



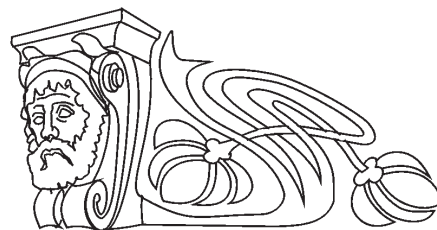
Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 2. С. 153–162
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 2, pp. 153–162
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-2-153-162>, EDN: HNDEYE

Обзор

УДК 66.095.26-922.3:678.744.32:678.742.2

Прививочная полимеризация акриловых мономеров на полиэтиленовую поверхность (обзор)



Т. А. Байбурдов^{1,2}, С. Л. Шмаков^{1,2} ✉

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

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

Байбурдов Тельман Андреевич, кандидат химических наук, ¹директор, ²доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, 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, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

Аннотация. Осуществлён поиск и обзор англоязычной научной литературы, посвящённой прививочной сополимеризации акриловых мономеров на полимерную твердофазную поверхность. Рассматривалась прививка на пластины и плёнки полиэтилена высокого и низкого давления. Из мономеров применялись акриловая и метакриловая кислоты, глицидилакрилат и глицидилметакрилат и др., а основным методом служила фотополимеризация под УФ-лучами с инициатором – бензофеноном и т.п. Затронуты задачи прививочной полимеризации в плане модификации поверхности полимерных материалов, указываются возможные сферы их применения.

Ключевые слова: прививочная сополимеризация, акриловые мономеры, модификация поверхности, УФ-фотополимеризация, плёнки, пластины

Благодарности. Работа выполнена в рамках договора между Саратовским национальным исследовательским государственным университетом имени Н. Г. Чернышевского и ООО НПП «ГЕЛЬ ПЛЮС» в 2023 г.

Для цитирования: Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Прививочная полимеризация акриловых мономеров на полиэтиленовую поверхность (обзор) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 2. С. 153–162. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-2-153-162>, EDN: HNDEYE

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

Review

Grafting of acrylic monomers onto polyethylene surface (review)

Т. А. Bayburdov^{1,2}, S. L. Shmakov^{1,2} ✉

¹ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby Sq., Saratov 410059, Russia

²Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

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>

Abstract. A search and review of English-language scientific literature about the graft copolymerization of acrylic monomers onto a solid-phase polymeric surface has been carried out. Grafting onto plates and films of high- and low-density polyethylene is considered. The monomers used were acrylic and methacrylic acids, glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate, etc., and the main method was UV photopolymerization with an initiator – benzophenone, etc. Problems of graft polymerization in terms of surface modification of polymeric materials are touched upon, and possible areas of their application are outlined.

Keywords: graft copolymerization, acrylic monomer, surface modification, UV photopolymerization, film, plate

Acknowledgements. The work was carried out in the framework of Contract between Saratov State University and Gel Plus Ltd. in 2023.

For citation: Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Grafting of acrylic monomers onto polyethylene surface (review). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 2, pp. 153–162 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-2-153-162>, EDN: HNDEYE

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



Введение

Привитые сополимеры перспективны в технологии полимерных материалов, поскольку объединяют свойства от разных мономеров в одном материале. Обычно модификации подвергаются все макромолекулы в объеме, но существует также прививочная полимеризация («прививка») только к поверхности, макромолекулам субстрата на поверхности для модификации, прежде всего, его поверхностных свойств – при сохранении объёмных свойств. Для этого широко используются акриловые мономеры. Прививочной полимеризации посвящён ряд обзоров.

Обзор [1] охватывает 381 публикацию по полимерным поверхностям с привитыми цепочками, основное внимание уделяется методам прививки, а также структуре и функциональности привитых поверхностей. Из акриловых мономеров перечисляются следующие: акриловая кислота (АК), акриламид (АА), 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота (АМПС), диэтиленгликоль метакрилат (ДЭГМА), N,N-диметилакриламид (ДМАА), N,N-диметиламинопропил акриламид (ДМАПАА), 2-этилгексил акрилат (ЭГА), этил метакрилат (ЭМА), глицидилакрилат (ГА), глицидил метакрилат (ГМА), 2-гидроксиэтил метакрилат (ГЭМА), метил метакрилат (ММА), метакриловая кислота (МАК), N-изопропилакриламид (N-иПАА).

В работе [2] обобщается прогресс в области ультрафиолетовой (УФ) фотоиницируемой прививочной полимеризации для улучшения адгезионных свойств полиэтилена (ПЭ). Первая часть посвящена прогрессу в фундаментальном изучении УФ-прививки, включая методы, фотоинициаторы и самоиницируемую прививку; во второй части основное внимание уделяется прогрессу в улучшении адгезии ПЭ с помощью УФ-прививки, включая аутоадгезию, фотоламинирование и прививку реактивных функциональных мономеров. Также обсуждаются факторы, влияющие на адгезию привитого ПЭ. Обозреваются достаточно старые работы. Библиография насчитывает 51 ссылку.

Авторы [3] представляют обзор разработок в области модификации поверхности полимерных мембран посредством привитой полимеризации и плазмообработки для уменьшения загрязнения органическими соединениями и микроорганизмами в мембранных процессах под давлением. Обсуждаются факторы, влияющие на загрязне-

ние мембраны (гидрофильность мембраны, заряд и шероховатость поверхности). Целью является снижение органического и биологического обрастания путём модификации поверхности мембраны с помощью УФ-иницируемой или окислительно-восстановительной поверхностной прививки гидрофильных полимеров и обработки низкотемпературной плазмой. Список литературы содержит 88 публикаций.

В обзоре [4] (101 публикация) всесторонне рассмотрен прогресс в области поверхностно-привитых полимеров, включая процесс их формирования и использование поверхностно-привитых полимеров в качестве функциональных материалов изоляторов, проводников и полупроводников в универсальных органических электронных устройствах.

Из перечисленных обзоров видно, что наиболее популярным субстратом для прививки является полиэтилен высокой и низкой плотности (ПЭВП и ПЭНП). Из модифицируемых свойств поверхности можно назвать смачиваемость, водопоглощение, гидрофобность/гидрофильность, адгезию, окрашиваемость, термочувствительность и pH-чувствительность, а также биомедицинские свойства.

Наиболее используемыми мономерами для прививки на ПЭВП и ПЭНП являются акриловая и метакриловая кислоты, глицидилметакрилат (для последующего прикрепления других фрагментов через раскрытие эпоксидного цикла), 2-гидроксиэтилметакрилат и метилметакрилат. Обычно используют фотополимеризацию под действием УФ-излучения в ближней области (не поглощается полимером), в качестве фотоинициатора (сенсibiliзатора) чаще всего берут бензофенон (БФ) или его производные.

Прививка акриловой и метакриловой кислот

В ранних работах исследователи облучали поверхность полимера, погружённого в раствор мономера и инициатора [5], или же сначала инициатор внедряли в приповерхностный слой полимера, а затем приводили в контакт с мономером и облучали [6]. Прививочную полимеризацию в паровой фазе начали проводить авторы [7], когда на поверхность наносилась тонкожидкостная плёнка с мономером и инициатором, после чего следовало УФ-облучение.

В работе [8] на поверхность ПЭ прививали АК в паровой фазе при УФ-облучении. В качестве растворителей мономера и инициатора использовали ацетон или этанол. На поверх-



ности образовывался тонкий привитый слой, повышающий смачиваемость полимера. После 5 мин облучения происходило 63%-ное покрытие поверхности полиакриловой кислотой для ПЭНП и 56% – для ПЭВП, а краевого угла для воды уменьшился до 50°. При нагревании материала на воздухе поверхность становилась гидрофобной, но процесс оказался обратим: в водной среде при повышенных температурах гидрофильность поверхности восстанавливалась. Основным недостатком метода является необходимость инертной атмосферы при прививке.

Далее учёные обратили внимание на непрерывность процесса прививки. В статье [9] разработан процесс непрерывной фотоиницированной привитой сополимеризации АА и АК на поверхность ленты из ПЭВП, предварительно пропитанной раствором, содержащим мономер и инициатор (для сокращения времени облучения до 5–10 с), в атмосфере азота. В качестве инициатора использовали БФ. Гидрофильность, смачиваемость и окрашиваемость поверхности плёнки повышались. Преимущество метода заключается в непрерывности процесса и коротком времени облучения без вакуума, а также в низкой стоимости оборудования. Однако при парофазном переносе мономера и инициатора поверхностная прививка происходит медленно и требует нескольких минут для образования сплошного слоя.

Исследователи варьировали природу инициатора в поисках лучшего. Авторы [10] проводили фотопрививку МАК на плёнку ПЭНП с нанесением фотоинициатора ксантона в присутствии полифункциональных мономеров: N,N'-метиленабисакриламида (МБАА) и триметилпропантриакрилата (ТМПТА). Добавление к системе полифункциональных мономеров (0,01 и 0,1 мас.%) в значительной степени ускоряло фотопрививку, эффект был сильнее выражен для ТМПТА, чем для МБАА. Добавление МБАА не влияло на смачиваемость полиэтиленовой плёнки с привитой МАК, а её водопоглощение снижалось.

Фотоиницирующие характеристики кетон-ов четырёх видов (алкил-, алкилфенил-, фенил- и дикетон-ов) и двух альдегидов (формальдегида и ацетальдегида) были предметом изучения в статье [11]. Оценивали их полимеризационную реакционную способность и эффективность прививки. Проводили межслойную фотополимеризацию АК на ПЭНП под УФ-лампой НРМ-15 (2 кВт). БФ, ксантон, ацетофенон и 9-фторенон оказались эффективными инициаторами фото-

прививки для получения толстых привитых слоёв, тогда как антрахинон, 4,4-дихлорбензофенон, 4-бензилбензофенон, бензоилмуравьиная кислота и биацетил подходят для получения тонких привитых слоёв. Основными факторами эффективности фотопрививки для кетон-ов являются высокая энергия триплетного состояния, сильное УФ-поглощение, стабильная молекулярная структура и низкая реакционная способность образующегося кетильного свободного радикала.

Водный раствор формальдегида оказался эффективной иницирующей системой для фотопрививки в водной среде [12]. Фотопрививали АК и МАК на ПЭВП и ПЭНП. Для системы АК+ПЭВП степень прививки увеличивалась с содержанием формальдегида в растворе, а вот концентрация мономера влияла на прививку слабо. Для системы МАК+ПЭВП реакция в 8% водном растворе формальдегида привела к наибольшей степени прививки, которая росла с концентрацией мономера до 2,5 моль/л. МАК легче прививалась к полиолефинам, чем АК, но плёнки ПЭ, привитые АК, поглощали больше воды, чем плёнки, привитые МАК. Водопоглощение привитых образцов почти линейно увеличивалось со степенью прививки. На реакцию прививки, иницируемую водным раствором формальдегида, влияет ряд факторов: содержание формальдегида в растворе, тип мономера и концентрация мономера.

Эффективным фотоинициатором для водной фотопрививки может являться и ацетальдегид [13]. Фотопрививали МАК на ПЭ. Ацетальдегид обладал более высокой эффективностью фотоиницирования, чем ацетон и формальдегид. Степень прививки варьировала в зависимости от содержания ацетальдегида в растворе и достигала максимума при ~10 мас.%. Степень прививки сначала увеличивалась с концентрацией мономера до 2 моль/л, а затем оставалась постоянной или даже несколько уменьшалась. Водопоглощение привитых образцов почти линейно росло со степенью прививки. Привитая полиМАК поглощала ~15–20 мас.% воды.

Задействовали также несколько мономеров. В статье [14] испытано два метода введения привитых цепочек, состоящих из мономерных звеньев двух типов, АК и N-изопропилакриламида (N-иПАА), в плёнку ПЭНП (толщина 25 мкм) с использованием ксантонового фотоинициатора. В первом (однотайном) методе смесь мономеров АК и N-иПАА прививали на полиэтиленовую плёнку. Во втором (двухэтапном) методе



фотопрививали сначала АК, а затем N-иПАА. Водопоглощение привитых плёнок уменьшалось в ряду: плёнка с одной АК > одноэтапный образец > двухэтапный образец > плёнка, привитая N-иППА. Термочувствительность (отношение водопоглощений привитых образцов при 5 и 60°C) была выше для одностадийного образца, чем для двухстадийного.

Некоторые акриловые мономеры могут фотопрививаться к ПЭВП методом самоиницирования – это акриловая кислота, глицидилакрилат и др. [15]. Механизм самоиницирования состоит в возбуждении мономера до триплетного состояния с энергией, достаточной для отщепления водорода от полимерной подложки и инициирования прививки. ГА имел самую высокую степень прививки (C_g) среди всех использованных мономеров. Однако эффективность прививки АК путём самоиницирования не так высока, как при использовании фотоинициатора БФ.

Для большинства мономеров обнаружен период ускорения конверсии прививки. Например, C_g для ГА с 10 до 30 с подскочила с 14 до 77%. Возможное объяснение такого ускорения – прививка мономеров или образующихся гомо(олиго)полимерных цепей на уже привитые цепочки. Так, после 30-секундного облучения степень полимеризации ПЭГМА достигает 100%, и непрореагировавшего мономера не остаётся. Хотя C_g в этот момент составляет всего 10,5%, она возрастает до 68% после 50-секундного облучения. Единственной возможной причиной этого является прививка на привитые цепочки гомополимеров.

Далее наступил черёд применения смешанного растворителя с переменным составом. В работе [16] исследовали влияние содержания ацетона в водном растворе на фотопрививку МАК на плёнку ПЭВП при 60°C. Максимальный процент прививки достигался при определённой концентрации ацетона, тогда как процент гомополимера и общая конверсия монотонно уменьшались с увеличением концентрации ацетона (3–40 об.%). Эффективность прививки составила менее 35%, что свидетельствует о лёгком образовании гомополимера. Предположили, что ацетон в системе действует как фотоинициатор и экранирующий агент. Полученная привитая плёнка характеризовалась однородным распределением привитых цепочек и более высокой рН-чувствительностью по сравнению с плёнкой, полученной фотопрививкой с использованием ксантонового фотоинициатора.

В статье [17] проводили фотопрививку МАК на плёнку ПЭВП (толщиной 30 мкм) при 60°C в смешанных водно-органических растворителях (ацетон, метанол, тетрагидрофуран и диоксан), с использованием ксантона в качестве фотоинициатора. На распределение привитых цепей в полученной привитой МАК плёнке в значительной степени влияло использование смешанного растворителя. Привитые образцы набухали в щелочной среде и сжимались в кислой, демонстрируя рН-чувствительность. Степень рН-зависимости тесно связана с расположением привитых цепочек, которое можно контролировать путём подбора состава органического компонента смешанного растворителя.

В серии работ Н. Wang с соавторами фотопрививали акриловые мономеры на ПЭВП, варьируя растворитель и инициатор. В статье [18] они использовали МАК и АК. Прививка шла быстрее в алифатических растворителях, чем в полярных или ароматических, поглощающих УФ-излучение. При использовании ацетона в качестве растворителя МАК легче прививалась к ПЭ при предварительном нанесении фотоинициатора бензофенона на подложку, чем при его растворении в растворе мономера. Ацетон мог инициировать фотопрививку МАК и АК на ПЭ при смешении с водой, и степень прививки МАК на ПЭ была максимальна при содержании в смеси ~40% ацетона. Когда концентрация ацетона составляла 10%, степень прививки АК быстро увеличивалась со временем облучения, но при более высоких концентрациях ацетона степень прививки была низкой.

Поскольку ацетон положительно себя проявил, то далее авторы [19], оставив МАК, взяли алифатические кетоны: бутанон, пентанон, гептанон и т.д. Когда последние использовались отдельно или в смеси с этанолом, прививки не происходило. Однако положение менялось при использовании смешанного растворителя бутанон/вода/этанол. Прививка МАК на ПЭВП происходила быстрее при уменьшении объёмной доли бутанона, а при её фиксации – с увеличением объёмного содержания воды. Природа спирта также влияла на самоиницирование алифатическим кетоном: этанол превосходил метанол. Водопоглощение привитых образцов росло почти линейно со степенью прививки, как на воздухе, так и в воде. Плёнки ПЭ, привитые в растворителе бутанон/вода/этанол, адсорбировали примерно 30–40 мас.% воды в расчёте на полиМАК.



Разнообразно применение поверхностной фотопрививки. Авторы [20] применяли её для фотоламинирования ПЭВП. Последний легко фотоламинируется тонким слоем ПАК (фотополимеризована из АК) с весьма сильной адгезией, после короткого времени УФ-облучения. Это эффективный и быстрый способ соединения тонких листов ПЭВП, а более толстые листы требуют более длительного времени облучения для прочной адгезии. МАК и ГЭМА не обеспечивают должной адгезии к ПЭВП после облучения. Когда между листами ПЭВП используется только ГА, прочность на отрыв фотоламинированного ПЭ составляет лишь ~320 Н/м, но когда ГА или гидроксиэтилметакрилат привит акриловой кислотой, достигается очень хорошая адгезия.

Функциональные группы привитых цепочек можно использовать для полимераналогичных превращений или нековалентной иммобилизации реагентов. В статье [21] описана УФ-индуцированная привитая сополимеризация АК на плёнке ПЭ с БФ в качестве инициатора. Во всех образцах выход прививки увеличивался со временем воздействия ультрафиолета. Высокие уровни прививки были получены при комнатной температуре. Привитые боковые функциональные группы затем использовали для связывания противогрибковых агентов (натамицин и кристаллический фиолетовый), и были выявлены противогрибковые свойства таких плёнок.

Отдельные работы не лишены парадоксов. Так, авторы [22] получали супергидрофобную полимерную поверхность с помощью прививки высокогидрофильного мономера – акриловой кислоты. Между двумя листами ПЭВП помещали тонкий слой АК с последующим кратковременным УФ-облучением, а затем листы разделяли и сушили. Контактные углы на привитых поверхностях быстро уменьшались со временем облучения в течение первых нескольких секунд, а затем увеличивались до уровня выше, чем на исходной поверхности ПЭВП. При использовании зачищенной нижней поверхности ПЭ она проявляла супергидрофобность после 35-секундного облучения. РФЭС показала, что на обеих поверхностях (особенно на нижней) произошла сильная перегруппировка молекул ПАК, обеспечивая низкую свободную поверхностную энергию. Процесс зачистки и прививки привёл к формированию на поверхности уникальной микро- и наноструктуры. Всё это приводит к супергидрофобности поверхности в широком диапазоне значений рН и низкой или очень высокой адгезии в различных ситуациях.

Прививка глицидилакрилата и глицидилметакрилата

Такие мономеры обычно прививают для дальнейшего присоединения каких-либо органических молекул с раскрытием эпоксидных циклов. С помощью этого метода к полиэтиленовым поверхностям могут быть присоединены амины, причём реакция идёт почти до конца.

Авторы [23] прививали глицидилакрилат и глицидилметакрилат на поверхность ПЭВП с фотоиницированием при поступлении БФ и мономеров из паровой фазы. Достигнуто 72%-ное покрытие для ГА и 52% – для ГМА после 10 мин прививки. В качестве растворителей использовали ацетон и этанол: ацетон обеспечивал несколько большую степень прививки. Привитые к поверхности эпоксидные группы реагировали с 2 М растворами анилина и пропиламина в этаноле. После 4-часовой реакции с анилином при 60°C израсходовалось 52% эпоксидных групп, а для пропиламина – 96%.

В работе [24] фотопрививали ГА и ГМА на ПЭ. ГМА прививался более тонким слоем, чем ГА. К поверхности ПЭВП с привитым ГА присоединяли фотостабилизаторы с амино- или гидроксильными группами: 2,4-дигидроксифенол (ДГБФ), фенил-4-аминосалицилат (ФАС) и 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (АТМП) с раскрытием эпоксидного цикла, чтобы экранировать полимер от большей части УФ-излучения. Степень и глубину прививки можно контролировать, варьируя природу полимерной подложки, время облучения и природу глицидила.

Более подробно названные фотостабилизаторы изучались в работе [25]. На полиэтиленовые плёнки прививали ГМА, а к его эпоксигруппам присоединяли три УФ-стабилизатора. Количество привитого стабилизатора варьировало от 25 до 40 нмоль/см² в зависимости от природы полимерной подложки. ДГБФ оказался эффективным стабилизатором ПЭ, скорость окисления привитого образца падала в 2–3 раза. ФАС претерпевал реакцию перегруппировки при облучении УФ-светом и оказывал лишь незначительное стабилизирующее действие. Для защиты от УФ-излучения путём прививки на поверхности ПЭВП фотопоглотителя наилучшие результаты давал ДГБФ, тогда как стерически затруднённый АТМП не давал никакого эффекта.

В статье [26] к эпоксидным группам не просто присоединяли молекулы, а прививали макромолекулы. На плёнки ПЭ прививали ГМА под УФ-облучением в течение 5 мин (фотоини-



циатор – БФ), а к привитой поверхности прививали полиэтиленгликоль (ПЭГ) реакцией с эпоксидными группами. Получили поверхность, покрытую ПЭГ на 95%. Тем самым показано, что к поверхности полимера могут быть ковалентно привиты макромолекулы, при этом сохраняя свои свойства. Привитые глицидилметакрилатом полиэтиленовые поверхности дополнительно модифицировали для применения в биоматериалах.

Особенностью работы [27] является предварительная обработка листов ПЭВП коронным разрядом для внедрения на поверхность пероксидов и дальнейшей поверхностно-прививочной фотополимеризации глицидилметакрилата. Прививочную полимеризацию проводили в растворе мономера без фотосенсибилизатора. Эпоксидные группы, введённые на поверхность ПЭ, реагировали с водой (в присутствии HCl) и аминами. Полиэтилен с привитым ГМА продемонстрировал сильную межфазную адгезию с эпоксидной смолой по сравнению с исходным ПЭ и ПЭ, обработанным коронным разрядом. Адгезионная прочность ПЭ, привитого ГМА, была почти вдвое выше, чем у ПЭ, лишь обработанного коронным разрядом.

Авторы статей [28] и [29] изучали влияние смешанного водно-органического растворителя (вода + ацетон или метанол) на фотопрививку N-изопропилакриламида и глицидилметакрилата соответственно на плёнку ПЭВП (толщина 30 мкм) при 30 и 60°C. В качестве фотоинициатора наносили ксантон. Фотопрививка при длительном времени облучения протекала даже при 30°C. Максимальный процент прививки достигался при определённой концентрации органического компонента (5 об.% метанола и 15 об.% ацетона) в смешанном растворителе, которая смещалась в сторону меньшей концентрации органики при 60°C по сравнению с 30°C. Плёнки с привитым N-иПАА имели температурную чувствительность: набухание и усадку/сжатие в воде при 0 и 50°C соответственно, что связано с расположением привитых цепочек в плёночной подложке.

Привитые цепочки полиГМА аминировали этилендиамином в N,N'-диметилформамиде при 70°C в течение 3 ч [29]. Аминированный образец адсорбировал ионы двухвалентной меди, причём адсорбция была выше для образца из смешанного растворителя, чем для образца из водного раствора. Комплексы аминированных ГМА-привитых цепей с Cu^{2+} проявляли каталитическую активность для разложения пероксида водорода при 50°C.

Далее [30] настала очередь внедрения флуоресцентного зонда для изучения конформационных изменений аминокислотных цепочек в различных растворителях. На поверхность полиэтиленовой мембраны прививали полиглицидилметакрилат (ПГМА), а затем эпоксид подвергали реакции со смесью этилендиамин/дансилхлорид для введения как аминогруппы, так и дансилового зонда.

Работа [31] отличается от работы тех же авторов [29] тем, что одновременно с ГМА на плёнку ПЭВП толщиной 30 мкм фотопрививали ещё и N-иПАА при 60°C с использованием смешанного водно-органического (ацетон) растворителя и ксантона в качестве фотоинициатора. Эпоксидные группы в привитых цепочках поли-N-иПАА/ГМА аминировали этилендиамином в N,N'-диметилформамиде при 70°C в течение 3 ч. Комплексы аминированных цепочек с Cu^{2+} проявляли каталитическую активность при разложении пероксида водорода при температурах 20–50°C, причём каталитическая активность была выше, чем у свободных Cu^{2+} .

Авторы [32] сделали упор на исследовании микроструктуры привитых цепочек ГМА с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Растворителями служили ацетон, дихлорметан и тетрагидрофуран (ТГФ), а также прививку проводили без растворителя. На поверхности образцов, привитых в растворителях, обнаружены зернистые структуры. Каждое зерно представляло собой единичную привитую цепочку с сильно разветвлённой (или даже сверхразветвлённой) микроструктурой. Привитые цепочки были более разветвлёнными при прививке в ТГФ, чем в ацетоне и дихлорметане, но плотность прививки на ПЭВП была довольно низкой, когда реакцию проводили в растворителе. Прививка ГМА на ПЭВП без растворителя происходила намного быстрее и равномернее, чем в растворителе.

Задачей фотопрививки ГМА на пластины из ПЭВП и ПЭВП [33] было придание поверхности аутогезивных и адгезивных свойств. В качестве растворителя ПГМА использовали 1,4-диоксан. Аутогезионная прочность увеличивалась с ростом количества привитого материала, а разрушение субстрата наблюдали при количестве привитого материала 117 ммоль/см². Адгезионная прочность эффективно повышалась за счёт использования многофункциональных аминокислотных соединений из-за усиления реакции между первичными или вторичными аминогруппами и эпоксидными группами, присоединёнными к привитым цепям ПГМА.



Прививка других мономеров

В статье [34] описана фотохимическая прививка ГЭМА на плёнку ПЭНП. Метод состоял в УФ-облучении ацетонового раствора ГЭМА и БФ, помещённого между плёнкой из ПЭТФ или стекла и плёнкой ПЭНП. Использование ацетона в качестве растворителя предотвращало прилипание плёнки к подложке. После облучения в течение 2 мин угол смачивания плёнок водой уменьшился с 97 до 50°. Применение стекла пирекс позволяло формировать стабильные цепочки полиГЭМА при длительном облучении, тогда как кварцевое окно приводило к образованию привитого полиГЭМА, содержащего перепутанный гомополимер. Прививка на воздухе с использованием пирекса возможна, но протекает с меньшей скоростью, вероятно, из-за частичного ингибирования процесса инициирования.

Поли-2-метакрилоилоксиэтиленфосфат, фосфатсодержащий метакрилатный полимер, обладает высоким сродством к ионам кальция, что было использовано для нанесения прочного тонкого слоя гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (ГАп) на поверхность плёнок из ПЭ [35]. Данный полимер прививали на поверхность, а затем привитые поверхности подвергали воздействию раствора, содержащего ионы кальция и фосфата при их насыщенных концентрациях по отношению к ГАп. В ходе этого процесса на привитой поверхности осаждался тонкий слой ГАп с относительно низкой кристалличностью за счёт захвата кальция привитыми цепочками.

Особенностью работы [36] является использование высокоориентированного ПЭ. Образцы сначала покрывали фотоинициатором, а затем подвергали воздействию паров ММА в УФ-свете (290 нм) при 60°C. Гравиметрические измерения и измерения ослабленного полного отражения в ИК-диапазоне показали, что реакция прививки может происходить и под поверхностью образца (внутренняя прививка).

Авторы [37] взяли нетрадиционные фотоинициаторы – антрахинон-2-сульфонат-хлорид натрия (АХС) и 4-бензоилбензилтриметиламмоний (ББТМА), которые адсорбируются из водных растворов на поверхности ПЭ и частично десорбируются в присутствии чистой воды. После адсорбции такого фотоинициатора прививка на поверхности ПЭ происходит легко, если полимер, находящийся в контакте с тонким

слоем раствора АА, подвергается облучению с длиной волны 350 нм. Из двух фотоинициаторов лучшим является АХС, который сильнее адсорбируется и имеет более высокий коэффициент поглощения в ближнем ультрафиолете.

В работе [38] проводили модификацию поверхности плёнок ПЭНП, предварительно обработанных озоном, с помощью нового метода прививочной сополимеризации под действием УФ-излучения. Мономерами служили АА, стиролсульфонат натрия (NaСС), 3-диметил(метакрилоилэтил)аммоний пропансульфонат (ДМАПС), АК, N,N-диметилакриламид (ДМАА) и 2-(диметиламино)этилметакрилат (ДМАЭМА) в отсутствие инициатора и поглотителя кислорода. Фотопрививку совмещали с фотоламинированием в сборках, содержащих слой раствора мономера между двумя плёнками ПЭНП. Для плёнок ПЭНП с высокой концентрацией привитого материала (АА, ДМАА и ДМАЭМА) наблюдалась перегруппировка поверхностных цепочек с образованием многослойной поверхностной микроструктуры с более высоким отношением субстрата к привитым цепочкам на внешней поверхности, чем в подповерхностном слое.

В серии исследований совместимых с кровью поверхностей авторы [39] фотопривили поли-2-метакрилоилоксиэтиленфосфорилхол ин (ПМФХ) на ПЭ мембрану. При иммунологическом анализе адсорбция белков плазмы и адгезия тромбоцитов снижались за счёт прививки в большей степени, чем для ПАА и ПЭГ-содержащего метакрилатного полимера.

Метод прямой прививки использовали для введения флуоресцентно-активной пиренильной группы [40]. Поверхность плёнки ПЭВП модифицировали привитой УФ-сополимеризацией пиренсодержащего мономера, пиренил-метилметакрилата (Ру)ММА. РФЭС показала, что пиренильные группы локализованы на внешней поверхности плёнки ПЭВП. Плёнка Ру-ММА-прив-ПЭВП сильно флуоресцирует под действием УФ-облучения, в то время как в результате эксимерного образования пиренильных групп цепочек привитого Ру-ММА наблюдалась широкая полоса излучения в более длинноволновой области. Флуоресцентный мономер может быть полезен для исследования микроокружения привитых цепочек.

В работе [41] полиэтиленовые плёнки, фотопривитые 2-диметиламиноэтилметакрилатом, предназначали для электротранс-



портного концентрирования органических электролитов с анионными функциональными группами, таких как бензойная кислота (БК, слабая), бензолсульфокислота (БСК, сильная) и п-аминобензойная кислота (п-АБК, амфолит). Проницаемость плёнок ПЭ с привитым ДМАЭМА (ПЭ-прив-ПДМАЭМА) для БК и БСК значительно повышалась на приложении постоянного тока при рН 6. БК и БСК селективно проникали из бинарных смесей БК/фенил-1,2-этанediол (ФЭД, нейтральный) и БСК/ФЭД из-за разницы в проницаемости. Кроме того, БСК избирательно проникала из бинарных смесей БСК/БК. Названные органические электролиты транспортировались против градиента концентрации к аноду, и их степень концентрации достигала 90% при непрерывном приложении постоянного тока. Электротранспорт через плёнки ПЭ-прив-ПДМАЭМА представляется одним из эффективных способов селективного разделения/концентрирования органических электролитов с анионными функциональными группами.

В работе [42] ПЭВП нагревали и прессовали в плёнки толщиной около 500 мкм, которые замачивали в ацетоновом растворе БФ с концентрацией 2,0 мас.% в течение 24 ч. Плёнки сушили и помещали в ампулу с гексилметакрилатом. После дегазации методом замораживания–накачки–оттаивания ампулу запаивали в вакууме и облучали УФ-светом ртутной лампы высокого давления при 65°C. Возбужденный БФ отрывал водород от ПЭ, и возникающие свободные радикалы инициировали привитую сополимеризацию. Коэффициент прививки возрастал со временем облучения.

Авторы [43] обнаружили, что даже без фотоинициатора ММА, растворённый в N,N-диметилформамиде (ДМФА), может фотопрививаться на поверхность плёнки из ПЭВП. За короткое время УФ-облучения (4 мин) при комнатной температуре была достигнута высокая эффективность прививки (→ 100%) и значительное количество привитого полимера (процент прививки ~4,6%). Предположена фоточувствительность растворителя (ДМФА), который индуцировал фотопрививочную полимеризацию, что полезно для дальнейших разработок систем прививки или фотополимеризации без фотоинициаторов. С помощью СЭМ обнаружили особую дискретную глобулярную структуру на поверхности плёнки ПЭВП, привитой ММА, и предложили возможную модель для её интерпретации.

В работе [44] использовали полифункциональный мономер – триметилпропантриакрилат (ТМФТА), поверхностную фотопрививочную полимеризацию которого проводили с БФ в качестве фотоинициатора и ПЭВП в качестве субстрата в смешанном растворителе тетрагидрофуран (ТГФ) + вода. Под действием УФ-облучения (300 нм) быстро образовывался сильно сшитый привитой слой. Также добавляли второй мономер, ММА. Когда фотопрививку проводили только в ТГФ, образовывался относительно плоский привитой слой (прозрачная и достаточно плоская топология поверхности); добавление небольшого количества воды в реакционную систему вызывало образование «кратеров» в привитом слое.

Список литературы / References

1. Kato K., Uchida E., Kang E.-T., Uyama Y., Ikada Y. Polymer surface with graft chains. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, vol. 28, pp. 209–259.
2. Wang H. Improving the Adhesion of Polyethylene by UV Grafting. *The Journal of Adhesion*, 2006, vol. 82, pp. 731–745. <https://doi.org/10.1080/00218460600775815>
3. Kochkodan V. M., Sharma V. K. Graft polymerization and plasma treatment of polymer membranes for fouling reduction: A review. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2012, vol. 47, pp. 1713–1727.
4. Wang S., Wang Z., Li J., Li L., Hu W. Surface-grafting polymers: From chemistry to organic electronics. *Mater. Chem. Front.*, 2020, vol. 4, pp. 692–714. <https://doi.org/10.1039/c9qm00450e>
5. Tazuke S., Matoba T., Kimura H., Okada T. A Novel modification of polymer surfaces by photografting. *ACS Symp. Ser.*, 1980, vol. 121, pp. 217–241.
6. Ogiwara Y., Torikmhi K., Kubota H. Vapor phase photografting of acrylic acid on polymer films: Effects of solvent mixed with monomer. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1982, vol. 20, pp. 17–21.
7. Rånby B., Gao Z. M., Hult A., Zhang P. Y. Modification of polymer surfaces by photoinduced graft copolymerization. *ACS Symp. Ser., Chemical Reactions on Polymers*, 1988, chapter 13, pp. 168–186.
8. Allmér K., Hult A., Rånby B. Surface Modification of polymers. I. Vapour phase photografting with acrylic acid. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1988, vol. 26, pp. 2099–2111.
9. Zhang P. Y., Rånby B. Surface modification by continuous graft copolymerization. I. Photoinitiated graft copolymerization onto polyethylene tape film surface. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, vol. 40, pp. 1647–1661.
10. Kubota H., Koyama M. Photografting of methacrylic acid on low-density polyethylene film in presence of polyfunctional monomers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, vol. 63, pp. 1635–1641.



11. Yang W. T., Renby B. Photoinitiation performance of some ketones in the LDPE-acrylic acid surface photografting system. *Eur. Polym. J.*, 1999, vol. 35, pp. 1557–1568.
12. Han J., Wang H. Photografting of acrylic acid and methacrylic acid onto polyolefines initiated by formaldehyde in aqueous solutions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, vol. 113, pp. 2062–2071. <https://doi.org/10.1002/app.29938>
13. Song A., Zhao D., Rong R., Zhang L., Wang H. Photografting of methacrylic acid onto HDPE initiated by acetaldehyde in aqueous solutions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, vol. 119, pp. 629–635. <https://doi.org/10.1002/app.32683>
14. Kondo T., Koyama M., Kubota H., Katakai R. Characteristics of acrylic acid and N-isopropylacrylamide binary monomers-grafted polyethylene film synthesized by photografting. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, vol. 67, pp. 2057–2064.
15. Wang H., Brown H. R. Self-initiated photopolymerization and photografting of acrylic monomers. *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, vol. 25, pp. 1095–1099. <https://doi.org/10.1002/marc.200400010>
16. Liqun Z., Irwan G. S., Kondo T., Kutota H. Acetone-initiated photografting of methacrylic acid on low-density polyethylene film in water solvent. *Eur. Polym. J.*, 2000, vol. 36, pp. 1591–1595.
17. Irwan G. S., Kuroda S.-I., Kubota H., Kondo T. Examination of the role of oxygen in the photografting of methacrylic acid on a polyethylene film with a mixed solvent consisting of water and organic solvents. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, vol. 89, pp. 992–998.
18. Wang H., Brown H.R. Ultraviolet grafting of methacrylic acid and acrylic acid on high-density polyethylene in different solvents and the wettability of grafted high-density polyethylene. I. Grafting. II. Wettability. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 2004, vol. 42, pp. 253–262, 263–270.
19. Wang H., Brown H. R., Li Z. Aliphatic ketones/water/alcohol as a new photoinitiating system for the photografting of methacrylic acid onto high-density polyethylene. *Polymer*, 2007, vol. 48, pp. 939–948.
20. Wang H.L., Brown H.R. Lamination of High-Density Polyethylene by Bulk Photografting and the Mechanism of Adhesion. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, vol. 97, pp. 1097–1106.
21. Costamagna V., Wunderlin D., Larran˜aga M., Mondragon I., Strumia M. Surface functionalization of polyolefin films via the ultraviolet-induced photografting of acrylic acid: Topographical characterization and ability for binding antifungal agents. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, vol. 102, pp. 2254–2263.
22. Han J., Wang X., Wang H. Superhydrophobic surface fabricated by bulk photografting of acrylic acid onto high-density polyethylene. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 326, pp. 360–365. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.06.023>
23. Allmér K., Hult A., Rånby B. Surface Modification of Polymers. II. Grafting with Glycidyl Acrylates and the Reactions of the Grafted Surfaces with Amines. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 1989, vol. 27, pp. 1641–1652.
24. Allmér K., Hult A., Rånby B. Surface Modification of Polymers. III. Grafting of Stabilizers onto Polymer Films. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 1989, vol. 27, pp. 3405–3417.
25. Allmér K., Hult A., Rånby B. Surface Modification of Polymers. IV. UV Initiated Degradation of Polymers with Stabilizers Grafted onto the Surface. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 1989, vol. 27, pp. 3419–3427.
26. Allmér K., Hilborn J., Larsson P. H., Hult A., Rånby B. Surface Modification of Polymers. V. Biomaterial Applications. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 1990, vol. 28, pp. 173–183.
27. Zhang J., Kato K., Uyama Y., Ikada Y. Surface graft polymerization of glycidyl methacrylate onto polyethylene and the adhesion with epoxy resin. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 1995, vol. 33, pp. 2629–2638.
28. Irwan G.S., Kuroda S.-I., Kubota H., Kondo T. Photografting of N-isopropylacrylamide on polyethylene film in mixed solvents composed of water and organic solvent. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, vol. 87, pp. 458–463.
29. Irwan G. S., Kuroda S.-I., Kubota H., Kondo T. Effect of mixed solvent consisting of water and organic solvent on photografting of glycidyl methacrylate on polyethylene film. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, vol. 93, pp. 994–1000.
30. Tsuneda S., Endo T., Saito K., Sugita K., Horie K., Yamashita T., Sugo T. Fluorescence study on the conformational change of an amino group-containing polymer chain grafted onto a polyethylene microfiltration membrane. *Macromolecules*, 1998, vol. 31, pp. 366–370.
31. Irwan G. S., Aoyama Y., Kuroda S.-I., Kubota H., Kondo T. Photografting of N-isopropylacrylamide and glycidyl methacrylate binary monomers on polyethylene film: Effect of mixed solvent consisting of water and organic solvent. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, vol. 97, pp. 2469–2475.
32. Wang H., Brown H. R. Atomic force microscopy study of the photografting of glycidyl methacrylate onto HDPE and the microstructure of the grafted chains. *Polymer*, 2007, vol. 48, pp. 477–487.
33. Yamada K., Takeda S., Hirata M. Improvement of Autohesive and Adhesive Properties of Polyethylene Plates by Photografting with Glycidyl Methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 103, pp. 493–500. <https://doi.org/10.1002/app.25076>
34. Edge S., Walker S., Feast W. J., Pacynko W. F. Surface modification of polyethylene by photochemical grafting with 2-hydroxyethyl-methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, vol. 47, pp. 1075–1082.
35. Tretinnikov O.N., Kato K., Ikada Y. In vitro hydroxyapatite deposition onto a film surface-grafted with organophosphate polymer. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1994, vol. 28, pp. 1365–1373.



36. Amornsakchai T., Kubota H. Photoinitiated grafting of methylmethacrylate on highly oriented polyethylene: Effect of draw ratio on grafting. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, vol. 70, pp. 465–470.
37. Geuskens G., Etoc A., Michele P. D. Surface modification of polymers. VII. Photochemical grafting of acrylamide and N-isopropylacrylamide onto polyethylene initiated by anthraquinone-2-sulfonate adsorbed at the surface of the polymer. *Eur. Polym. J.*, 2000, vol. 36, pp. 265–271.
38. Wang T., Kang E. T., Neoh K. G., Tan K. L., Liaw D. J. Surface modification of low-density polyethylene films by UV-induced graft copolymerization and its relevance to photolamination. *Langmuir*, 1998, vol. 14, no. 4, pp. 921–927.
39. Ishihara K., Lee I. Y., Ebihara S., Shindo Y., Nakabayashi N. Photoinduced graft polymerization of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine on polyethylene membrane surface for obtaining blood cell adhesion resistance. *Colloids Surf. B Biointerf.*, 2000, vol. 18, pp. 325–335.
40. Wu J. Z., Kang E. T., Neoh K. G., Wu P.-L., Liaw D. J. Surface modification of low-density polyethylene films by UV-induced graft copolymerization with a fluorescent monomer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, vol. 80, pp. 1526–1534.
41. Yamada K., Taki T., Sato K., Hirata M. Electrotransport of organic electrolytes through 2-(dimethylamino) ethylmethacrylate-grafted polyethylene films and their separation and concentration. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, vol. 89, pp. 2535–2544.
42. Shimada S., Takahashi Y., Sugino Y., Hara S., Yamamoto K. Autonomic healing of a pinhole in polyethylene and photografted polyethylene-g-poly(hexyl methacrylate) films. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2004, vol. 42, pp. 1705–1714.
43. Yang P., Deng J. Y., Yang W. T. Surface photografting polymerization of methyl methacrylate in N,N-dimethylformamide on low density polyethylene film. *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, vol. 205, pp. 1096–1102.
44. Wang L. F., Yu Y. B., Liu L. Y., Yang W. T. Surface photografting polymerization of trimethylolpropane triacrylate onto ПЭНП substrate in tetrahydrofuran/water mixtures. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 106, pp. 621–629.

Поступила в редакцию 06.03.2024; одобрена после рецензирования 18.03.2024; принята к публикации 18.03.2024
The article was submitted 06.03.2024; approved after reviewing 18.03.2024; accepted for publication 18.03.2024