

5. *Cornet C. F.* Polymer, 1968, v. 9, № 1, p. 7.
6. *Rayner M. G.* Polymer, 1969, v. 10, № 10, p. 827.
7. *Peaker F. W., Rayner M. G.* Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 1, p. 107.
8. Кленин В. И., Подольский А. Ф., Щеголев С. Ю., Шварцбурд Е. И., Петрова Н. Е. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 974.
9. Методы исследования полимеров / Под ред. Аллена П. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 334 с.
10. Рамазанов К., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И. В кн.: Процессы структурообразования в растворах полимеров. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1980, с. 42.
11. *Urwin J. R.* In: Light scattering from polymer solutions / Ed. by Huglin B. B. N. Y.-L.: Acad. Press, 1972, p. 789.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
9.III.1982

SPECTROTURBIDIMETRIC DETERMINATION OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF POLY- α -METHYL STYRENE

Ramazanov K. R., Khlebtsov N. G., Klenin V. I.

Summary

The methodological problems of derivation of the calibration equation of solubility and application of Reiner method for the determination of MMD according the precipitation curve during precipitative spectroturbidimetric titration of polymer solutions are discussed. It is shown for anionic poly- α -methyl styrene that the distribution moments calculated from MMD are in limits of the error of independent determinations.

УДК 541.64:543.422.4

ОЦЕНКА ХАРАКТЕРА ПРИВИВКИ И СОСТАВА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНА СОЧЕТАНИЕМ МЕТОДОВ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И МНОГОКРАТНО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

Постников В. А., Дукин Н. Ю., Кофман В. Л.

Методами ИК-спектроскопии пропускания и многократно нарушенного полного внутреннего отражения изучены спектры N-акрилоил- β -аланина и акриламида, привитые на полиэтилен. Оценен состав привитых сополимеров. Определены константы сополимеризации равные $r_1=0,8\pm 0,1$ и $r_2=1,4\pm 0,3$ соответственно.

Модификацию поверхности полимерных материалов посредством прививки различных мономеров широко используют в настоящее время для придания новых свойств полимерным подложкам [1, 2]. Свойства поверхности таких материалов зависят от характера протекания прививки – образования привитых сополимеров на поверхности полимерной подложки или прививки внутри полимерной матрицы, а также от состава привитого сополимера.

Как правило, степень прививки в таких системах мала и традиционные методы определения состава привитых сополимеров оказываются мало эффективными. В настоящей работе методами ИК-спектроскопия пропускания и многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) определен состав сополимеров акриламида (I) и N-акрилоил- β -аланина (II), образующихся при их прививке на ПЭ, и проведена оценка характера прививки.

Образцами служили привитые сополимеры ПЭ (толщина исходной пленки 40 мкм) с I [3], II, а также системы, получающиеся при их совместной прививке на ПЭ. ИК-спектры пропускания и МНПВО регистрировали на спектрофотометре «Перкин – Элмер 599». Спектры МНПВО снимали на приставке с кристаллом KRS-5 с углом падения 45°.

Измерения величин оптической плотности проводили для аналитических полос поглощения ПЭ при 720 см⁻¹ (веерные колебания C–H), I при 1650 см⁻¹ (валентные колебания C=O, полоса Амид I) и II при 1650 см⁻¹ и 1550 см⁻¹ (полосы Амид I и Амид II). В привитых сополимерах оптическую плотность D_{I}^{1650} определяли из соотношения $D_{\text{I}}^{1650} = D^{1650} - \alpha D_{\text{II}}^{1550}$, где D^{1650} – суммарное поглощение I и II, а зна-

чение $\alpha = D_{II}^{1650}/D_{II}^{1550}$ определяли из спектров пропускания привитых сополимеров ПЭ и II.

Из рис. 1 следует, что отношение оптических плотностей поглощения I и II к оптической плотности полосы поглощения ПЭ, определенные из спектров пропускания и спектров МНПВО, для привитых сополимеров ПЭ с I и ПЭ с II различаются более чем на порядок. Это свидетельствует о том, что прививка мономеров на ПЭ происходит в поверхностном слое ПЭ в пределах 5 мкм (глубина проникновения излучения в образец при МНПВО [4]).

Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что соотношения оптических плотностей полос поглощения I и II в спектрах МНПВО не зависят от степени прививки, а опре-

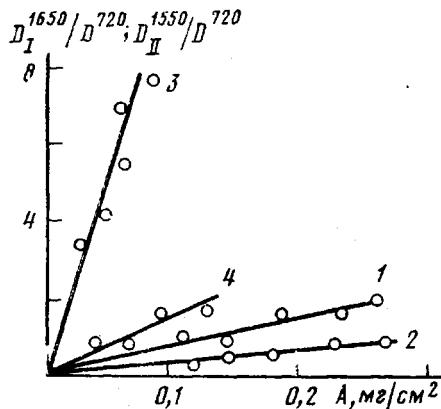


Рис. 1

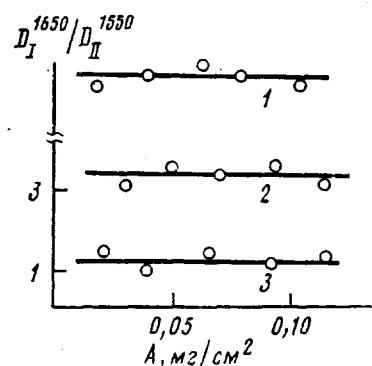


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость отношения оптических плотностей полос поглощения поликариламида (1, 3) и поли-N-акрилоил-β-аланина (2, 4) к оптической плотности полосы поглощения в привитых сополимерах ПЭ с I и ПЭ с II в ИК-спектрах пропускания (1, 2) и в спектрах МНПВО (3, 4) от степени прививки A

Рис. 2. Зависимость отношения оптических плотностей полос поглощения I и II в привитых на ПЭ сополимерах в спектрах МНПВО при разных мольных соотношениях I:II в привитом слое; I:II, моль/моль в сополимере: 4:1 (1); 1,3:1 (2); 0,4:1 (3)

деляются соотношениями сомономеров. При этом отношения оптических плотностей в спектрах МНПВО и спектрах пропускания хорошо совпадают ($\pm 18\%$). Это обстоятельство наряду с постоянством толщины пленки ПЭ позволяет проводить оценку состава привитых сополимеров по ИК-спектрам пропускания, используя полосу поглощения при 720 см^{-1} ПЭ в качестве внутреннего стандарта (рис. 1, таблица). Постоянство отношений оптических плотностей поглощения I и II в спектрах МНПВО в широком диапазоне степеней прививки позволяет экстраполировать данные о составе сополимеров, полученные при анализе спектров пропускания, на области малых степеней прививки, регистрируемых только спектрами МНПВО. Из данных таблицы следует также, что значения констант сополимеризации I и II (впервые сообщаемые в настоящей работе ($r_1=0,8\pm 0,1$, $r_2=1,1\pm 0,3$) и определенные по методу Файнемана – Росса) не зависят от типа сополимеризации (линейная сополимеризация или сополимеризация в процессе прививки на ПЭ).

Таким образом, сочетание методов ИК-спектроскопии пропускания и спектров МНПВО позволяет оценивать характер прививки и состав образующихся привитых сополимеров.

Определение состава привитых на ПЭ сополимеров I и II по ИК-спектрам пропускания

I : II в моно- мерной смеси, моль/моль	I в привитом слое, $\alpha \cdot 10^2 \pm 10\%$, мг/см ²	II в привитом слое, $\beta \cdot 10^2 \pm 10\%$, мг/см ²	Гравиметри- ческий привес $\gamma \cdot 10^2$, мг/см ²	I : II в при- витом слое, моль/моль	D_I^{1650}/D_{II}^{1550}	
					в привитых сополимерах	в линейном сополимере
4,8	8,8	4,5	12,4	4,1	8,8	8,4
	8,5	4,2	12,4	4,0	8,8	8,4
1,6	2,6	3,3	6,8	1,6	2,8	2,9
	3,3	6,5	10,0	1,0	2,8	2,9
0,5	1,3	6,8	7,8	0,4	0,9	0,9
	2,6	12,4	14,6	0,4	0,9	0,9

ЛИТЕРАТУРА

1. *Battaerd H. A. J., Tregear G. W.* Graft Copolymers. N. Y.- L.- S.: John Wiley and Son's, 1967, 351 p.
2. *Hoffman A. S., Horbet T. A., Ratner B. D.* Ann. N. Y. Acad. Sci., 1977, v. 283, p. 372.
3. *Postnikov V. A., Lukin N. I., Maslov B. V., Platé N. A.* Polymer Bull., 1980, № 3, p. 75.
4. *Yasuda H., March H. C., Brandt E. S., Reiley C. N.* J. Polymer Sci., 1977, v. 15, № 5, p. 99.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчева АН СССР

Поступила в редакцию
26.III.1982

EVALUATION OF THE CHARACTER OF GRAFTING AND COMPOSITION OF GRAFTED POLYETHYLENE COPOLYMERS BY THE COMBINATION OF IR-SPECTROSCOPY AND MULTIPLY DISTURBED ENTIRE INTERNAL REFLEXION METHODS

Postnikov V. A., Lukin N. Yu., Kofman V. L.

Summary

N-acryloyl- β -alanin and acrylamide grafted to polyethylene have been studied by transmission IR-spectroscopy and multiply disturbed entire internal reflexion methods. The composition of grafted copolymers was evaluated. The copolymerization constants were found being equal to $r_1=1.1\pm 0.3$ and $r_2=0.8\pm 0.1$.