



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 392–401

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 392–401

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-392-401>, EDN: IAVWPF

Научная статья

УДК 544(42.032+722.3)

## Прививочная полимеризация метакриловой и акриловой кислот на облученную пленку полиэтилена и оценка прочностных характеристик привитых сополимеров



А. С. Обшицер<sup>1,2</sup>✉, Т. А. Байбурдов<sup>1,2</sup>, С. Л. Шмаков<sup>2</sup>, Е. Ю. Швецова<sup>1,2</sup>, А. М. Захаревич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «АКРИПОЛ», Россия, 410059, г. Саратов, ул. Советско-Чехословацкой дружбы, д. 1

<sup>2</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Обшицер Артур Самирович, <sup>1</sup>научный сотрудник, <sup>2</sup>соискатель Института химии, [artur.obschiczer@yandex.ru](mailto:artur.obschiczer@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2739-1163>

Байбурдов Тельман Андреевич, кандидат химических наук, <sup>1</sup>директор, <sup>2</sup>доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, [bta@acrypol.ru](mailto:bta@acrypol.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Шмаков Сергей Львович, кандидат химических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, [shmakovsl@info.sgu.ru](mailto:shmakovsl@info.sgu.ru), <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

Швецова Екатерина Юрьевна, <sup>1</sup>химик, <sup>2</sup>студент Института химии, [soundsstreet@yandex.ru](mailto:soundsstreet@yandex.ru), <https://orcid.org/0009-0005-1946-6024>

Захаревич Андрей Михайлович, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией диагностики наноматериалов и структур, [lab-15@mail.ru](mailto:lab-15@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3813-5870>

**Аннотация.** Мембраны на основе синтетических и модифицированных природных полимерных подложек широко используются в процессах сепарации и фильтрации, в качестве токопроводящих или изолирующих сред. Эффективным методом их получения является прививание мономеров на полимерный субстрат. Полиэтилен, как синтетический полимер, обладает высокими прочностными свойствами, термической и химической стойкостью, что делает его надежным каркасом для различных изделий. Целью данной работы было получение ионообменных привитых пленок на основе облученного полиэтилена, привитого метакриловой и акриловой кислотами, и регулирование их свойств на стадии синтеза. Метакриловую и акриловую кислоты на облученную полиэтиленовую пленку толщиной  $30 \pm 5$  мкм прививали в концентрированных растворах с содержанием мономера до 45 мас.% с использованием соли двухвалентного железа при температурах 90–97°C. Варьировали концентрации мономеров, инициатора, добавок модификаторов и температуру проведения реакции. Кинетику прививочной полимеризации, степени прививания мономеров и впитывания электролита изучали гравиметрическим методом. Установлено влияние природы прививаемого мономера, концентраций компонентов и добавок модификаторов на степени прививания мономеров, и впитывания электролита и механические свойства привитых пленок. Проведён ИК-спектральный анализ полученных композитов, определён химический элементный состав, исследованы рельеф и морфология поверхности, оценены механические свойства методом одноосного растяжения. Исследование полученных ионообменных композитов с целью дальнейшего применения в технологии очистки сточных и промышленных вод от поливалентных металлов и в качестве ионопроводящих сред будет проведено в дальнейшем.

**Ключевые слова:** прививочная полимеризация, облученный полиэтилен, метакриловая кислота, акриловая кислота, гидрофильные пленки

**Для цитирования:** Обшицер А. С., Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л., Швецова Е. Ю., Захаревич А. М. Прививочная полимеризация метакриловой и акриловой кислот на облученную пленку полиэтилена и оценка прочностных характеристик привитых сополимеров // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 392–401. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-392-401>, EDN: IAVWPF

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

**Graft polymerization of methacrylic and acrylic acids on preirradiated polyethylene film and evaluation of strength characteristics of graft copolymers**

A. S. Obshitser<sup>1,2</sup>✉, T. A. Bayburdov<sup>1,2</sup>, S. L. Shmakov<sup>2</sup>, E. Y. Shvetsova<sup>1,2</sup>, A. M. Zakharevich<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby St., Saratov 410059, Russia

<sup>2</sup>Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

© Обшицер А. С., Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л., Швецова Е. Ю., Захаревич А. М., 2024



Arthur S. Obshtiser, artur.obschiczer@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2739-1163>

Telman A. Bayburdov, bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Sergei L. Shmakov, shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

Ekaterina Y. Shvetsova, soundsstreet@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-1946-6024>

Andrei M. Zakharevich, lab-15@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3813-5870>

**Abstract.** Membranes on the basis of synthetic and modified natural polymeric substrates are widely used in separation and filtration processes and as conductive or isolating media. Grafting acrylic monomers onto polymeric substrates is an effective method of their production. Polyethylene, a synthetic polymer, has high strength properties, thermal and chemical resistance, which makes it a good substrate for various products. The objective of this work was producing ion exchange grafted films on the basis of preirradiated polyethylene grafted with methacrylic and acrylic acids, and regulation of their properties during synthesis. Methacrylic and acrylic acids have been grafted onto preirradiated polyethylene film (thickness  $30 \pm 5 \mu\text{m}$ ) in concentrated solutions with a monomer content up to 45 wt.% in the presence of iron (II) ions at temperatures within  $90\text{--}97^\circ\text{C}$ . The concentration of the monomers, initiators, additives of modifiers and the reaction temperature have been varied. The kinetics of grafting polymerization, grafting degree and the degree of swelling in an electrolyte have been studied by a gravimetric method. The influence of the nature of grafted monomers, the concentration of components and modifiers on the above quantities and mechanical properties of the grafted films have been established. Our modified films have been characterized by FTIR spectroscopy, chemical elemental analysis, scanning electron microscopy (the relief and surface morphology), and their mechanical properties have been assessed by the uniaxial tensile method. The study of the resulting ion exchange composites for the purpose of further application in the technology of treating waste and industrial waters from polyvalent metals and as ion conducting media will be carried out in the future.

**Keywords:** grafting polymerization, preirradiated polyethylene, methacrylic acid, acrylic acid, hydrophilic films

**For citation:** Obshtiser A. S., Bayburdov T. A., Shmakov S. L., Shvetsova E. Y., Zakharevich A. M. Graft polymerization of methacrylic and acrylic acids on preirradiated polyethylene film and evaluation of strength characteristics of graft copolymers. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 392–401 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-392-401>, EDN: IAVWPF

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## Введение

Синтетические мембраны на основе полиэтилена (ПЭ) получили широкое распространение в области разделительных, электротехнических и фильтрующих технологий [1]. При производстве таких мембран ПЭ подвергают модификации для придания материалу гидрофильности, например, прививанием олигомерных цепочек с полярными группами. Иницирование прививочной полимеризации достигается либо прямым облучением полимера-носителя в среде мономера, либо его предварительным облучением в атмосфере воздуха с последующим контактом с реакционной средой. На механические свойства существенно влияют равномерность распределения привитых цепочек на полимере-носителе и эффективность реакции прививания. Накоплен большой опыт в прививании на ПЭ мономеров с полярными группами в присутствии солей меди и железа в среде органических растворителей под действием  $\gamma$ -излучения [2, 3]. Однако данные методы весьма ограниченно применялись для прививания на предварительно облучённый ПЭ таких гидрофильных мономеров, как метакриловая (МАК) и акриловая (АК) кислоты [4–6], и зависимость механических характеристик получаемых композитов от условий синтеза не была выявлена.

Прививочная полимеризация МАК и АК на поверхность плёнок полиэтилена высокого давления (ПЭВД) как способ создания гидрофильных пленок позволяет комбинировать свойства полиэтилена как субстрата и акриловых полимеров для создания композиционных материалов, обладающих химической и термической устойчивостью, механической прочностью, селективностью по отношению к пропускаемым ионам и электрической проводимостью. Получение таких материалов для промышленного применения является важной задачей [1, 2]. В данной работе изучено влияние условий синтеза на кинетику прививания МАК и АК, а также на надмолекулярную структуру гидрофильных пленок (обозначаемых далее как пАК–ПЭВД и пМАК–ПЭВД).

## Материалы и методы

В качестве модифицируемого полимерного субстрата использовали плёнку из ПЭВД толщиной  $30\text{--}35 \mu\text{m}$ , предварительно (в заводских условиях) облучённую источником  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  (марка 15303-003, ГОСТ 16337-77). В качестве прививаемых мономеров были выбраны АК (АА) и МАК (МАО) марки «Ледяная» (ООО «САЛАВАТ», РФ). Растворителем служила дистиллированная вода, модифицирующими добавками являлись глицерин ч.д.а. (Гл, Glr)



(ГОСТ 6259-75), этиленгликоль ч.д.а. (ЭГ, EG) (ГОСТ 10164-75, ООО «Нева Реактив», РФ) и изобутиловый спирт ч.д.а. (ИБС, IB) (ГОСТ 6016-77, АО «ЭКОС-1», РФ). Использовали также сульфат железа (II)–аммония (ГОСТ 4208-72), серную кислоту (ГОСТ 4204-77), бензолсульфоновую кислоту (БСК, BSA) (ТУ 2471-001-77057039-2006), лимонную кислоту безводную (ГОСТ 31726-2012) и гидроксид калия марки х.ч. (ГОСТ 24363-80, ООО «Нева Реактив», РФ).

Прививочную полимеризацию МАК и АК на облучённую плёнку ПЭВД проводили в концентрированных (до 45 мас.%) растворах. На всём протяжении процесса температура реакционной смеси поддерживалась равной  $97 \pm 1^\circ\text{C}$ , ниже которой прививания мономеров на субстрат не происходило. Реакция инициировалась алкокси-радикалами, получающимися при взаимодействии ионов  $\text{Fe}^{2+}$  с гидропероксидными и пероксидными группами облучённого субстрата. Варьировали концентрации МАК (5–35 мас.%) и АК (15–45 мас.%), концентрацию ионов  $\text{Fe}^{2+}$  (36–108 мМ), соотношение МАК/АК в реакционной смеси при совместной сополимеризации, содержание в среде изобутилового спирта (11–19 об.%) и глицерина (0–17 об.%) для МАК; этиленгликоля (0–27 об.%) и глицерина (0–24 об.%) для АК. Для анализа из реакционной смеси отбирали пробы привитого субстрата через каждые 30 мин, реакцию считали оконченной по достижении постоянного значения степени прививания. Полученные образцы отмывали водным раствором лимонной кислоты от инициатора и горячей водой – от остаточных мономеров. Привитые плёнки вытягивали на поликарбонатном стекле и сушили при комнатной температуре в течение суток перед дальнейшим анализом.

Степень прививания ( $P$ , %) оценивали гравиметрически на аналитических весах (EP214C, OHAUS, Швейцария) и рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $m_0$  и  $m_1$  – начальная и конечная масса сухого субстрата соответственно.

ИК-спектры исходного и модифицированного ПЭВД снимали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1201 (ООО «МОНИТОРИНГ», РФ). Элементный состав материала определяли методом рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа, рельеф и морфологию поверхности образцов исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе MIRA 2 LMU (Tescan, Чехия) в режиме высокого ваку-

ума (порядка 0.01 Па). Ускоряющее напряжение составляло 30 кэВ (морфология) и 20 кэВ (элементный состав). Перед исследованием образцы обезжизивали в вакуумной камере (0.08 мбар), закрепляли на предметном столике вакуумной двухсторонней углеродной проводящей липкой лентой, и на их поверхность напыляли тонкий слой золота (5–10 нм) в вакуумной камере.

Для определения степени впитывания электролита выбирали однородную по внешнему виду привитую область субстрата и вырезали образец площадью  $1 \text{ см}^2$  и массой не менее 10 мг. После доведения до постоянной массы в сушильном шкафу образец выдерживали в 40% растворе KOH (модельный электролит, использующийся в щелочных аккумуляторах) в течение 2 ч, промывали дистиллированной водой, удаляли излишки воды в виде капель и взвешивали.

Степень впитывания электролита ( $W$ , г/г) определяли по формуле:

$$W = \frac{m_2}{m_1}, \quad (2)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – масса привитой плёнки до и после вымачивания в электролите соответственно.

Механические свойства образцов испытывали на универсальной разрывной машине Tinius Olsen H1KS (Англия) методом одноосного растяжения. Из привитой плёнки вырезали образцы размером  $15 \times 50 \text{ мм}$  без видимых внешних дефектов (складок и трещин). Толщину образцов измеряли с помощью цифрового микрометра Electronic Digital Outside Micrometer (Япония) с точностью  $\pm 0.01 \text{ мм}$ . Разрывную нагрузку ( $\sigma$ , МПа) и относительное удлинение образца при разрыве ( $\varepsilon$ , %) рассчитывали по формулам:

$$\sigma = \frac{F}{ab}, \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100, \quad (4)$$

где  $F$  – сила растяжения,  $a$  и  $b$  – толщина и ширина образца соответственно,  $\Delta l$  и  $l_0$  – абсолютное удлинение образца при разрыве и начальная длина образца соответственно. Для сравнения брали разрывную нагрузку ( $18 \pm 2.4 \text{ МПа}$ ) и относительное удлинение ( $73 \pm 5.8\%$ ) облучённой непривитой плёнки ПЭВД как субстрата.

## Результаты и их обсуждение

Влияние начальной концентрации мономера на  $P$  и  $W$  привитых сополимеров показано на рис. 1, а, из которого видно, что как степень



прививания МАК (кривая 1) и АК (кривая 3), так и степень впитывания электролита для пМАК–ПЭВД (кривая 2) и ПАК–ПЭВД (кривая 4) возрастали с начальной концентрацией каждого мономера в реакционной смеси (при равной продолжительности синтеза), что согласуется с общими закономерностями радикальной полимеризации акриловых мономеров [3]. Для плёнок

ПАК–ПЭВД разрывная нагрузка (см. рис. 1, б, кривая 3) значительно возрастала с увеличением количества привитой АК, а относительное удлинение при разрыве уменьшалось (кривая 4). Напротив, для образцов пМАК–ПЭВД разрывная нагрузка (кривая 1) и хрупкость привитой плёнки (кривая 2) практически не зависели от концентрации мономера в реакционной смеси.

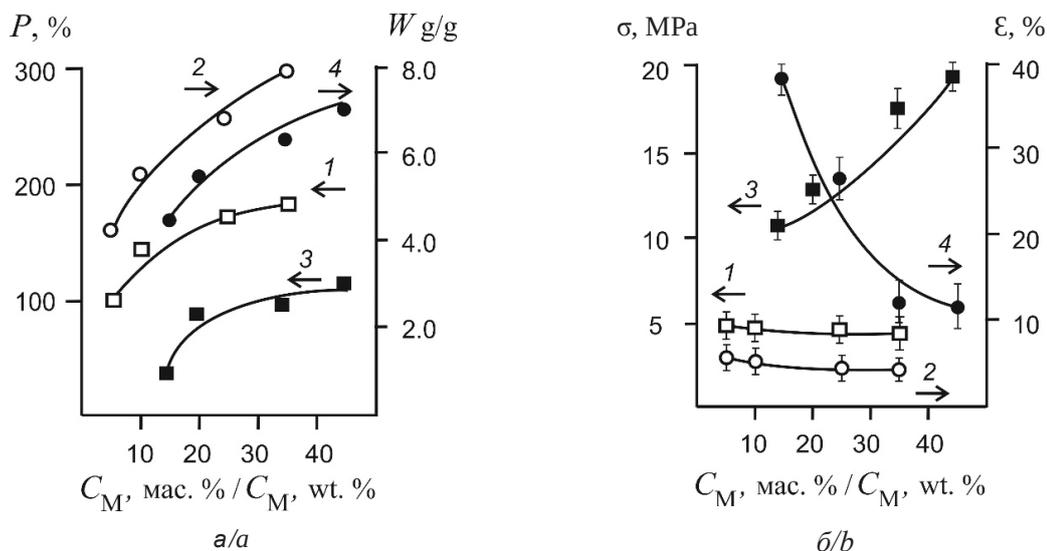


Рис. 1. Зависимость степени прививания  $P$  и степени впитывания электролита  $W$  (а), разрывной нагрузки  $\sigma$  и относительного удлинения при разрыве  $\epsilon$  привитых образцов (б) от начальной концентрации МАК (кривые 1, 2) и АК (кривые 3, 4) в реакционной смеси;  $[\text{Fe}^{2+}] = 36 \text{ мМ}$ ;  $[\text{БСК}] = 1 \text{ мас.}\%$ ;  $T_0 = 97 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $t = 120 \text{ мин}$

Fig. 1. Dependence of the grafting degree  $P$  and the degree of electrolyte swelling  $W$  (a), the tensile strength  $\sigma$  and elongation at break  $\epsilon$  (b) of the grafted samples on the content of MAA (curves 1 and 2) and AA (curves 3 and 4) in solution;  $[\text{Fe}^{2+}] = 36 \text{ Мм}$ ;  $[\text{BSA}] = 1 \text{ wt.}\%$ ;  $T_0 = 97 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $t = 120 \text{ min}$

На рис. 2, а представлено влияние начальной концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  на степень прививания для МАК (кривая 1) и АК (кривая 3) и степень впитывания электролита для пМАК–ПЭВД (кривая 2) и ПАК–ПЭВД (кривая 4) соответственно. Монотонное снижение указанных величин при увеличении  $[\text{Fe}^{2+}]$  в реакционной смеси свыше 36 ммоль/л может быть следствием преждевременного обрыва растущих цепей макрорадикалов [4]. Однако увеличение концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  позволило повысить разрывную нагрузку для образцов пМАК–ПЭВД (см. рис. 2, б, кривая 1) и ПАК–ПЭВД (кривая 3), и относительное удлинение при разрыве пМАК–ПЭВД (кривая 2) и ПАК–ПЭВД (кривая 4). Можно предположить, что это обусловлено меньшим разрыхлением структуры субстрата при пониженных степенях прививания.

Далее готовили и изучали плёнки, привитые смесью обоих мономеров. Влияние массовой доли МАК в реакционной смеси мономеров на степень прививания и степень впитывания электролита, а также разрывную нагрузку и относительное удлинение при разрыве представлены на рис. 3. С ростом доли МАК в реакционной смеси степени прививания (см. рис. 3, а, кривая 1) и впитывания электролита (кривая 2) возрастают, что согласуется с данными рис. 2 и подтверждает большую реакционную способность МАК по сравнению с АК за счёт природы самого мономера [5]. Показатели разрывной нагрузки (кривая 1) и относительного удлинения (кривая 2) на рис. 3, б уменьшались с увеличением доли МАК в системе.

Известно, что эффективным методом контроля прививочной сополимеризации мономеров и структуры получаемых композитов является



добавление в реакционную смесь органических растворителей, таких как ацетон, бензол, диметилформамид и диоксан, которые позволяют облегчить контакт и взаимодействие гидрофильных

мономеров с гидрофобной поверхностью полимера-носителя [6]. Нами для этой цели в качестве добавок были выбраны спирты различной атомности: изобутиловый спирт, этиленгликоль и глицерин.

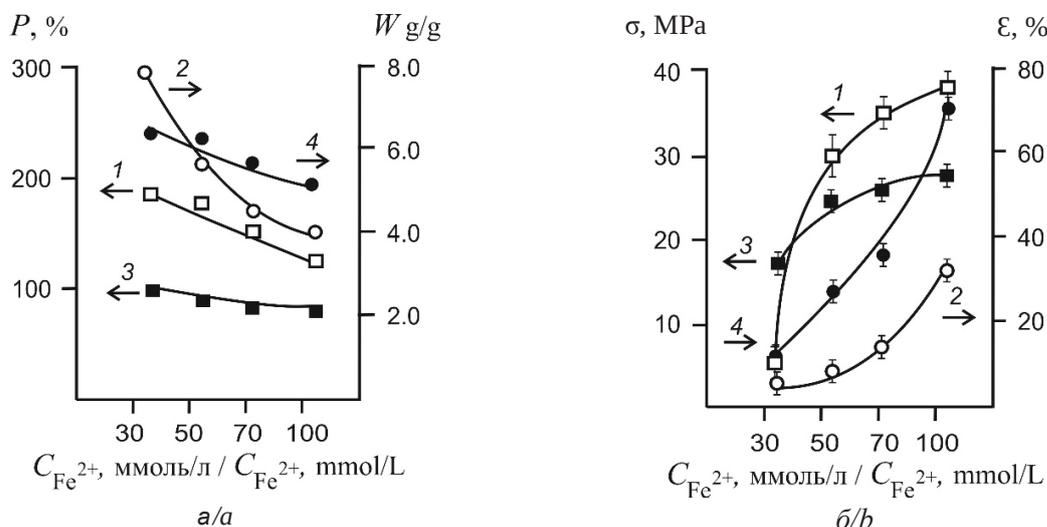


Рис. 2. Зависимость степени прививания  $P$  и степени впитывания электролита  $W$  (а), разрывной нагрузки  $\sigma$  и относительного удлинения при разрыве  $\epsilon$  привитых образцов (б) от начальной концентрации ионов  $Fe^{2+}$  в исходной мономерной смеси МАК (кривые 1, 2) и АК (кривые 3, 4); при постоянном содержании [МАК] = [АК] = 35 мас.%; [БСК] = 1 мас.%;  $T_0 = 97 \pm 1^\circ C$ ;  $t = 120$  мин

Fig. 2. Dependence of the grafting degree  $P$  and the degree of electrolyte swelling  $W$  (a), the tensile strength  $\sigma$  and elongation at break  $\epsilon$  (b) of the grafted samples on the  $Fe^{2+}$  content in solution of MAA (curves 1 and 2) and AA (curves 3 and 4); [MAA] = [AA] = 35 wt.%; [BSA] = 1 wt.%;  $T_0 = 97 \pm 1^\circ C$ ;  $t = 120$  min

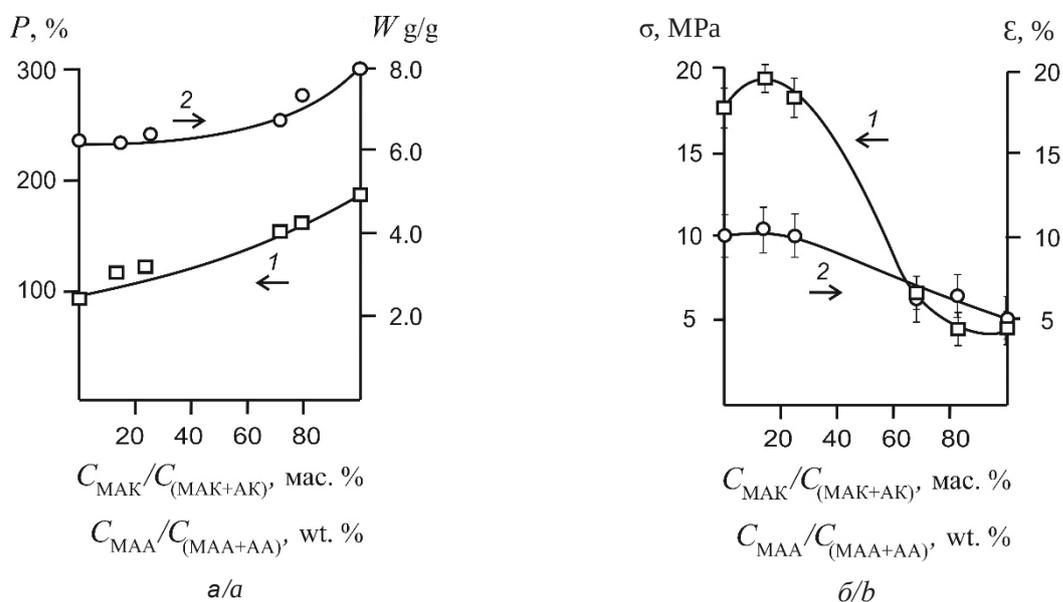


Рис. 3. Зависимость степени прививания  $P$  и степени впитывания электролита  $W$  (а), разрывной нагрузки  $\sigma$  и относительного удлинения при разрыве  $\epsilon$  привитых образцов (б) от массовой доли МАК в исходной мономерной смеси, [МАК] + [АК] = 35 мас.%;  $[Fe^{2+}] = 36$  мМ; [БСК] = 1 мас.%;  $T_0 = 97 \pm 1^\circ C$ ;  $t = 120$  мин

Fig. 3. Dependence of the grafting degree  $P$  and the degree of electrolyte swelling  $W$  (a), the tensile strength  $\sigma$  and elongation at break  $\epsilon$  (b) of the grafted samples on the MAA content in solution, [MAA] + [AA] = 35 wt.%;  $[Fe^{2+}] = 36$  mM; [BSA] = 1 wt.%;  $T_0 = 97 \pm 1^\circ C$ ;  $t = 120$  min



Одновременно изучали возможность снижения температуры реакции за счёт применения названных модификаторов среды. Обнаружили, что в среде изобутилового спирта эффективность реакции прививания МАК снижается при понижении температуры до  $90 \pm 1^\circ\text{C}$ , в то время как в случае АК прививания на субстрат не происходило. На

рис. 4, а показано, что степень прививания мономера (кривая 1) и степень впитывания электролита (кривая 2) уменьшались с долей вводимого в реакционную смесь изобутилового спирта. Одновременно растут значения разрывной нагрузки (см. рис. 4, б, кривая 1) и относительного удлинения при разрыве (см. рис. 4, б, кривая 2).

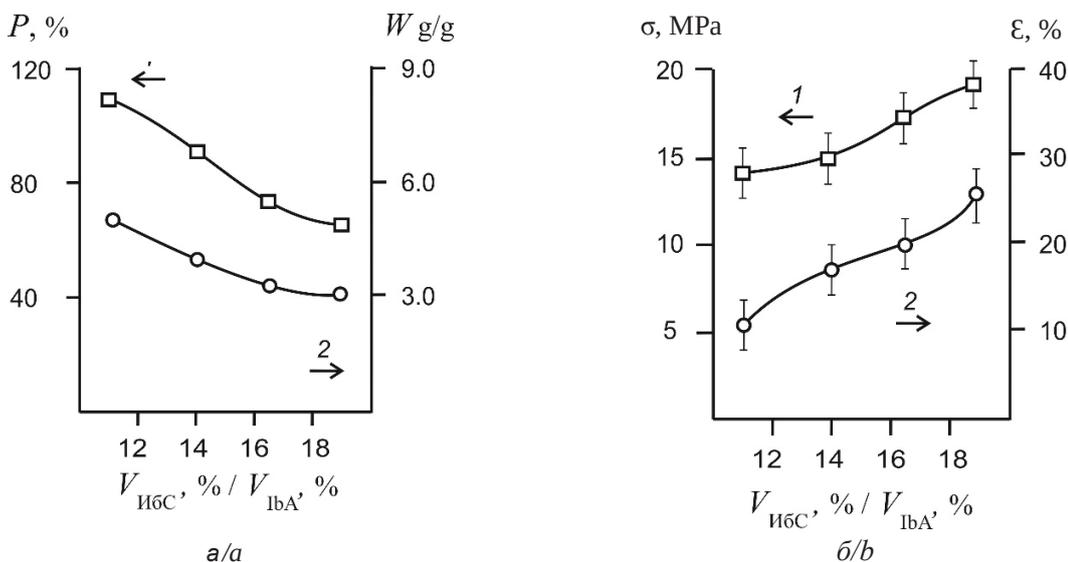


Рис. 4. Зависимость степени прививания  $P$  и степени впитывания электролита  $W$  (а), разрывной нагрузки  $\sigma$  и относительного удлинения при разрыве  $\epsilon$  привитых образцов (б) от объёмной доли ИБС в исходной мономерной смеси при постоянном содержании  $[\text{МАК}] = 35 \text{ мас.}\%$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 36 \text{ мМ}$ ;  $[\text{БСК}] = 1 \text{ мас.}\%$ ;  $T_0 = 90 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $t = 180 \text{ мин}$

Fig. 4. Dependence of the grafting degree  $P$  and the degree of electrolyte swelling  $W$  (a), the tensile strength  $\sigma$  and elongation at break  $\epsilon$  (b) of the grafted samples on the IbA content in solution;  $[\text{MAA}] = 35 \text{ wt.}\%$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 36 \text{ mM}$ ;  $[\text{BSA}] = 1 \text{ wt.}\%$ ;  $T_0 = 90 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $t = 180 \text{ min}$

Иную ситуацию наблюдали при добавлении этиленгликоля, в среде которого температуру реакции удалось снизить до  $93 \pm 1^\circ\text{C}$  для АК, где прививание мономера на субстрат происходило неоднородно, а в случае МАК прививания на субстрат не происходило вовсе. Зависимости степени прививания АК и степени впитывания электролита плёнкой ПАК–ПЭВД (а) и механических характеристик (б) при температуре синтеза  $97 \pm 1^\circ\text{C}$  представлены на рис. 5. Степень прививания (кривая 1) возрастала в исследуемом диапазоне, однако впитывание электролита (кривая 2) значительно не изменялось (см. рис. 5, а). Поведение разрывной нагрузки (кривая 1) и относительного удлинения (кривая 2) представлено на рис. 5, б. Разрывная нагрузка (кривая 1) и относительное удлинение (кривая 2) возрастали с увеличением доли модификатора в реакционной смеси. Подобный ход кривых может быть

связан с увеличением количества сшивок между прививаемыми цепочками ПАК.

Влияние глицерина на степени прививания и впитывания электролита, а также прочностные показатели представлены на рис. 6. С увеличением количества вводимого глицерина возрастали степень прививания МАК (см. рис. 6, а, кривая 1) и АК (кривая 3) и впитываемость плёнок пМАК–ПЭВД (кривая 2) и ПАК–ПЭВД (кривая 4), что может быть связано с увеличением количества гидроксильных групп в молекуле модификатора среды. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты по разрывной нагрузке пМАК–ПЭВД (см. рис. 6, б, кривая 1) и ПАК–ПЭВД (см. рис. 6, в, кривая 3) и относительному удлинению пМАК–ПЭВД (см. рис. 6, б, кривая 2) и ПАК–ПЭВД (см. рис. 6, в, кривая 4), где высокой степени прививания соответствуют низкие значения разрывной нагрузки и удлинения.

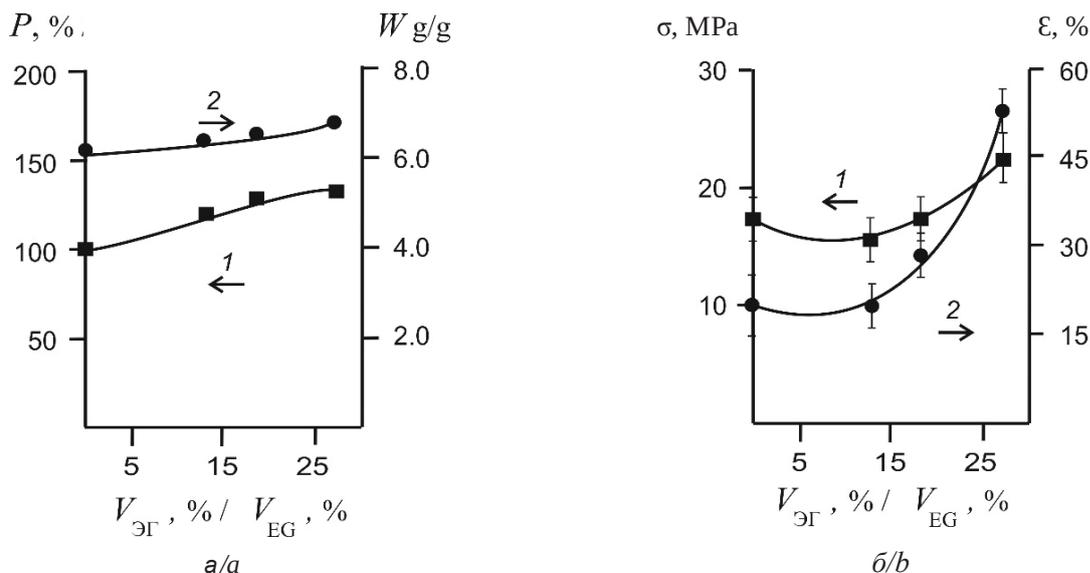


Рис. 5. Зависимость степени прививания  $P$  и степени впитывания электролита  $W$  (а), разрывной нагрузки  $\sigma$  и относительного удлинения при разрыве  $\epsilon$  привитых образцов (б) от объёмной доли ЭГ в исходной мономерной смеси при неизменном содержании [АК] = 35 мас.%;  $[Fe^{2+}] = 36$  мМ; [БСК] = 1 мас.%;  $T_0 = 97 \pm 1^\circ C$ ;  $t = 120$  мин

Fig. 5. Dependence of the grafting degree  $P$  and the degree of electrolyte swelling  $W$  (a), the tensile strength  $\sigma$  and elongation at break  $\epsilon$  of the grafted samples on the EG content in solution; [AA] = 35 wt.%;  $[Fe^{2+}] = 36$  mM; [BSA] = 1 wt.%;  $T_0 = 97 \pm 1^\circ C$ ;  $t = 120$  min

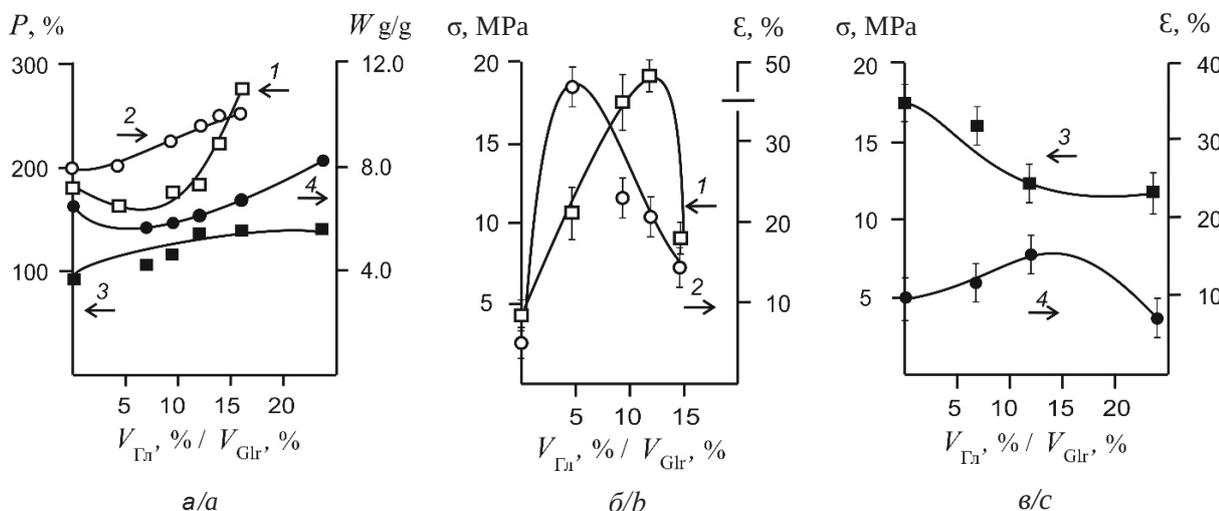


Рис. 6. Зависимость степени прививания  $P$  и степени впитывания электролита  $W$  (а), разрывной нагрузки  $\sigma$  и относительного удлинения при разрыве  $\epsilon$  привитых образцов от объёмной доли Гл в исходной мономерной смеси МАА (кривые 1, 2) и АК (кривые 3, 4); [МАА] = 35 мас.%; [АК] = 35 мас.%; [БСК] = 1 мас.%;  $T_0 = 97 \pm 1^\circ C$ ;  $t = 120$  мин

Fig. 6. Dependence of the grafting degree  $P$  and the degree of electrolyte swelling  $W$  (a), of the tensile strength  $\sigma$  and elongation at break  $\epsilon$  of the grafted samples on the Glr content in solution of MAA (curves 1 and 2) and AA (curves 3 and 4); [MAA] = 35 wt.%; [AA] = 35 wt.%; [BSA] = 1 wt.%;  $T_0 = 97 \pm 1^\circ C$ ;  $t = 120$  min

На рис. 7 приведены ИК-спектры плёнок ПЭВД (1) как исходных, так и с привитыми цепочками МАА (2) и АК (3), синтезированных согласно условиям рис. 1. В ИК-спектре ис-

ходной плёнки ПЭВД выделены характерные полосы поглощения при 2923, 2852, 1466 и 720  $cm^{-1}$  группы  $CH_2$  ПЭВД [7]. В дополнение к указанным полосам поглощения, в



ИК-спектрах привитых плёнок пМАК–ПЭВД и пАК–ПЭВД имеются: широкая полоса в области 2955 и 2842  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для колебаний группы ОН, полоса при 1710  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающая группе С=О [8], и полоса погло-

щения при 1176  $\text{cm}^{-1}$  связи С–С [8, 9]. Также в ИК-спектре пМАК–ПЭВД присутствует ярко выраженная полоса 1379  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для группы  $\text{CH}_3$  при четвертичном атоме углерода мономера (МАК) [10].

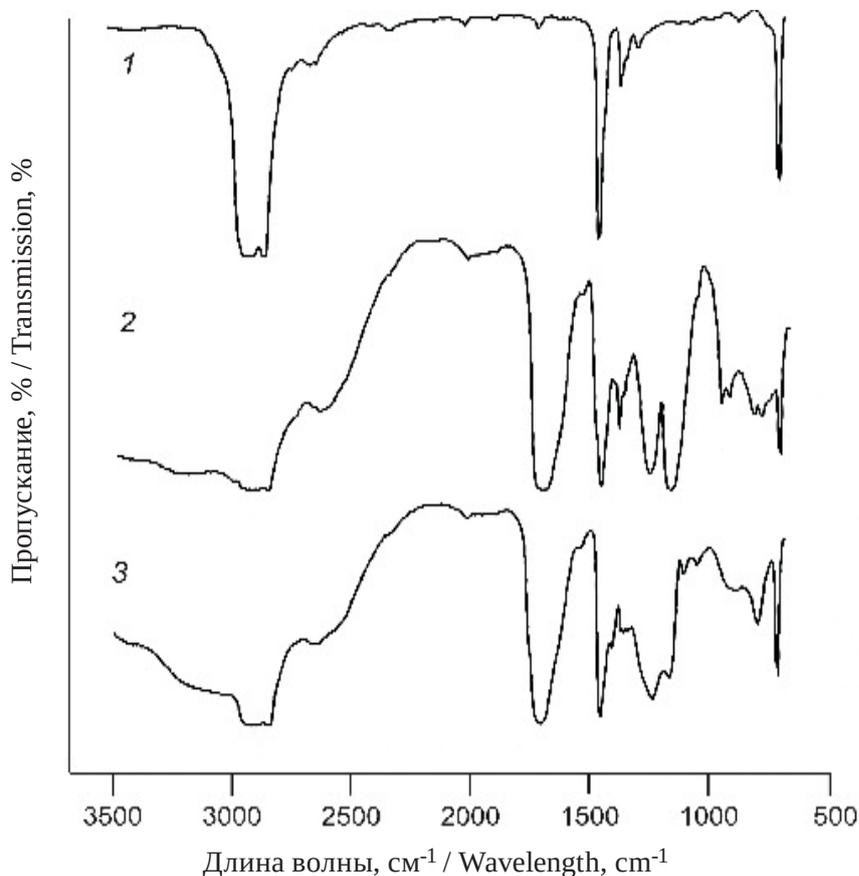


Рис. 7. Фурье-ИК-спектры: ПЭВД (1); пМАК–ПЭВД (2); пАК–ПЭВД (3) (условия синтеза: [М] = 35 мас.%;  $[\text{Fe}^{2+}] = 36 \text{ мМ}$ ; [БСК] = 1 мас.%;  $T_0 = 97 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Fig. 7. FTIR spectra of (1) LDPE (1); pMAA-g-LDPE (2); pAA-g-LDPE (3) (grafting conditions: [M] = 35 wt.%;  $[\text{Fe}^{2+}] = 36 \text{ mM}$ ; [BSA] = 1 wt.%;  $T_0 = 97 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Рис. 8 иллюстрирует влияние добавок модификаторов на морфологию привитых плёнок пМАК–ПЭВД и пАК–ПЭВД. В отличие от исходной плёнки ПЭВД с однородной поверхностью (а), модифицированные образцы имеют развитую поверхность с включениями, складками и углублениями. Анализ наноструктуры показал наличие углублений с диаметром порядка 60–350 нм, причём размер неоднородностей практически не зависел от выбора модификатора среды.

Анализ элементного состава (таблица) показал наличие Fe на поверхности модифицированных образцов в примерно одинаковом количестве (0.16–0.32%), что можно объяснить

тем, что для синтеза данных образцов использовали одинаковое количество инициатора с  $\text{Fe}^{2+}$ . Содержание кислорода в модифицированных образцах различается; так, наименьшее содержание выявлено у плёнок пМАК–ПЭВД, полученных в среде изобутилового спирта, а наибольшее – у плёнок пАК–ПЭВД, полученных в среде глицерина. Наименьшему содержанию кислорода ожидаемо соответствует образец с наименьшей степенью прививания. Присутствие примесей может быть связано с неточностью методики проведения анализа (фоновыми эффектами) либо с неудовлетворительным процессом пробоподготовки, и может потребовать дополнительной стадии очистки.

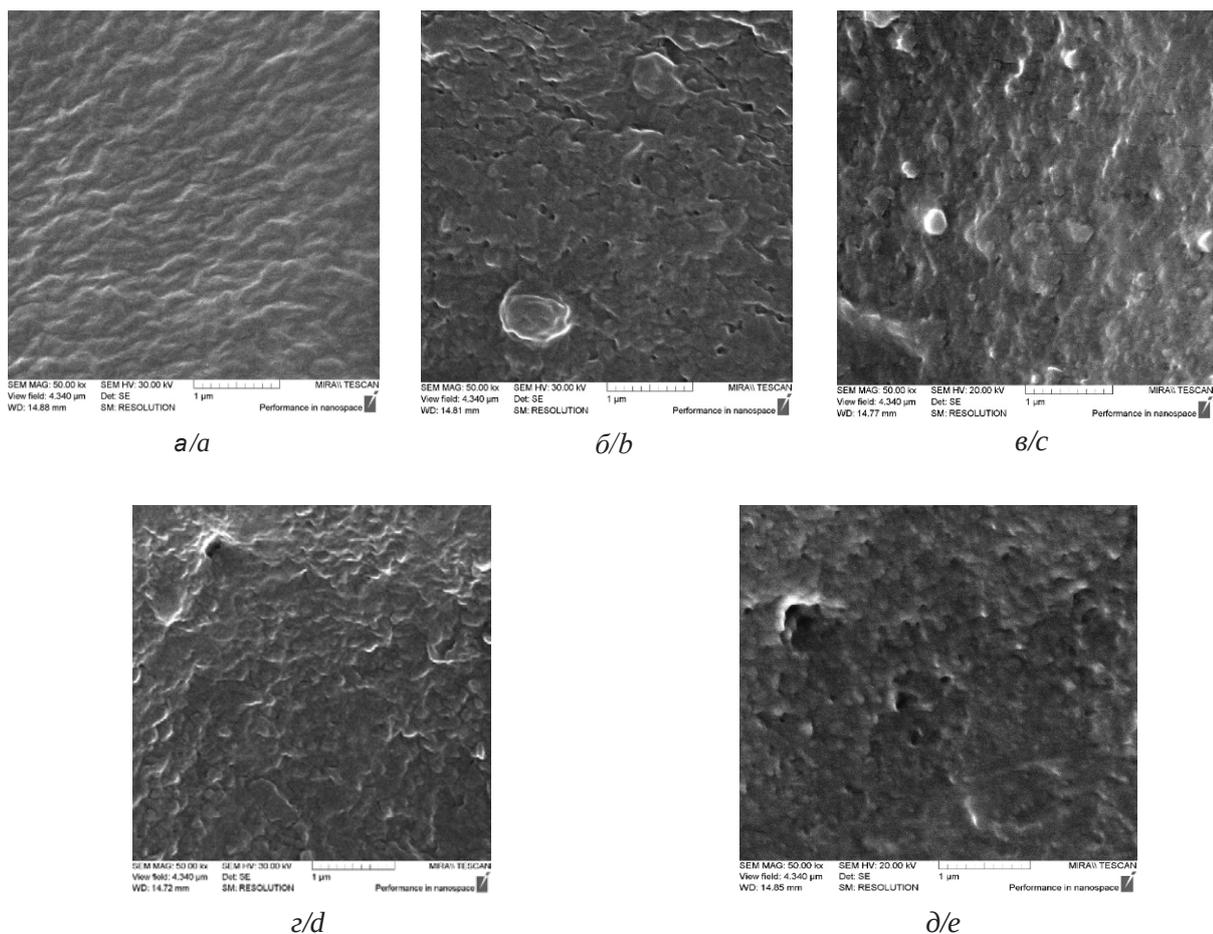


Рис. 8. СЭМ-изображения поверхности образцов: облучённой плёнки ПЭВД (а); пМАК–ПЭВД (б), синтезированного согласно условиям рис. 6; пАК–ПЭВД (в), синтезированного согласно условиям рис. 6; пМАК–ПЭВД (г), синтезированного согласно условиям рис. 4; пАК–ПЭВД (д), синтезированного согласно условиям рис. 5. Доля модификатора – до 12 об.% для каждого образца (увеличение 50 к $\times$ )

Fig. 8. SEM images of the surface: an preirradiated LDPE film (a); pMAA-g-LDPE (b), produced under conditions of Fig. 6; pAA-g-LDPE (c), produced under conditions of Fig. 6; pAA-g-LDPE (d), produced under conditions of Fig. 4; pAA-g-LDPE (e), produced under conditions of Fig. 5. The modifier content was up to 12 vol.% for each sample (magnification 50 k $\times$ )

**Элементный состав поверхности образцов**  
**Elemental surface composition of non-modified LDPE and grafted LDPE films**

| Образец /<br>Sample | Модификатор /<br>Modificator | Содержание элемента, вес. % /<br>Content by elements, wt. % |       |      |  |
|---------------------|------------------------------|---|-------|------|--|
|                     |                              | С   | О     | Fe   | примеси<br>(в том числе<br>Ca, Cu, Na) |
| ПЭВД                | –                            | 97.59   | 2.01  | 0.00 | 0.39                                   |
| пАК-ПЭВД            | Этиленгликоль                | 85.57   | 13.33 | 0.32 | 0.78                                   |
| пАК-ПЭВД            | Глицерин                     | 79.14   | 20.02 | 0.22 | 0.62                                   |
| пМАК-ПЭВД           |                              | 87.01   | 11.16 | 0.23 | 1.6                                    |
| пМАК-ПЭВД           | Изобутиловый спирт           | 89.91   | 9.26  | 0.16 | 0.67                                   |



## Выводы

В данной работе представлен метод получения ионообменных композитов на основе облучённой плёнки ПЭВД путём прививочной полимеризации метакриловой и акриловой кислот в концентрированных водных растворах. Дана оценка влияния условий синтеза на эффективность реакции прививания как в водной среде, так и в присутствии изобутилового спирта, этиленгликоля и глицерина. Показано, что большей способностью к прививанию на облучённую плёнку ПЭВД и впитыванию электролита обладает метакриловая кислота, в сравнении с акриловой кислотой. Установлено, что наибольшей способностью к выдерживанию приложенной нагрузки обладают привитые плёнки типа пАК–ПЭВД, в сравнении с пМАК–ПЭВД. Также успешно опробован метод повышения степени прививания, впитывания электролита и прочностных характеристик для привитых плёнок обоих типов, путём введения изобутилового спирта, этиленгликоля и глицерина на стадии синтеза. Проведены измерения элементного состава и исследования рельефа, морфологии поверхности пАК–ПЭВД и пМАК–ПЭВД, полученных в среде модифицирующих добавок. Возможность применения полученных привитых плёнок на основе ПЭВД в процессах для очистки сточных вод и в качестве ионопроводящих сред будет изучена в дальнейшем.

## Список литературы / References

1. Wang H., Xu L., Li R., Pang L., Hu J., Wang M., Wu G. Highly hydrophilic ultra-high molecular weight polyethylene powder and film prepared by radiation grafting of acrylic acid. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 382, pp. 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.175>
2. Oraby H., Magdy M. Senna, Elsayed M., Gobara M. Fabrication of reverse-osmosis membranes for the desalination of underground water via the  $\gamma$ -radiation grafting of acrylic acid onto polyethylene films. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, vol. 134, no. 41, art. no. 45410. <https://doi.org/10.1002/app.45410>
3. Ikram S., Kumari M., Gupta B. Thermosensitive membranes by radiation-induced graft polymerization of N-isopropyl acrylamide/acrylic acid on polypropylene nonwoven fabric. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, vol. 80, pp. 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.08.013>
4. Kitaeva N. K., Bannova E. A. Modification of track membranes with grafted polymethacrylic acid. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 2, pp. 160–166. <https://doi.org/10.1134/S1070427214020062>
5. Li G., He G., Zheng Y., Wang X., Wang H. Surface photografting initiated by benzophenone in water and mixed solvents containing water and ethanol. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 123, pp. 1951–1959. <https://doi.org/10.1002/app.34683>
6. Abdel Ghaffar A. M., El-Arnaouty M. B., Aboufotouh Maysara E., Taher N. H. Radiation graft copolymerization of butyl methacrylate and acrylamide onto low density polyethylene and polypropylene films and its application in wastewater treatment. *J. Rad. Eff. Defects in Solids*, 2014, vol. 169, no. 9, pp. 741–753. <https://doi.org/10.1080/10420150.2013.870175>
7. Nava-Ortiz C. A. B., Burillo G., Bucio E., Alvarez-Lorenzo C. Modification of polyethylene films by radiation grafting of glycidyl methacrylate and immobilization of  $\beta$ -cyclodextrin. *Radiation Physics and Chemistry*, 2009, vol. 78, pp. 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2008.07.005>
8. Jeong E., Bae T. S., Yun S. M., Woo S. W., Lee Y. S. Surface characteristics of low-density polyethylene films modified by oxyfluorination-assisted graft polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, vol. 373, pp. 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.10.008>
9. Tretinnikov O. N., Pilipenko V. V., Prikhodchenko L. K. Benzophenone-initiated grafting photopolymerization of acrylic acid on the surface of polyethylene from the monomer aqueous solution without its deaeration. *Polymer Science B. Chemistry*, 2012, vol. 54, no. 9–10, pp. 427–433. <https://doi.org/10.1134/s1560090412090060>
10. Li Z., Zhang W., Wang X., Mai Y., Zhang Y. Surface modification of ultra high molecular weight polyethylene fibers via the sequential photoinduced graft polymerization. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 7600–7608. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.134>

Поступила в редакцию: 22.08.2024; одобрена после рецензирования 20.09.2024; принята к публикации 26.09.2024; опубликована 25.12.2024  
The article was submitted 22.08.2024; approved after reviewing 20.09.2024; accepted for publication 26.09.2024; published 25.12.2024