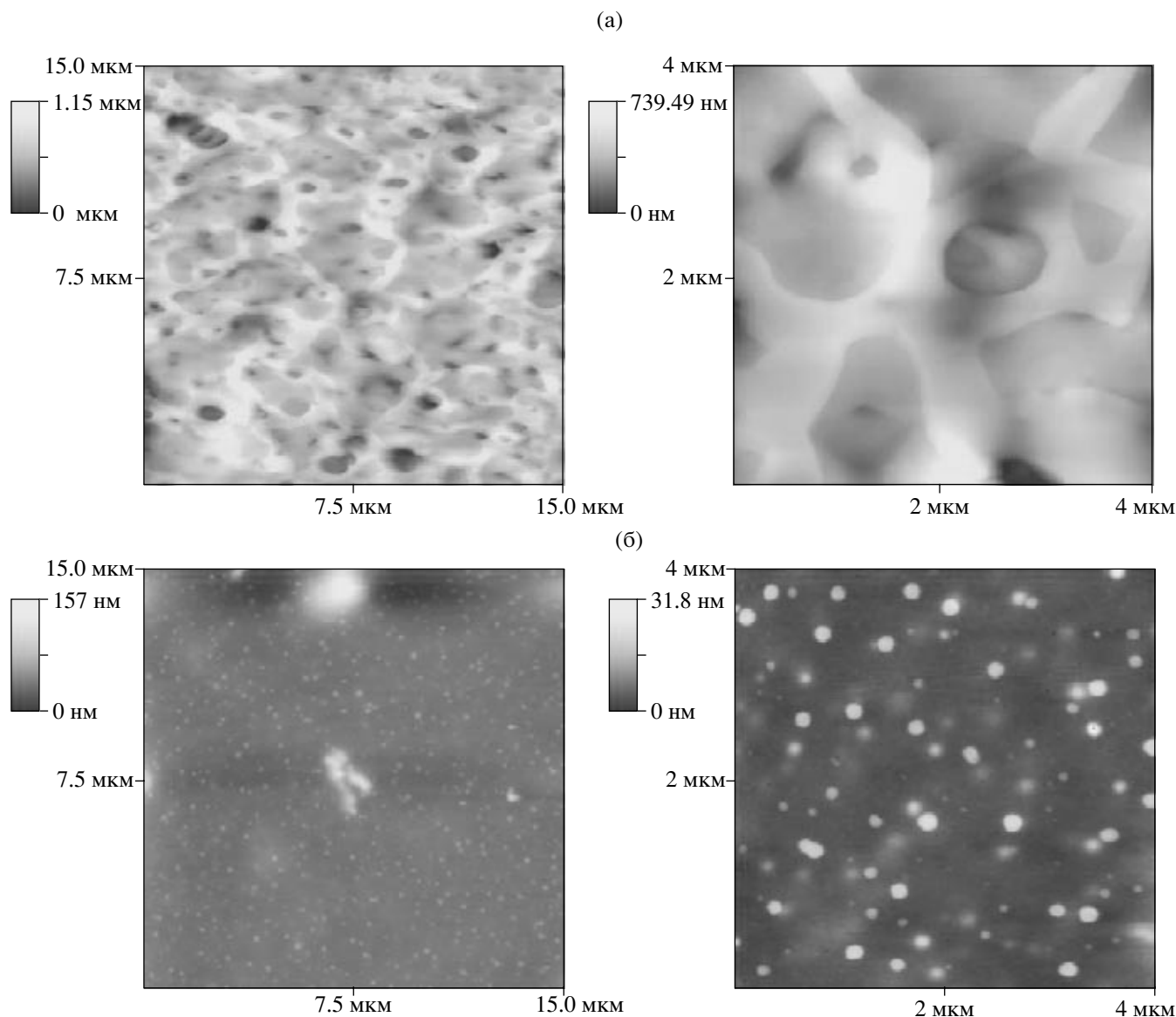


Рис. 2. Топография поверхности пленок продукта полимеризации ПММА–ПФГ (15 мас. % ПФГ), сформированных из ТГФ (а) и хлороформа (б).

шем случае особенности топографии пленки смеси блок-сополимера ПММА–ПФГ и гомополимера ПММА связаны с образованием мицелл с ядром из ПФГ и “короной” из блоков ПММА сополимера и гомополимера, а также с влиянием растворителя на возможность и способы их самоорганизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. № 12. С. 2293.
2. Бочкарев М.Н., Силкин В.Б., Майорова Л.П., Разуваев Г.А., Семчиков Ю.Д., Шерстяных В.И. // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. № 1. С. 196.
3. Зайцев С.Д., Туршатов А.А., Павлов Г.М., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н., Захарова О.Г. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 8. С. 1443.
4. Захарова О.Г., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Гусев С.И. // Тез. докл. III Всерос. Каргинской конф. “Полимеры–2004”. М., 2004. С. 198.
5. Волков И.О., Перцин А.И., Филимонова Л.В., Горелова М.М., Белавцева Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 8. С. 1415.
6. Matsen M.W. // Macromolecules. 1995. V. 29. № 17. P. 5765.
7. Matsen M.W. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 21. P. 4225.
8. Huang Y.Y., Chen H.L., Hashimoto T. // 40 Int. Symp. on Macromolecules. “MACRO 2004”. Paris, 2004. L1047.

Properties and Surface Topography of Blend Films Based on Poly(methyl methacrylate) and a Hyperbranched Perfluorinated Poly(phenylenegermane)

O. G. Zakharova, S. D. Zaitsev, Yu. Yu. Gushchina, Yu. D. Semchikov, and S. I. Gusev

*Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

Abstract—The wettability and surface topography of films prepared from mechanical blends of PMMA and the dendritic hyperbranched perfluorinated poly(phenylene germane), as well as of the product of methyl methacrylate polymerization carried out in the presence of the latter polymer were studied. Even at a small amount of the hydrophobic perfluorinated poly(phenylene germane), films prepared from solutions of mechanical blends in THF were not wet by water ($\theta = 120^\circ$), while films prepared from chloroform solutions were wet by water at a greater amount of this polymer ($\theta < 90^\circ$). The former effect is due to the surface segregation, while the latter effect is related to the formation of disklike leaf-shaped PMMA particles. Methylene iodide wet the films of mechanical blends and of the product of MMA polymerization obtained in the presence of poly(phenylenegermane). The latter films were also wet by water. The surface topography of films prepared from the polymerization product was significantly affected by the solvent nature.