



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 282–291

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 282–291

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-282-291>, EDN: LWCWFF

Обзор

УДК 66.095.26-922.3:678.744.32:691.175.5/.8

## Модификация твердофазной полимерной поверхности путём прививки акриловых мономеров



Т. А. Байбурдов<sup>1,2</sup>, С. Л. Шмаков<sup>1,2</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

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>

**Аннотация.** Прививочная сополимеризация на твёрдую полимерную поверхность является эффективным инструментом модификации последней. Опубликовано большое число работ, которые требуют систематизации. Осуществлён поиск и обзор англоязычной научной литературы, посвящённой прививочной сополимеризации акриловых мономеров на полимерную твердофазную поверхность. Рассматривалась прививка как на пластины и плёнки, так и на волокна и коллоидные частицы. На большом числе работ выявлено, что наиболее популярными субстратами для прививочной сополимеризации являются (кроме полиэтилена) пропилен и полиэтилен-терефталат, также использовались полиуретаны, полифторэтилены, каучуки и др. Прививочная полимеризация в основном происходит на аморфных участках подложки и не разрушает кристаллическую фазу. Возможно привлечение методом контролируемой радикальной полимеризации (ATRP, RAFT). Из акриловых мономеров применялись акриловая и метакриловая кислоты, глицидилакрилат и глицидилметакрилат и другие, а основным методом служила фотополимеризация под УФ-лучами с инициатором – бензофеноном. Из трёх алифатических кетонов (ацетон, метилэтилкетон и метилпропилкетон) лучшим растворителем оказался ацетон. Использовали также софтоинициаторы (наблюдали синергетический эффект), коронный разряд, гамма-излучение (<sup>60</sup>Co), обработку озоном и плазмой, среду сверхкритического CO<sub>2</sub>. Степень прививки регулировали путём изменения времени замачивания в мономере, давления, концентрации мономера и инициатора в жидкой фазе, температуры реакции и времени самой реакции. Предложена также новая технология прививочной полимеризации с фотопаттерном. Затронуты задачи прививочной полимеризации в плане модификации поверхности полимерных материалов (гидрофилизация поверхности, улучшение окрашиваемости и смачиваемости, усиление адгезии к тем или иным поверхностям, биосовместимости), указываются возможные сферы их применения.

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

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

**Для цитирования:** Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Модификация твердофазной полимерной поверхности путём прививки акриловых мономеров // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 282–291. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-282-291>, EDN: LWCWFF

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

Review

### Modification of solid-phase polymeric surface by means of grafting of acrylic monomers

Т. А. Байбурдов<sup>1,2</sup>, С. Л. Шмаков<sup>1,2</sup> ✉

<sup>1</sup>ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhyby Sq., Saratov 410059, Russia

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

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

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

**Abstract.** Graft copolymerization onto a solid polymer surface is an effective tool for its modification. A large number of works have been published and require systematization. A search and review of English-language scientific literature devoted to the graft copolymerization of acrylic monomers onto a polymeric solid-phase surface have been carried out. Grafting onto plates and films, as well as fibers and colloidal particles,



is considered. It has been revealed that the most popular substrates for graft copolymerization are, besides polyethylene, propylene and polyethylene terephthalate; polyurethanes, polyfluoroethylenes, rubbers, etc. Graft polymerization mainly proceeds on amorphous areas of the substrate and does not destroy the crystalline phase. It is possible to use the methods of controlled radical polymerization (ATRP, RAFT). Of the acrylic monomers, acrylic and methacrylic acids, glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate, and others have been used, while the main method has been UV photopolymerization with an initiator–benzophenone. Of the three aliphatic ketones (acetone, methyl ethyl ketone and methyl propyl ketone), acetone has been the best solvent. Cophotoinitiators have been also used (a synergistic effect was observed), corona discharge, gamma radiation ( $^{60}\text{Co}$ ), ozone and plasma treatment, and a supercritical  $\text{CO}_2$  medium. The degree of grafting has been controlled by changing the soaking time in the monomer, pressure, concentration of monomer and initiator in the liquid phase, reaction temperature and reaction time. A new technology of graft polymerization with photopatterning has also been proposed. Problems of graft polymerization in terms of surface modification of polymer materials (hydrophilization of the surface, improving paintability and wettability, enhancing adhesion to certain surfaces, biocompatibility) are touched upon, and possible areas of their application are outlined.

**Keywords:** graft copolymerization, acrylic monomers, surface modification, UV photopolymerization, films, plates, fibers

**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. Modification of solid-phase polymeric surface by means of grafting of acrylic monomers. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 282–291 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-282-291>, EDN: LWCWFF

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

Настоящая статья является продолжением обзора [1], в котором рассматривалась прививочная полимеризация акриловых мономеров на полиэтиленовую поверхность. Здесь в рассмотрение включаются поверхности других полимеров, на которые прививаются акриловые мономеры.

### Прививка на полипропилен

Мономерами для прививки на полипропилен (ПП) явились акриловая кислота (АК), акриламид (АА), метилкрилат (МА), 2-гидроксиэтил метакрилат (ГЭМА), диэтиленгликоль метакрилат (ДЭГМА) и триэтиленгликоль метакрилат (ТЭГМА). Обычно используют фотополимеризацию под действием УФ-излучения, кроме бензофенона (БФ) как фотоинициатора использовали коронный разряд, гамма-излучение, обработку озоном, среду сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Целями служили гидрофилизация поверхности, улучшение окрашиваемости, усиление адгезии к чему-либо, биосовместимости.

Авторы [2] переводили гидрофобную поверхность ориентированной полипропиленовой плёнки (ОПП) в гидрофильную методом фотопрививки акриламида. Плёнку помещали в дезоксигенированный раствор ацетона, содержащий АА и БФ (или другие сенсibilizаторы) и облучали УФ. Через несколько минут происходила поверхностная фотопрививка, инициированная отрывом атома водорода от поверхности полимера триплетным возбуждённым состоянием сенсibilizатора. Краевой контактный угол необработанной плёнки ОПП с водой ( $101^\circ$ ) после фотопрививки уменьшился до  $\sim 40^\circ$ .

В статье [3] разработан метод фотохимически индуцированной прививкой сополимеризации АА на поверхность полипропиленовой плёнки в атмосфере азота. Плёнку предварительно замачивали в кетоновом растворе БФ и АА, и кратковременно (7–10 с) облучали УФ-светом. Из трёх алифатических кетонов (ацетон, метилэтилкетон и метилпропилкетон) лучшим растворителем оказался ацетон. Угол смачивания водой уменьшился с  $90^\circ$  до  $30^\circ$ , адсорбция красителя увеличилась, а адгезия к эпоксидной смоле Araldite увеличилась в 3–4 раза по сравнению с непривитой плёнкой.

В статье [4] для прививки смеси АК и АА к поверхности ПП использовали УФ-облучение в жидкой фазе в присутствии БФ (фотосенсибилизатор) и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (регулятор рН). Были подобраны оптимальные условия реакции: концентрация мономера 25%, время реакции 30 мин, концентрация БФ 1%. За счёт прививки гидрофильных мономеров поверхностное натяжение образцов увеличилось до 40 дин/см.

Китайские авторы [5] (статья на китайском языке) формировали активные центры на плёнке ориентированного ПП с помощью коронного разряда, затем прививали АА. Степень прививки достигала 2 мас.% при 10 мин коронного разряда и времени реакции сополимеризации 1 ч в 20% водном растворе АА при  $70^\circ\text{C}$ .

Действие озона на изотактический ПП приводило к окислению поверхности и образованию пероксидов и гидропероксидов [6]. Молекулярная масса ПП резко снижалась уже после 5-минутного озонирования. На озонированные образцы прививали ГЭМА, и



привитой сополимер представлял собой непрерывную матрицу, последовательно связанную с кристаллами ПП и усиленную ими.

Авторы [7] прививали ГЭМА, ДЭГМА и ТЭГМА на ПП подложку посредством озониндуцированной привитой полимеризации. Поверхности, привитые полиГЭМА, показали сильный гистерезис краевого угла на весах Вильгельми (больше, чем для ДЭГМА и ТЭГМА), который подавляли введением поперечных связей между привитыми цепочками с использованием этиленгликоль диметакрилата в качестве сомономера. Поперечные химические связи уменьшают подвижность привитых цепочек на молекулярном уровне. Уменьшение гистерезиса в ряду мономеров может быть результатом увеличения длины боковой цепочки привитого полимера – увеличенная длина боковой цепочки может затруднить способность к переориентации. Боковые гидроксильные группы способны образовывать водородные связи, которые могут снижать подвижность.

В работах [8] и [9] на плёнку из изотактического полипропилена (иПП) прививали АК и МА соответственно с использованием сверхкритического (СК)  $\text{CO}_2$  в качестве растворителя для АК и инициатора и набухающего агента для матрицы иПП. Плёнку пропитывали мономером и инициатором (перекись бензоила, ПБ) в СК  $\text{CO}_2$  при 308 К с последующей термической полимеризацией АК внутри набухшей плёнки. Степень прививки регулировали путём изменения времени замачивания, давления, концентрации мономера и инициатора в жидкой фазе, температуры реакции и времени. Прививочная полимеризация в основном происходила на аморфных участках подложки и не разрушала кристаллическую фазу иПП.

Авторы [10] утверждают, что мембранные поверхности, модифицированные ГЭМА, перспективны с точки зрения гидрофильности, биосовместимости и функциональности. Ими впервые исследована УФ-индуцированная привитая полимеризация ГЭМА на полипропиленовую микропористую мембрану (ППММ) с использованием хлорида железа ( $\text{FeCl}_3$ ) и БФ в качестве софотонициаторов (обычный фотонициатор БФ не может инициировать привитую полимеризацию). Включение  $\text{FeCl}_3$  в реакционную систему заметно усилило прививку, что можно объяснить «синергетическим эффектом» между  $\text{Fe}^{3+}$  и БФ. Максимальная степень прививки для метода замачивания, когда мономер, фотонициаторы и мембраны вместе добавлялись в смесь ацетон/вода, была в 2,5 раза выше, чем для

метода адсорбции. Степень прививки ГЭМА на поверхность мембраны можно модулировать в широком диапазоне за счёт изменения времени УФ-облучения, концентрации мономера и соотношения БФ/ $\text{FeCl}_3$ .

Метод радиационно-индуцированной привитой полимеризации составляет особенность статьи [11]. Авторы проводили модификацию плёнок ПП N-изопропилакриламидом (N-иПАА), предварительно облучая гамма-излучением от источника  $^{60}\text{Co}$  дозами от 10 до 200 кГр при различной концентрации мономера, температуре, времени реакции и мощности дозы. Получен выход от 10 до 1250%, выявлены оптимальные условия прививки: температура 50°C, концентрация мономера 3 моль/л, мощность дозы 3,4 кГр/ч и доза облучения 100 кГр. Измерения набухания и краевого угла смачивания подтверждают наличие низкой критической температуры растворения (НКТР) при  $32,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$  при любом проценте прививки, что близко к гидрогелям N-иПАА, но с лучшими механическими свойствами.

Авторы [12] предлагают новую методологию контролируемой прививки для гидрофилизации и функционализации поверхности мембран. Методика сочетает в себе реакцию присоединения инициаторов радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) под действием УФ-излучения с последующей ATRP, управляемой видимым светом, на поверхность микропористой полипропиленовой мембраны (МППМ). На поверхность мембраны прививали ряд гидрофильных и полярных метакрилатных полимеров, включая метилметакрилат (ММА), ГЭМА, глицидилметакрилат (ГМА) и полиэтиленгликоль-метакрилат (ПЭГМА) с помощью иридиевого фотоокислительно-восстановительного катализатора и облучения люминесцентными лампами. За счёт оптимизации времени облучения, концентрации мономера и катализатора может быть достигнут высокий выход прививки (0,5–1,4 г/см<sup>2</sup>). Неактивные концы цепочек привитого полимера могут быть реактивированы для получения «щёток» из диблок-сополимера.

### Прививка на полиэтилентерефталат

На плёнки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) прививали различные мономеры: 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (АМПС), АК, МАА и др. Широко использовали плазмообработку.

В работе [13] упор делался на дзета-потенциалы привитых поверхностей. Плёнки ПЭТФ, привитые анионными полимерами – АМПС и АК, име-



ли более высокие отрицательные  $\zeta$ -потенциалы, чем непривитой ПЭТФ, тогда как катионные полимеры – N,N-диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА) и N,N-диметиламинопропил-акриламид (ДМАПАА) давали положительные  $\zeta$ -потенциалы, обусловленные аминогруппами на привитых цепочках. Плёнка с привитым неионогенным полимером (ПАА) имела почти нулевой  $\zeta$ -потенциал. Даже ионные мономеры, как анионные, так и катионные, которые предположительно менее доступны для гидрофобной плёнки ПЭТФ, могут эффективно прививаться к поверхностной области без ухудшения объёмных свойств.

В статье [14] прививали цепи полиметакриловой кислоты (ПМАК) на поверхность плёнки из ПЭТФ методом полимеризации, индуцированной световым облучением. Введение карбоксильных групп на поверхность ПЭТФ очень эффективно для повышения смачиваемости и адгезии, иммобилизации белков, координированного связывания с Cu и Ag для антибактериальной активности и т.д.

Особый случай представляет статья [15], в которой на плёнку ПЭТФ и поверхность нетканого материала из ПП прививались не мономеры, а термочувствительные гели. Проводили предварительную обработку аргоновой плазмой с последующей фотоиндуцированной поверхностной привитой полимеризацией N-иПАА. В качестве добавок использовали пероксодисульфат аммония (ПСА, инициатор), N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин (промотор) и N,N-метилен-бис-акриламид (МБА, сшивающий агент). Привитые гели имели более низкую критическую температуру растворения – примерно 32°C, что показывает, что термочувствительные свойства объёмного гидрогеля поли-N-иПАА сохранились.

Авторы [16] фотопрививали АК на поверхность плёнок ПЭТФ, предварительно обработанных аргоновой плазмой. Затем с цепочками привитой АК связывали 1-O-(6'-аминогексил)-D-галактопиранозид с помощью водорастворимого карбодимида и N-гидроксисульфосукцинимиды с получением галактозилированной поверхности. Иммобилизация галактозного лиганда на поверхности приводила к образованию специфичной для гепатоцитов поверхности с высокой поверхностной концентрацией гибких галактозных лигандов. Плёнки галактозилированного ПЭТФ использовали в качестве субстрата для культивирования гепатоцитов. Количество галактозных лигандов, иммобилизованных на поверхности

ПЭТФ, увеличивалось с концентрацией привитого полимера АК. Шероховатость поверхности плёнки после прививки увеличилась, но при последующей иммобилизации галактозных лигандов существенно не изменилась.

### Прививка на полиуретан

Иванченко и соавт. [17] фотопрививали полиметокси-ПЭГ-метакрилатные цепочки с 4, 9 и 24 звеньями этиленгликоля на полиуретановые плёнки. Использовали мономер метоксиполиэтиленгликоль-метакрилат и L-цистеин как агент переноса цепи. Чрезвычайно высокие выходы прививки неэффективны для предотвращения адсорбции белка из крови, тогда как очень низкие выходы прививки недостаточны для уменьшения взаимодействия с белками и тромбоцитами.

В работе [18] на поверхность мембраны из полиэфируретана (ПЭУ) прививали ДМАЭМА с дальнейшей кватернизацией. Привитая полимеризация сочетала фотоокисление в растворе перекиси водорода и прививку под УФ-облучением. Затем привитую мембрану полностью кватернизовали иодметаном. Содержание гидропероксидных групп зависело от времени фотоокисления и достигало максимума примерно через 8 ч; степень прививки увеличивалась с содержанием гидропероксидных групп, временем облучения и концентрацией мономера. Процент водопоглощения немного увеличивался со степенью прививки и быстро рос после кватернизирования, гидрофильность заметно улучшилась. Привитая мембрана с очень низкой степенью прививки может способствовать адгезии и росту клеток.

Цитосовместимый полиуретан (ПУ) был целью работ тех же авторов [19] и [20]. Его получали путём фотопрививки 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и ДМАЭМА на поверхность мембраны. Комбинировали фотоокисление и УФ-облучение: полиуретановую мембрану фотоокисляли для введения на поверхность гидропероксидных групп, затем погружали в раствор мономера и облучали УФ-светом. На привитую поверхность с минимальной морфологией высевали эндотелиальные клетки пупочной вены человека. Эффективность поверхности при прикреплении и росте клеток коррелировала с содержанием кислорода и, главным образом, содержанием карбонила (ГЭА) и кислорода и азота (ДМАЭМА) на поверхности. Клетки распространялись более широко и росли быстрее на поверхности с более высоким содержанием



кислорода как элемента. Модификация поверхности этим методом применима для эффективной эндотелизации сосудистых трансплантатов.

В работе [21] фотопрививали АА на пористые каркасы из ПУ методом предварительной адсорбции мономера. Измерение водопоглощения показало улучшение гидрофильности полиуретановых каркасов после прививки. Улучшилась смачиваемость как сплошной плёнки, так и пористой полиуретановой мембраны. Более высокая степень пористости и большая площадь пор приводят к увеличению степени прививки. ПУ-каркасы, модифицированные гидрофильным ПАА, показали лучшую цитосовместимость с культурой эндотелиальных клеток человека *in vitro*, чем контрольный матрикс. Как прикрепление, так и пролиферация клеток определялись средним диаметром пор и пористостью.

Пароплазменная обработка является особенностью статьи [22]. Авторы прививали АК на полиуретановые мембраны. Обработка плазмой с парами АК повышала концентрации карбонильных и сложноэфирных групп на поверхности ПУ по сравнению с обработкой кислородной плазмой, что обуславливало гораздо более высокую селективность (рост на 80% при мощности 5 Вт) при отделении метанола от метил-*трет*-бутилового эфира при первапорации. Селективность достигала максимума (10-кратный рост) при мощности 100 Вт и времени плазмообработки 1 мин. Причиной высокой эффективности является функционализация мембраны тонким поверхностным слоем с высоким содержанием групп СО.

#### **Прививка на политетрафторэтилен и поливинилиденфторид**

Oehr et al. [23] прививали АК и ГМА на поверхность политетрафторэтилена (ПТФЭ) и поливинилиденфторида (ПВДФ) и изучали влияние газов, используемых для активации поверхности полимера. Прививку проводили в газовой фазе сразу после плазменной реакции. В случае галогенированных полимеров активация водородом оказалась успешной, поскольку атомы водорода образовывали с галогенами стабильные летучие молекулы, которые легко откачивались из зоны реакции, оставляя поверхность с множеством свободнорадикальных участков для прививки. Для ПТФЭ на обработанной поверхности раздела было 9% карбоксильных атомов углерода.

В работе [24] для улучшения адгезии осаждённой меди к поверхности плёнки из ПТФЭ

проводились аргоновая плазмообработка, привитая сополимеризация и силанизация поверхности плёнки из ПТФЭ. Поверхность сначала обрабатывали аргоновой плазмой, после чего проводили привитую сополимеризацию под действием УФ-излучения с ГЭА (ГЭА-*прив*-ПТФЭ) или *N*-гидроксиметилметакриламидом (ГММАА) (ГММАА-*прив*-ПТФЭ). Плёнку ПТФЭ с гидроксильной поверхностью затем силанизировали *N*-[3-(триметоксисилил)пропил]диэтилентриамином. Адгезионная прочность отслаивания меди, осаждённой на поверхности привитого сополимера и силанизованного ПТФЭ, может достигать ~7 Н/см, что более чем в 6 раз выше, чем без силанизации.

В другом варианте те же авторы [25] прививали поверхность плёнки ПТФЭ силансодержащим виниловым мономером – 3-(триметоксисилил)пропилметакрилатом.

#### **Прививка на каучуки**

На стирол-бутадиеновый каучук (СБК) проводили фотопрививку ГМА авторы [26]. В качестве инициатора использовали БФ. Степень прививки мономера увеличивалась с концентрацией мономера и выходила на плато при 8,3 моль/л. Относительный коэффициент прививки повышался с концентрацией ГМА и временем облучения. Одним из важных факторов, определяющих эффективность прививки мономера, является содержание сажи: количество мономера, привитого к СБК, уменьшается с увеличением содержания сажи, что связано со снижением поглощения излучения.

В работе [27] прививали ММА на поверхность натурального каучука (НК) или предварительно вулканизированного серой (НКВС). Каучуковый лист сначала обрабатывали аргоновой плазмой, а затем выдерживали на воздухе. После погружения в смесь 30% перекиси водорода и ММА в этанол+вода (1 : 1) прививка ММА происходила под УФ-облучением в течение 30–120 мин. Наибольшая степень прививки достигалась при использовании 13 мас.% ММА и времени УФ-облучения 60 мин.

В работе [28] на НК прививали ряд акриловых мономеров – бутилакрилат (БА), ММА, *n*-бутилметакрилат (БМА) и циклогексилметакрилат (ЦГМА). Механические свойства вулканизатов на основе привитого НК улучшились. Соплимер НК-*прив*-ПБМА показал улучшение модулей деформации, предела прочности при растяжении и относительного удлинения при



разрыве приблизительно на 100, 280 и 40% соответственно по сравнению с материалом до модификации. Термические свойства НК значительно улучшились благодаря наличию функциональных групп в молекулярной цепи, которые усиливают межмолекулярное притяжение молекул привитого НК.

### Прививка на другие подложки

Опубликован способ поверхностной прививки поликарбоната [29] для минимизации трибоэлектрического заряда, включающий: (1) формирование слоёв, содержащих фотоинициатор, (2) приведение в контакт этих слоёв с радикально-полимеризуемыми мономерами, (3) облучение лучом высокой энергии. Смесь БФ, ПММА и гексафункционального метакрилата фосфазена наносили на поликарбонатную подложку и высушивали до плёнки, на которую наносили смесь ММА и ПДМАК и облучали УФ-светом для получения гидрофильного покрытия.

В работе [30] на плёнку пористого поликарбоната фотопрививали АК и исследовали чувствительность привитых плёнок к рН. Выход прививки увеличивался со временем облучения и концентрацией АК. Привитые плёнки показали высокую чувствительность к рН – пороговое значение составляло около 5, когда модельным препаратом являлся метиленовый синий.

Проводили модификацию поверхности замещённых полиацетиленов, таких как поли-о-(триметилсилил)фенилацетилен и поли-1-хлор-2-фенилацетилен, посредством УФ-индуцированной привитой полимеризации с АК, АА, стиролсульфонат натрия NaСС и амфотерным N,N-диметил-метакрилоилоксиэтиламмоний-пропансульфонатом (ДМАПС) для получения гидрофильных поверхностей [31]. Плотность прививки в каждом случае увеличивалась для плёнок, предварительно обработанных аргоновой плазмой. УФ-индуцированная привитая полимеризация во всех случаях сопровождалась фотодеградацией поверхности подложки, а также небольшой гомополимеризацией в объёме.

В работе [32] проводили гетерогенную модификацию поверхности полиакрилонитрильных (ПАН) ультрафильтрационных мембран путём иницируемой УФ-облучением привитой полимеризации АК из газовой фазы на образцы, покрытые БФ. Выход привитого и общего полимера увеличивается с концентрацией БФ и временем облучения. Прививочная

модификация полимера локализована в верхней части мембраны толщиной 5 мкм, снижает проницаемость мембран и увеличивает удержание декстрана при ультрафильтрации.

Авторы [33] модифицировали полисульфоновые мембраны акриловой кислотой с использованием иницируемой плазмой привитой полимеризации (как в растворе, так и в паровой фазе) и плазменной полимеризации. Применяли три метода: 1) прививку в растворе – обработанную плазмой полимерную мембрану выдерживали на воздухе в течение 5 мин и погружали в деаэрированный водный раствор мономера; 2) прививку в паровой фазе – после завершения плазмообработки полимера подачу аргона отключали и в камеру вводили пары мономера; 3) плазменную полимеризацию – полимерную мембрану помещали в плазменный реактор, реактор откачивали и вводили аргон и пары мономера. Плазменная полимеризация АК давала слой материала, очень похожего на чистую ПАК. Этот слой, однако, был рыхлым и легко удалялся с мембраны, оставляя лишь небольшое количество АК, постоянно привитой к поверхности. Наиболее перспективной с точки зрения фильтрационных свойств оказалась полисульфоновая мембрана с плазменно-иницированной прививкой АК в паровой фазе мономера.

В статье [34] сообщается о прививке МА на инициаторы, иммобилизованные на волокнах целлюлозы методом ATRP, опосредованной Me<sub>6</sub>TREN и CuBr. Полученная бумага с привитым полимером была исключительно гидрофобной, краевой угол 133°. Это был первый случай использования органического субстрата для прививки поверхности методами контролируемой радикальной полимеризации.

Новая технология прививки с фотопаттерном служила целью статьи [35]. Синтезировали метакрилоилэтилендиоксикарбонил-бензил N,N-диэтилдитиокарбамат (ГЭМА-Е-Іп) для фотоиндуцированной прививки и модификации поверхности. Эта молекула действует как метакриловый мономер и фотоинициатор (фотоинициатор–переносчик–терминатор). Метакрилатные функциональные группы позволяют химически связать мономер-инициатор с полимерной основой, а сильное поглощение около 340 нм облегчает иницирование УФ-излучением с длиной волны 365 нм. В присутствии мономерного инициатора ММА полимеризовался под воздействием УФ-излучения с  $\lambda$  365 нм. Повышение концентрации мономер-инициатора увеличивало скорость привитой полимеризации.



В работе [36] мембрану из поликапролактона (ПКЛ) модифицировали привитой сополимеризацией МАК, иницированной УФ-излучением с фотоокислением. Затем на поверхности ПКЛ-прив-ПМАК ковалентно иммобилизовали биосовместимый желатин с использованием конденсирующего агента – гидрохлорида 1-этил-3-(3-диметиламинопропил) карбодиимида (ЭДАК). Прививку карбоксильных групп на поверхность ПКЛ подтверждали спектроскопией поглощения: для взаимодействия с карбоксильными группами использовали родамин 6G (поглощение при 512 нм).

С целью гидрофильной модификации мембран из пористого полиэфирсульфона (ПЭС) авторы [37] осуществляли их обработку аргоновой плазмой с последующей привитой сополимеризацией АА в паровой фазе. Обе поверхности модифицированных мембран оказывались высокогидрофильными. Структуру поверхности и пор мембран ПЭС исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), не обнаруживая никаких повреждений поверхности и лишь незначительное изменение структуры пор.

Авторы [38] прививали АА на листы из полиметилметакрилата (ПММА) при пониженном давлении в парах акриламида и БФ, без растворителя. Прививку иницировали УФ-облучением без предварительной обработки ПММА пропиткой или сорбцией. Оказалось, что ПММА можно привить к поверхности в не содержащей растворителя паровой фазе АА и БФ в мягких условиях с использованием низкоэнергетического УФ-источника. Возможно самоиницирование АА в отсутствие БФ, но выход в присутствии последнего выше.

Авторы [39] исследовали фотопрививочную полимеризацию ПАА на плёнки поли-3-гидроксибутират–3-гидроксивалерата (ПГБВ) с использованием БФ в качестве фотоинициатора. ПАА успешно прививался на плёнки ПГБВ при комнатной температуре, несмотря на высокую степень кристалличности и неактивную химическую структуру. Процент и эффективность прививки увеличивались с концентрацией АА и временем облучения. Фотопрививочная полимеризация не ограничивалась поверхностью плёнки, но также происходила внутри неё.

В работе [40] использовали самоиницируемую фотопрививочную полимеризацию для связывания полимеризуемого мономера-инициатора 2-(2-хлорпропаноилокси)этилакрилата (ХПОЭА) с рядом полимерных субстратов. Этот метод

требует только УФ-излучения для соединения инициатора с поверхностями. Поверхностную плотность инициатора варьировали включением мономера-разбавителя или подбором инициатора и параметров облучения. Проводили радикальную мономер-инициаторную полимеризацию с переносом атома. Мономер-инициатор ХПОЭА синтезировали из 2-хлорпропионилхлорида и 2-гидроксиэтилакрилата.

В работе [41] получали псевдоцвиттерийонные тонкие плёнки полиамфолитического поли-2-аминоэтилметакрилата-сульфопропилметакрилата (поли-АЭМА-СПМА) методом самоиницируемой фотополимеризации и фотопрививки (катионный мономер 2-аминоэтилметакрилат АЭМА и анионный мономер сульфопропилметакрилат). Они являются потенциальной альтернативой плёнкам из цвиттерийонного полисульфобеттаинметакрилата (ПСБМА). Тонкие плёнки поли-АЭМА-СПМА получаются просто и недорого без потенциально токсичных веществ, необходимых во многих контролируемых реакциях полимеризации.

#### Прививка на волокна

Привитую полимеризацию на волокна проводят для улучшения таких свойств, как окрашиваемость, гибкость, адсорбционные свойства (при использовании ткани из волокна в фильтрах), огнестойкость, смачиваемость и биологические свойства.

В работе [42] исследован метод фотопрививки АК и АА на волокна ПЭТФ в атмосфере азота с использованием БФ в качестве фотоинициатора. При предварительном замачивании ацетон оказался лучшим растворителем, чем метилэтилкетон (МЭК) и метилпропилкетон (МПК). Удельная масса привитой ПАК составила 0,82 и 1,53 мг/м<sup>2</sup> при времени облучения 10 с и концентрации АК в растворе для предварительного замачивания 0,5 и 2,0 М соответственно. Увеличение концентрации мономера в растворе для предварительного замачивания дает более высокий выход фотопрививки, в то время как увеличение концентрации инициатора оказывало лишь незначительный эффект. Окрашиваемость привитого волокна улучшилась.

Те же авторы [43] проводили фотохимически индуцированную привитую сополимеризацию тех же мономеров на поверхность волокон ПП в атмосфере азота с предварительным замачиванием. ПАК прививалась на поверхность волокна в количестве 1,75–3,58 мг/м<sup>2</sup> при времени



облучения 10 с. Снова ацетон оказался лучше, чем МЭК и МПК. Увеличение концентрации мономера в растворе для предварительного замачивания значительно увеличивает выход прививки. Оптимальные концентрации в растворе для предварительного замачивания: 0,5–0,8 М АА или 1,5–2,0 М АК и 0,2 М БФ.

В статье [44] на полипропиленовые штапельные волокна фотопрививали ГЭМА в присутствии трёх фотоинициаторов (по отдельности): нитрата уранила (НУ), нитрата церия–аммония (НЦА) и этилового эфира бензоина (ЭЭБ). Из них ЭЭБ оказался лучшим, обеспечивая максимально возможную прививку. Прививка, индуцированная УФ-излучением, оказалась столь же эффективной, как и при химическом иницировании. Однако для очень компактного и инертного волокна, такого как полипропиленовое, уровень прививки низок из-за плохой доступности поверхности.

Авторы [45] прививали одновременно АН и МАК на поверхность полипропиленовых волокон, предварительно облучённых электронными пучками (200 кГр) в атмосфере азота. Использовали волокнистую подложку с высокой удельной поверхностью. Далее цианогруппы акрилонитрильных звеньев реагировали с гидроксиламином и превращались в амидоксимные группы  $-C(=NOH)NH_2$ , которые обеспечивали сайт селективного связывания уранилтрикарбоната  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ . После оптимизации условий адсорбционная ёмкость волокон ПП, содержащих амидоксим, достигала 0,2 г урана на кг адсорбента при перфузии морской воды через колонку с таким волокном.

В работе [46] на хлопковую целлюлозу прививали АК с использованием свободнорадикального инициатора ПСК и  $NaH_2PO_4$ . Привитой хлопок обладал значительной гибкостью и поглощением основных красителей. Реакция происходила между гидроксигруппами целлюлозы (из генекена) и гидроксипродуктом диметилэтоксивинилсиланом (ДЭВС) с последующей привитой полимеризацией АК с концевой винилсилановой группой. В другом исследовании [47] осуществили прививку ММА на тиокарбонатную систему целлюлозы с помощью пероксиdifосфата. Акриловый и акрилонитратный мономеры прививали на целлюлозу с использованием инициаторов ПСК и нитрата аммония и наблюдали значительный выход прививки [48].

Таким образом, работы в области прививки акриловых мономеров на твердофазные полимерные поверхности весьма многочисленны и

разнообразны, данное направление выглядит перспективным для получения материалов с заданными свойствами.

#### Список литературы / References

1. 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
2. Tazuke S., Kimura H. Modification of polypropylene film surface by graft polymerization of acrylamide. *Makromol. Chem.*, 1978, vol. 179, pp. 2603–2612.
3. Zhang P. Y., Rånby B. Surface modification by continuous graft copolymerization. II. Photoinitiated graft copolymerization onto polypropylene film surface. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, vol. 43, pp. 621–636.
4. Chun H. J., Cho S. M., Lee Y. M., Lee H. K., Suh T. S. Graft copolymerization of mixtures of acrylic acid and acrylamide onto polypropylene film. *J. Appl Polym Sci.*, 1999, vol. 72, pp. 251–256.
5. Lei J., Li Q., He G., Lin X. Surface graft copolymerization of acrylamide onto BOPP film through corona discharge. *Acta Chim Sin.*, 2000, vol. 58, pp. 598–600.
6. Gatenholm P., Ashida T., Hoffman A.S. Hybrid biomaterials prepared by ozone-induced polymerization. I. Ozonation of microporous polypropylene. *J. Polym Sci.*, 1997, vol. 35, no. 8, pp. 1461–1467.
7. Karlsson J. O., Gatenholm P. Surface mobility of grafted hydrogels. *Macromolecules*, 1999, vol. 32, pp. 7594–7598.
8. Dong Z., Liu Z., Han B., He J., Jiang T., Yang G. Modification of isotactic polypropylene film by grafting of acrylic acid using supercritical  $CO_2$  as a swelling agent. *J. Mater. Chem.*, 2002, vol. 12, pp. 3565–3569.
9. Dong Z., Liu Z., Han B., Pei X., Liu Lili, Yang G. Modification of isotactic polypropylene films by grafting methyl acrylate using supercritical  $CO_2$  as a swelling agent. *J. of Supercritical Fluids*, 2004, vol. 31, pp. 67–74.
10. Hu M.-X., Yang Q., Xu Z.-K. Enhancing the hydrophilicity of polypropylene microporous membranes by the grafting of 2-hydroxyethylmethacrylate via a synergistic effect of photoinitiators. *J. Membr. Sci.*, 2006, vol. 285, pp. 196–205.
11. Bucio E., Arenas E., Burillo G. Radiation grafting of N-isopropylacrylamide onto polypropylene films by preirradiation method. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2006, vol. 447, pp. 203–213.
12. Meng J., Li J., Zhang Y., Ma S. A novel controlled grafting chemistry fully regulated by light for membrane surface hydrophilization and functionalization. *Journal of Membrane Science*, 2014, vol. 455, pp. 405–414.
13. Uchida E., Uyama Y., Ikada Y. Surface graft polymerization of ionic monomers onto PET by UV irradiation without degassing. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, vol. 47, pp. 417–424.



14. Uchida E., Iwata H., Ikada Y. Surface structure of poly(ethylene terephthalate) film grafted with poly(methacrylic acid). *Polymer*, 2000, vol. 41, pp. 3608–3614.
15. Chen K.-S., Tsai J.-C., Chou C.-W., Yang M.-R., Yang J.-M. Effects of additives on the photo-induced grafting polymerization of N-isopropylacrylamide gel onto PET film and PP nonwoven fabric surface. *Mater. Sci. Eng. C.*, 2002, vol. 20, pp. 203–208.
16. Ying L., Yin C., Zhuo R. X., Leong K. W., Mao H. Q., Kang E. T. Immobilization of galactose ligands on acrylic acid graft-copolymerized poly(ethylene terephthalate) film and its application to hepatocyte culture. *Biomacromolecules*, 2003, vol. 4, pp. 157–165.
17. Ivanchenko M. I., Kulik E. A., Ikada Y. Serum protein adsorption and platelet adhesion to polyurethane grafted with methoxypoly(ethylene glycol) methacrylate polymers. In: Brush J. L., Horbett T. A., eds. *Protein at Interfaces II*. ACS Symp Ser., Washington, DC, ACS Press, 1995, pp. 463–477.
18. Guan J. J., Gao C. Y., Shen J. C. Preparation of functional poly(etherurethane) for immobilization of human living cells. I. Surface graft polymerization of poly(etherurethane) with 2-(dimethyl-amino)ethyl methacrylate and quaternization of grafted membrane. *Eur. Polym. J.*, 2000, vol. 36, pp. 2707–2713.
19. Guan J. J., Gao C. Y., Feng L. X., Shen J. C. Surface photo grafting of polyurethane with 2-hydroxyethyl acrylate for promotion of human endothelial cell attachment and growth. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, 2000, vol. 11, pp. 523–536.
20. Guan J. J., Gao C. Y., Feng L. X., Shen J. C. Surface modification of polyurethane for promotion of cell adhesion and growth. I. Surface photo-grafting with N,N-dimethylaminoethyl methacrylate and cytocompatibility of the modified surface. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2001, vol. 12, pp. 447–452.
21. Zhu Y., Gao C., Guan J., Shen J. Promoting the cytocompatibility of polyurethane scaffolds via surface photo-grafting polymerization of acrylamide. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2004, vol. 15, pp. 283–289.
22. Weibel D. E., Vilani C., Habert A. C., Achete C. A. Surface modification of polyurethane membranes using acrylic acid vapour plasma and its effects on the pervaporation processes. *Journal of Membrane Science*, 2007, vol. 293, pp. 124–132.
23. Oehr C., Mueller M., Elkin B., Hegemann D., Vohrer U. Plasma grafting – a method to obtain monofunctional surfaces. *Surf Coat Technol.*, 1999, vols. 116–119, pp. 25–35.
24. Wu S. Y., Kang E. T., Neoh K. G., Tan K. L. Electroless deposition of copper on surface modified poly(tetrafluoroethylene) films from graft copolymerization and silanization. *Langmuir*, 2000, vol. 16, pp. 5192–5198.
25. Wu S. Y., Kang E. T., Neoh K. G., Tan K. L. Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) films by graft copolymerization for adhesion enhancement with electrolessly deposited copper. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2000, vol. 14, pp. 1451–1468.
26. Yu J. J., Ryu S. H. Ultraviolet-initiated photografting of glycidyl methacrylate onto styrene–butadiene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, vol. 73, pp. 1733–1739.
27. Anancharungsuk W., Tanpantree S., Sruanganurak A., Tangboriboonrat P. Surface modification of natural rubber film by UV-induced graft copolymerization with methyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 104, pp. 2270–2276.
28. Promsung R., Nakaramontri Y., KummerloEwe C., Johns J., Vennemann N., Saetung N., Kalkornsurapranee E. Grafting of various acrylic monomers on to natural rubber: Effects of glutaraldehyde curing on mechanical and thermomechanical properties. *Materials Today Communications*, 2021, vol. 27, article no. 102387. 9 p. <https://orcid.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102387>
29. Okuo M., Harada E., Higuchi Y. *Surface grafting treatment by irradiation with active energy ray*. Japanese Patent JP1998-245,763; Aug 31, 1998.
30. Guo K., Yi M. AAC photografted porous polycarbonate films and its controlled release system. *Journal of Controlled Release*, 2001, vol. 71, pp. 221–225.
31. Kang E. T., Neoh K. G., Tan K. L., Liaw D. J. Surface photodegradation and modification of some substituted polyacetylene films. *Polym. Degrad. Stab.*, 1993, vol. 40, pp. 45–52.
32. Ulbricht M., Oechel A., Lehmann C., Tomaschewski G., Hicke H.-G. Gas-phase photoinduced graft polymerization of acrylic acid onto polyacrylonitrile ultrafiltration membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, vol. 55, pp. 1707–1723.
33. Gancarz I., Pozniak G., Bryjak M., Frankiewicz A. Modification of polysulfone membranes. 2. Plasma grafting and plasma polymerization of acrylic acid. *Acta Polym.*, 1999, vol. 50, pp. 317–26.
34. Carlmark A., Malmström E. Atom Transfer Radical Polymerization from Cellulose Fibers at Ambient Temperature. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, no. 6, pp. 900–901.
35. Luo N., Hutchison J. B., Anseth K. S., Bowman C. N. Synthesis of a novel methacrylic monomer iniferter and its application in surface photografting on crosslinked polymer substrate. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 2002, vol. 40, pp. 1885–1891.
36. Zhu Y., Gao C., Shen J. Surface modification of polycaprolactone with poly(methacrylic acid) and gelatin covalent immobilization for promoting its cytocompatibility. *Biomaterials*, 2002, vol. 23, pp. 4889–4895.
37. Wavhal D. S., Fisher E. R. Membrane Surface Modification by Plasma-Induced Polymerization of Acrylamide for Improved Surface Properties and Reduced Protein Fouling. *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 1, pp. 79–85.



38. Wirsén A., Sun H., Albertsson A.C. Solvent-free vapor-phase photografting of acrylamide onto poly(ethylene terephthalate). *Biomacromolecules*, 2005, vol. 6, pp. 2697–2702.
39. Ke Y., Wang Y., Ren L., Lu L., Wu G., Chen X. Photografting polymerization of polyacrylamide on PHBV films (I). *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 104, pp. 4088–4095.
40. Styan K. E., Easton C. D., Weaver L. G., Meagher L. One-reactant photografting of ATRP initiators for surface-initiated polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, 2016. 8 p. <https://orcid.org/10.1002/marc.201600059>
41. Yandi W., Nagy B., Skallberg A., Uvdal K., Zimmermann R., Liedberg B., Ederth T. Polyampholytic Poly(AEMA-co-SPMA) thin films and their potential for antifouling applications. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2021, vol. 3, pp. 5361–5372. <https://orcid.org/10.1021/acscpm.1c00383>
42. Zhang P.Y., Rånby B. Surface Modification by Continuous graft copolymerization. III. Photoinitiated graft copolymerization onto poly (ethylene Terephthalate) Fiber Surface. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, vol. 41, pp. 1459–1467.
43. Zhang P. Y., Rånby B. Surface modification by continuous graft copolymerization. IV. Photoinitiated graft copolymerization onto polypropylene fiber surface. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, vol. 41, pp. 1469–1478.
44. Shukla S. R., Athalye A. R. Ultraviolet radiation-induced graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate onto polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, vol. 51, pp. 1567–1574.
45. Kawai T., Saito K., Sugita K., Kawakami T., Kanno J., Katakai A., Seko N., Sugo T. Preparation of hydrophilic amidoxime fibers by cografing acrylonitrile and methacrylic acid from an optimized monomer composition. *Radiat. Phys. Chem.*, 2000, vol. 59, pp. 405–411.
46. Ghosh P., Das D. Modification of cotton by acrylic acid (AA) in the presence of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  as catalysts under thermal treatment. *Eur. Polym. J.*, 2000, vol. 36, pp. 2505–2511.
47. Zahran M., Mahmoud R. Peroxydiphosphate-metal ion-cellulose thiocarbonate redox system-induced graft copolymerization of vinyl monomers onto cotton fabric. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, vol. 87, pp. 1879–1889.
48. Aliouche D., Sid B., Ait-Amar H. Graft-copolymerization of acrylic monomers onto cellulose. Influence on fibre swelling and absorbency. *European Journal of Control*, 2006, vol. 31, pp. 527–540.

Поступила в редакцию: 23.05.2024; одобрена после рецензирования 06.06.2024; принята к публикации 07.06.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 23.05.2024; approved after reviewing 06.06.2024; accepted for publication 07.06.2024; published 30.09.2024