

**ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ**  
**POLYMER CHEMISTRY**

УДК: 541(64+14):547.391.1

Поступила в редакцию 20.02.2017  
Received 20.02.2017

**А. А. Горбачев, Т. М. Шейпак, А. В. Данильчик, Е. В. Луценко, О. Н. Третинников**

*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

**ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ**

**Аннотация:** Исследована УФ индуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхности пленок полипропилена под действием высокоинтенсивного ( $750 \text{ мВт/см}^2$ ) излучения светодиодов. Время выхода реакции на насыщение составило 30 с, когда при использовании излучения с низкой интенсивностью ( $10\text{--}15 \text{ мВт/см}^2$ ), характерного для традиционных источников УФ-излучения, время выхода на насыщение составляет десятки минут. Методом ИК-спектроскопии НПВО с использованием элементов внутреннего отражения с различной глубиной проникновения зондирующего излучения ZnSe– $45^\circ$  и Ge– $45^\circ$  было показано, что образование привитого полимера происходит в тонком поверхностном слое без существенного проникновения в объем пленки. Измерения краевого угла смачивания для воды на поверхности модифицированных пленок показали, что минимальный угол смачивания ( $21^\circ$ ) достигается при невысоких значениях количества привитого полимера.

**Ключевые слова:** модификация, поверхность, полипропилен, прививка, фотополимеризация

**Для цитирования:** Фотоиндуцированная прививочная полимеризация на поверхности под действием высокоинтенсивного УФ-излучения / А. А. Горбачев [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 3. – С. 85–89.

**A. A. Gorbachev, T. M. Sheipak, A. V. Danilchik, E. V. Lutsenko, O. N. Tretinnikov**

*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

**UV-INDUCED GRAFT POLYMERIZATION ON SURFACE UNDER HIGH-POWER UV IRRADIATION  
AND THE PROPERTIES OF THE SURFACE-GRAFTED POLYMER**

**Abstract:** UV-induced graft polymerization of acrylic acid on the polypropylene film surface under high-power ( $750 \text{ мВт/см}^2$ ) irradiation from UV-LEDs was investigated. The maximum amount of grafted polymer was reached in 30 s, while using low-power irradiation ( $10\text{--}15 \text{ мВт/см}^2$ ) takes tens of minutes for the same amount of product. IR FTIR spectroscopy with different radiation penetration depth reflection elements of ZnSe– $45^\circ$  and Ge– $45^\circ$  showed the grafted polymer to be formed in a thin surface layer without any significant insertion throughout the film. Contact angle for water showed a minimum ( $21^\circ$ ) at 15 s of UV-irradiation time at small amounts of grafted polymer.

**Keywords:** polypropylene, photopolymerization, modification, grafting, surface

**For citation:** Gorbachev A. A., Sheipak T. M., Danilchik A. V., Lutsenko E. V., Tretinnikov O. N. UV-induced graft polymerization on surface under high-power UV irradiation and the properties of the surface-grafted polymer geochemistry. *Vesti Natsyunal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk*. [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series], 2017, no. 3, pp. 85–89 (In Russian).

**Введение.** Фотоиндуцированная прививочная полимеризация на поверхности – простой, неразрушающий, экономичный и экологически чистый способ прививки функциональных полимеров к поверхности полимерных материалов, получения на этой основе селективных мембран, сорбентов, биосовместимых и биоактивных материалов, микрожидкостных и сенсорных устройств [1]. Для получения поверхностно-привитых полимеров этим способом используют УФ-излучение ртутных ламп на длине волны 365 нм. Из-за относительно низкой интенсивности УФ-излучения ( $\sim 1\text{--}10 \text{ мВт/см}^2$ ) длительность полимеризации достигает десятков минут, что ограничивает области ее промышленного применения. Недавно с использованием источника на высокомоощных УФ светодиодах, дающего излучение на длине волны 365 нм с интенсивностью до  $200 \text{ мВт/см}^2$ , нами достигнуто сокращение длительности прививочной полимеризации до 1,5–2 мин [2]. Однако этого недостаточно для полноценной реализации процесса в непрерывном рулонном (roll-to-roll) режиме.

В целях дальнейшего сокращения длительности прививочной фотополимеризации на поверхности нами изготовлен светодиодный источник, дающий излучение на длине волны 365 нм с интенсивностью до 800 мВт/см<sup>2</sup>, изучена кинетика полимеризации, индуцируемой этим излучением и исследованы характеристики образующегося поверхностно-привитого полимера.

**Экспериментальная часть.** Двухосно-ориентированную пленку полипропилена (ПП) толщиной 40 мкм производства ОАО «Могилевский завод искусственного волокна» перед применением очищали экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета. Акриловая кислота (АК) и бензофенон (БФ) с чистотой не менее 99% были получены от Sigma-Aldrich.

Прививочную полимеризацию проводили по методу «тонкого слоя» [3]. Пленку ПП помещали в 5%-ный раствор БФ в ацетоне на 5 мин, сушили 20 мин на воздухе, укладывали на кварцевую пластину, наносили на поверхность пленки каплю 20%-ного водного раствора АК заданного объема и накрывали второй кварцевой пластиной так, чтобы раствор равномерно распределился по поверхности пленки. При этом толщина слоя раствора мономера составляла 7–10 мкм. Полученную кювету фиксировали по краям металлическими зажимами и помещали под источник УФ-излучения. Температуру в зоне реакции поддерживали равной 35–40 °С. После облучения пленку извлекали из кюветы, промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе.

Светодиодным УФ-источником излучения служил излучатель собственного изготовления, состоящий из шестидесяти светодиодов NC4U133A-E (Nichia, Япония), излучающих на длине волны 365 нм. Максимальная рабочая оптическая мощность одного светодиода – 2 Вт. Излучатель дает равномерную засветку на расстоянии от светодиодов 3 см, при этом площадь засветки равна 150 см<sup>2</sup>, максимальная рабочая плотность мощности излучения 800 мВт/см<sup>2</sup>.

ИК-спектры поверхности пленок получали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с помощью приставки Smart ARK (Thermo Spectra-Tech, США) с элементами внутреннего отражения (ЭВО) из кристаллов ZnSe и Ge с углом отражения 45°. Статические углы смачивания для воды на поверхности пленок измеряли проекционным методом.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлены ИК-спектры НПВО, полученные с помощью ЭВО ZnSe–45° и Ge–45° с поверхности исходной пленки ПП и пленок, модифицированных УФ-индуцированной прививочной полимеризацией АК при плотности мощности излучения 750 мВт/см<sup>2</sup> и различных временах УФ-облучения. Спектры нормированы на интенсивность полосы поглощения ПП при 1376 см<sup>-1</sup>. В спектрах модифицированных пленок ПП имеются полосы поглощения при 1710 и 1247 см<sup>-1</sup>, характерные для полиакриловой кислоты (ПАК), что указывает на образование привитого полимера. При увеличении продолжительности облучения интенсивность полос поглощения ПАК по отношению к интенсивности полос ПП возрастает в результате роста количества привитого полимера.

Эффективная глубина проникновения зондирующего излучения в исследуемые пленки для ЭВО ZnSe–45° в 3 раза больше чем для ЭВО Ge–45° (1,2–1,9 и 0,37–0,60 мкм в спектральном диапазоне 1800–1100 см<sup>-1</sup> соответственно) [4]. Из рассматриваемых спектров следует, что при увеличении глубины зондирования путем замены ЭВО Ge–45° на ЭВО ZnSe–45° относительная интенсивность полосы поглощения привитой ПАК при 1710 см<sup>-1</sup> значительно уменьшается. Это показывает, что образование привитого полимера происходит в тонком поверхностном слое без существенного проникновения в объем пленки.

На рис. 2 представлены зависимости количества привитой ПАК, образующейся на пленках ПП при плотности мощности УФ-излучения 750 мВт/см<sup>2</sup>, и краевого угла смачивания для воды на этих пленках от времени облучения. Количество привитого полимера определяли в относительных единицах из ИК-спектров НПВО, зарегистрированных с помощью ЭВО ZnSe–45°, по формуле

$$G = A_{1710}/(A_{1710} + A_{1376}), \quad (1)$$

где  $A_{1710}$  и  $A_{1376}$  – интенсивности полосы ПАК при 1710 см<sup>-1</sup> и полосы ПП при 1376 см<sup>-1</sup> соответственно. Видно, что количество привитого полимера монотонно увеличивается и уже через 30 с достигает значения 0,65, которое при использовании источников УФ-излучения с меньшей плотностью мощности является максимальным (выход реакции на насыщение) и достигается за время от полутора до десятков минут [2].

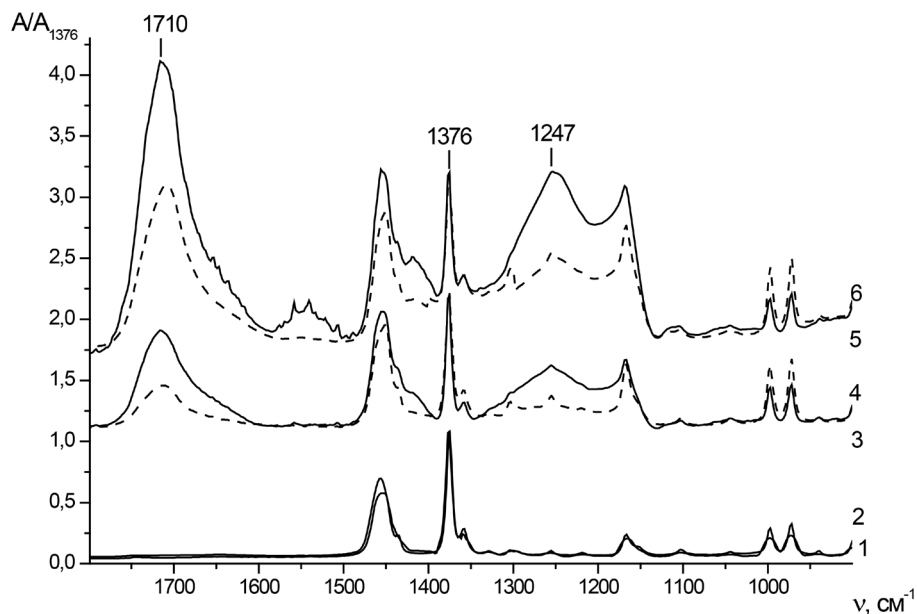


Рис. 1. ИК-спектры НПВО исходных пленок ПП и пленок, модифицированных прививочной фотополимеризацией АК при времени УФ-облучения 10 (3, 4) и 25 с (5, 6), зарегистрированные с помощью ЭВО ZnSe–45° (1, 3, 5) и Ge–45° (2, 4, 6)

Fig. 1. FTIR spectra of original PP films and the films modified with AA by UV-induced graft polymerization at irradiation times of 10 s (3, 4) and 25 s (5, 6) registered with ZnSe–45° (1, 3, 5) and Ge–45° (2, 4, 6) reflection elements

Угол смачивания для исходной (непривитой) пленки ПП составляет 95°. Через 5 с УФ-облучения угол смачивания снижается до ~60°, так как изначально гидрофобная поверхность пленки ПП покрывается гидрофильными цепями поверхностно-привитой ПАК. При увеличении продолжительности реакции до 15 с угол смачивания снижается до 21°. Это объясняется тем, что при увеличении количества привитого полимера в процессе УФ-облучения поверхность пленки становится еще более гидрофильной. Однако при дальнейшем увеличении продолжи-

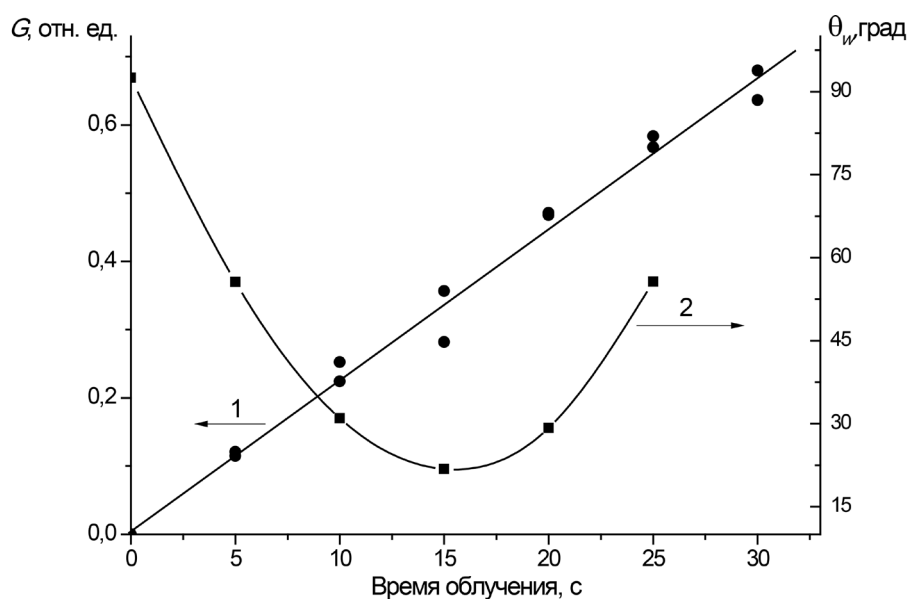


Рис. 2. Зависимости количества привитой ПАК  $G$  (1), образующейся при интенсивности УФ-излучения 750 мВт/см<sup>2</sup>, и краевого угла смачивания для воды  $\theta_w$  (2) от времени облучения

Fig. 2. The amount of grafted PAA  $G$  (1) formed at UV irradiation intensity of 750 mW/cm<sup>2</sup> and contact angle for water  $\theta_w$  (2) versus irradiation time

тельности УФ-облучения смачивание поверхности водой ухудшается ( $\theta_w$  увеличивается), несмотря на то что количество прививки продолжает расти. Ухудшение смачивания может быть вызвано тем, что при высоких плотностях прививки усиливаются когезионные взаимодействия в привитом полимере, приводящие к уменьшению его взаимодействия со смачивающей жидкостью [5], или образуются кластеры привитых цепей, из-за чего поверхность становится химически и морфологически гетерогенной [6].

**Заключение.** С использованием УФ-излучения с плотностью мощности 750 мВт/см<sup>2</sup> осуществлена прививочная фотополимеризация АК на поверхности пленок ПП. Время выхода реакции на насыщение составило 30 с, что в разы меньше, чем при использовании источников с меньшей интенсивностью УФ-излучения. Методом ИК спектроскопии НПВО с использованием элементов внутреннего отражения ZnSe–45° и Ge–45°, дающих различную глубину проникновения зондирующего излучения, установлено, что прививка протекает на поверхности модифицируемой пленки ПП без заметного проникновения в объем. Минимальный угол смачивания для воды на модифицированных пленках составил 21° и был достигнут при времени облучения 15 с, что в 2 раза меньше, чем время выхода реакции на насыщение. При больших временах облучения (большей плотности прививки) смачиваемость поверхности водой ухудшается (угол смачивания растет) из-за усиления когезионных взаимодействий между плотно привитыми цепями.

**Благодарности.** Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект X15M-062).

Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на конференции «Молодежь в науке – 2016», 22–25 ноября 2016 г.

**Acknowledgements.** This work has been performed with a financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant № X15M-062).

This article is based on the materials presented at the conference «Youth in science – 2016», November 22–25<sup>th</sup>, 2016.

### Список использованных источников

1. Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations / J. Deng [et al.] // *Prog. Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 34, № 2. – P. 156–193.
2. Фотоиндуцированная прививочная полимеризация на поверхности с использованием излучения высокоомощных ультрафиолетовых светодиодов / О. Н. Третинников [и др.] // *Высокомолекулярная химия*. – 2016. – Т. 58, № 3. – С. 231–237.
3. Третинников, О. Н. Иницированная бензофеноном прививочная фотополимеризация акриловой кислоты на поверхности полиэтилена из водного раствора мономера без его деаэрации / О. Н. Третинников, В. В. Пилипенко, Л. К. Приходченко // *Высокомолекулярная химия*. – 2012. – Т. 54, № 9. – С. 1458–1465.
4. Харрик, Н. Спектроскопия внутреннего отражения / Н. Харрик. – М.: Мир, 1970. – 335 с.
5. Tretinnikov, O.N. Hydrogen bonding and wettability of surface-grafted organophosphate polymer / O.N. Tretinnikov, Y. Ikada // *Macromolecules*. – 1997. – Vol. 30, № 4. – P. 1086–1090.
6. Hydrophilic and adhesive properties of polyethylene plates grafted with hydrophilic monomers / K. Yamada [et al.] // *Journal of applied polymer science*. – 1992. – Т. 46, №. 6. – С. 1065–1085.

### References

1. Deng J., Wang L., Liu L., Yang W., “Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations”, *Progress in Polymer Science*, 2009, vol. 34, no. 2, pp. 156–193.
2. Tretinnikov O. N., Gorbachev A. A., Lutsenko E. V., Daniil’chik A. V., Shkrabatovskaia L. V., Prikhodchenko L. K., “Photoinduced graft polymerization on a surface using radiation from high-power ultraviolet light-emitting diodes”, *Vysokomolekuliarnye soedineniia. Seriya B* [Polymer Science Series B], 2016, vol. 58, no. 3, pp. 231–237.
3. Tretinnikov O. N., Pilipenko V. V., Prikhodchenko L. K., “The grafted photopolymerization of acrylic acid initiated by benzophenone on the surface of polyethylene from an aqueous solution of a monomer without its deaeration”, *Vysokomolekuliarnye soedineniia. Seriya B* [Polymer Science Series B], 2012, vol. 54, no. 9, pp. 1458–1465.
4. Kharrik N., *Spektroskopiia vnutrennego otrazheniia* [Internal reflection spectroscopy], Mir, Moscow, RU, 1970.
5. Tretinnikov O.N., Ikada Y., “Hydrogen bonding and wettability of surface-grafted organophosphate polymer”, *Macromolecules*, 1997, vol. 30, no. 4, pp. 1086–1090.
6. Yamada K., Tsutaya H., Tatekawa S., Hirata M., “Hydrophilic and adhesive properties of polyethylene plates grafted with hydrophilic monomers”, *Journal of applied polymer science*, 1992, vol. 46, no. 6, pp. 1065–1085.

**Информация об авторах**

*Горбачев Александр Александрович* – мл. науч. сотрудник, Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.gorbachev@ifanbel.bas-net.by.

*Шейпак Татьяна Михайловна* – мл. науч. сотрудник, Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatjana-shejppak@mail.ru.

*Данильчик Александр Викторович* – науч. сотрудник, Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.danilchuk@ifanbel.bas-net.by.

*Луценко Евгений Викторович* – канд. физ.-мат. наук, доцент, ведущий науч. сотрудник, Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by.

*Третинников Олег Николаевич* – д-р физ.-мат. наук, зав. лаб., Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by.

**Information about the authors**

*Alexander A. Gorbachev* – Junior researcher, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.gorbachev@ifanbel.bas-net.by.

*Tatjana M. Sheipak* – Junior researcher, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatjana-shejppak@mail.ru.

*Alexander V. Danylchuk* – Researcher, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.danilchuk@ifanbel.bas-net.by.

*Evgeniy V. Lutsenko* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Senior researcher, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by.

*Oleg N. Tretinnikov* – D. Sc. (Physics and Mathematics), Head of Laboratory, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by.