

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.422.4

АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИВИТОГО ПОЛИМЕРА В ПОЛИМЕРНОЙ ПОДЛОЖКЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*Александрова Л. Б., Шифрина Р. Р., Гильман А. Б.,
Шевлякова Н. В., Дьякова М. Г., Тверской В. А.*

Изучали распределение привитого полимера в объеме или на поверхности полимера-подложки. Для модификации полизтилена стиролом применяли облучение на ускорителе электронов (объемное распределение) и плазмохимическую обработку (поверхностное распределение). Использование методов ИК-спектроскопии пропускания и многократного нарушенного полного внутреннего отражения в комплексе дает возможность анализировать распределение привитого сополимера в полимере-подложке.

Распределение привитого полимера в объеме или на поверхности полимера-подложки – один из основных вопросов в осуществлении направленной радиационно-химической модификации полимерных материалов. Присутствие привитого полимера в объеме существенно изменяет механические, сорбционные и другие свойства подложки, а на поверхности адгезию к связующим, смачивание и т. п.

В настоящем сообщении предложено использовать метод ИК-спектроскопии (метод пропускания и многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) в комплексе) для анализа распределения привитого полимера. Как известно, спектры МНПВО дают возможность получать ИК-спектры тонких поверхностных слоев пленок. Для использованного нами элемента МНПВО из КРС-5 с углом падения 45° глубина проникновения составляла ~ 5 мкм [1]. В качестве объекта исследования была выбрана пленка ПЭ толщиной 20 мкм (ГУ-6-05-5011-73), плотностью $0,92 \text{ г}/\text{см}^3$, модифицированная прививкой стирола со степенью модификации от 8 до 200 вес. %.

Образцы с заведомо объемным распределением были получены методом прививки из жидкой фазы с предварительным облучением ПЭ на ускорителе электронов ЭУ-0,4 дозой 1000 МГр. Вследствие малой толщины пленки и достаточно высокой энергии электронов (400 кэВ) облучение было равномерным по всему объему пленки.

Степень модификации регулировали различным временем выдержки ПЭ в жидким стироле.

Образцы с заведомо поверхностным распределением привитого полимера на ПЭ были получены в тлеющем разряде переменного тока частотой 1 кГц на электродах. Аппаратура, методика и условия эксперимента описаны в работе [2]. Предыдущие исследования показали, что плазмохимическая обработка полимеров приводит только к модификации свойств их поверхности [2, 3].

В работе проведено сравнение ИК-спектров МНПВО и ИК-спектров пропускания пленок ПЭ, а именно сравнение отношений оптических полос поглощения, характерных для стирола и ПЭ. В том случае, когда стирол в результате модификации распределен равномерно по всему объему, эти отношения, измеренные обоими методами, не должны сильно отличаться. Если же стирол локализуется на поверхности пленки, то отношение оптических полос поглощения стирола к ПЭ должно быть существенно выше в спектрах МНПВО, чем в спектрах пропускания.

Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре «Перкин – Эльмер 580» для полос поглощения ПЭ 1475 см^{-1} (асимметричные деформационные колебания связей C—H), 730 см^{-1} (веерные колебания связей C—H) и для полос поглощения стирола 1492 см^{-1} (валентные колебания связей C—C бензольного ядра), 760 и 700 см^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания связей C—H в монозамещенном бензольном кольце).

На рис. 1 приведены отношения оптических плотностей полосы 1492 см^{-1} , характерной для стирола, и 1475 см^{-1} , характерной для ПЭ (D_{1492}/D_{1475}), измеренные при помощи указанных выше методов для образцов, полученных радиационно-химическим модифицированием в зависимости от степени модификации (ΔP , % прививки). Из рисунка видно, что зависимость от степени прививки является практически линейной, а результаты измерений D_{1492}/D_{1475} двумя методами различаются

мало, особенно в области 0–100% прививки. При большой степени прививки (100–200%) стирол, по-видимому, интенсивнее накапливается на поверхности, хотя разница между распределением на поверхности и в объеме невелика и составляет ~50% для степени прививки 200%.

По-другому выглядели те же отношения D_{1492}/D_{1475} , D_{780}/D_{730} и D_{700}/D_{730} для образцов, модифицированных плазмохимическим методом. На рис. 2 приведены результаты измерений отношений оптических плотностей D_{1492}/D_{1475} , D_{780}/D_{730} и D_{700}/D_{730} методом МНПВО и D_{700}/D_{730} методом пропускания в зависимости от степени прививки. Величина, измеренная методом МНПВО, по крайней мере на порядок превышает величину, полученную методом пропускания, хотя общий наблюдаемый

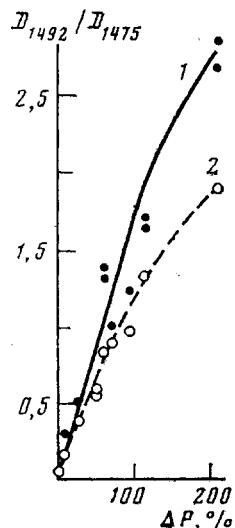


Рис. 1

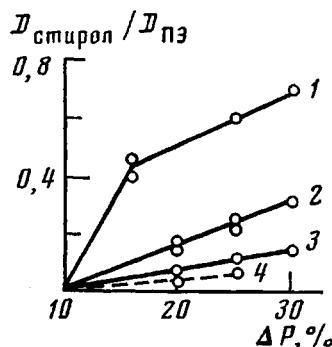


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость отношения оптических полос поглощения 1492 см^{-1} (стирол) и 1475 см^{-1} (ПЭ), измеренных методами МНПВО (1) и пропускания (2), для образцов с объемным распределением привитого полимера от степени прививки

Рис. 2. Зависимость относительных оптических плотностей D_{700}/D_{730} (1, 4), D_{780}/D_{730} (2), D_{1492}/D_{1475} (3), измеренных методами МНПВО (1–3) и пропускания (4), от степени прививки при плазмохимической обработке ПЭ в атмосфере стирола

эффект взаимодействия стирола и ПЭ меньше, чем в случае радиационно-химической прививки. Такое же различие обнаружено и для двух других отношений, измеренных разными методами.

Таким образом, проведенные исследования позволяют использовать методы ИК-спектроскопии для анализа распределения привитого полимера в полимере-подложке. Для этого достаточно снять ИК-спектры пропускания и МНПВО образца с неизвестным распределением и провести анализ соотношений интенсивностей соответствующих полос поглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yasuda H., March H. C., Brandt E. S., Reilley C. N. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 5, p. 99.
2. Гильман А. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973, 116 с.
3. Козлов В. Т., Колотыркин В. М., Хан А. А., Гильман А. Б., Орлов В. А., Тунинский Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1319.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2.IV.1982

**ANALYSIS OF DISTRIBUTION OF GRAFTED POLYMER
IN POLYMERIC CARRIER BY IR-SPECTROSCOPY METHOD**

*Aleksandrova L. B., Shifrina R. R., Gil'man A. B., Shevlyakova N. V..
D'yakova M. G., Tverskoi V. A.*

S u m m a r y

The distribution of grafted polymer in the volume and on the surface of polymeric carrier has been studied. Polyethylene was modified by styrene with the aid of irradiation using electrons accelerator (volume distribution) and by plasmochemical treatment (surface distribution). The combination of transmission IR-spectroscopy and multiply disturbed entire internal reflexion methods permits to analyse the distribution of grafted polymer in polymeric carrier.
