ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2004, том 46, № 4, с. 734–738

УДК 541(64+15):547.743

ПРИВИВКА ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫЕ ПЛЕНКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2004 г. З. С. Нуркеева*, Аль-Саед Абдел Ааль**, А. И. Купчишин*, В. В. Хуторянский***, Г. А. Мун*, А. Ж. Бексыргаева*

*Казахский национальный университет им. Аль-Фараби
480012 Алматы, ул. Карасай Батыра, 95
**Центральный металлургический исследовательский институт
Хельван 87, Каир, Египет
***University of Strathclyde, Department of Pharmaceutical Sciences
Taylor St. 27, Glasgow, G4 0NR, Scotland, UK

Поступила в редакцию 15.05.2003 г.
Принята в печать 09.12.2003 г.

Исследована прививка винилового эфира моноэтаноламина и N-винилпирролидона на ПЭ-пленки под действием быстрых электронов. Изучены свойства модифицированных пленок, показано, что с увеличением степени прививки возрастает их гидрофильность. Изучена сорбция ионов Cu^{2+} привитыми пленками из растворов с различным pH, установлена преимущественная роль мономерных звеньев винилового эфира моноэтаноламина в этом процессе.

Радиационная прививочная полимеризация функциональных мономеров является одним из важнейших методов модификации поверхности полимеров. Полимерные материалы, полученные таким образом, с успехом используют в качестве разделительных мембран, биоматериалов, селективных сорбентов, катализаторов разного назначения и т.д. [1–5].

Прививку мономеров, как правило, осуществляют под действием γ-излучения либо ускоренных электронов [1, 3]. Ранее нами была осуществлена радиационная прививка винилового эфира моноэтаноламина (**ВЭМЭА**) на ПЭ- и ПП-пленки при помощи γ-излучения [6–9]. Установлено, что ввиду низкой активности ВЭМЭА получение материалов с высокой степенью прививки требует значительных величин поглощенной дозы (54–216 кГр). Эффективность прививки может быть повышена в присутствии добавок воды или гексана, а также при использовании смесей ВЭМЭА с более активными мономерами, такими как виниловый эфир этиленгликоля (**ВЭЭГ**) [8] и N-винилпирролидон (**ВП**) [9]. Полимерные пленки с привитым ВЭМЭА оказались хорошими сорбентами по отношению к ионам тяжелых металлов.

В настоящей работе нами исследована прививка из смесей ВЭМЭА и ВП на полиэтиленовые пленки при помощи ускоренных электронов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВЭМЭА, производства Акционерного общества "Алаш" (Темиртау, Казахстан), сушили в присутствии поташа и очищали двойной перегонкой в атмосфере аргона по методике, описанной в работе [10]. ВП производства "Sigma" (США) очищали путем перегонки под вакуумом.

Пленка ПЭ, предназначенная для упаковки пищевых продуктов, приобретена в Акционерном обществе "Мунай Пластик" (Казахстан) и перед экспериментом очищена обработкой ацетоном. Для проведения облучения ПЭ-пленки с размерами 1 × 3 см помещали в мономерную смесь, продували аргоном и запаивали в двуслойные ПЭ-пакеты. Облучение осуществляли на промышленном электронном ускорителе ЭЛВ-4 (Россия) с энергией 1.3 МэВ при токе 1.0 мА. Облучаемые образцы помещали на конвейер, двигающийся со

E-mail: vitaliy.khutoryanskiy@strath.ac.uk (Хуторянский Виталий Викторович).

скоростью 0.5 м/мин, при этом средняя мощность пучка составляла 2.1 кГр/с.

После прививки пленки промывали дистиллированной водой в течение 1 суток для удаления непрореагировавших мономеров. Полное удаление примесей контролировали гравиметрически и ИК-спектроскопически.

Общую степень прививки G определяли гравиметрически и рассчитывали по формуле

$$G = [(m - m_0)/m_0] \times 100\% \quad (1)$$

(m и m_0 – массы привитой и исходной пленок соответственно).

Степень прививки ВЭМЭА ($G_{ВЭМЭА}$) определяли методом потенциометрического титрования при помощи цифрового иономера ("Jen Way", Великобритания). С этой целью привитые пленки помещали в избыточное количество 0.01 М раствора соляной кислоты, выдерживали в течение 1 суток, а затем непрореагировавшую кислоту оттитровывали 0.01 М раствором гидроксида натрия.

Степень прививки ВП ($G_{ВП}$) определяли по разнице $G_{ВП} = G - G_{ВЭМЭА}$.

Водопоглощение пленок оценивали гравиметрически.

Для определения контактного угла смачивания θ каплю дистиллированной воды наносили на поверхность привитых пленок, и величину θ определяли при помощи микроскопа с угловой шкалой. Каждое значение контактного угла смачивания расчитывали как среднее из 20 измерений.

В экспериментах по сорбции ионов металлов образцы привитых пленок известной массы помещали в 0.01 М растворы хлорида Cu^{2+} на 1 сутки до достижения равновесия. Затем пленки извлекали, промывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом. Сорбцию ионов меди оценивали по увеличению массы образцов, а также путем анализа раствора методом спектрофотометрии на спектрофотометре UV 2401PC ("Shimadzu", Япония) при длине волны 240 см$^{-1}$.

ИК-спектры пленок записывали на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием FTIR-Satellite ("Mattson", США).

Таблица 1. Зависимость общей степени прививки ВЭМЭА : ВП на ПЭ-пленки под действием ускоренных электронов от поглощенной дозы и состава исходной мономерной смеси

Поглощенная доза, кГр	Общая степень прививки (%) при использовании смесей ВЭМЭА : ВП, моль/моль			
	1 : 0	95 : 5	9 : 1	85 : 15
245	2.1	6.5	12.7	13.8
315	2.8	10.1	17.8	22.1
385	3.4	13.8	26.7	28.3
455	4.5	20.0	29.3	38.7
525	5.0	21.2	30.7	42.5

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее различными авторами [11–14] сообщалось, что прививка бинарных смесей мономеров на полимерные поверхности в большинстве случаев сопровождается появлением синергических эффектов, т.е. максимальная степень прививки достигается в смеси мономеров при их определенном соотношении.

В табл. 1 приведены значения общей степени прививки, полученные для ВЭМЭА, а также смесей ВЭМЭА : ВП различного состава при варьировании поглощенной дозы. Как видно, даже при достаточно больших значениях поглощенной дозы не удается получить материалы с высокой степенью прививки при использовании только одного ВЭМЭА (2.1–5.0%). Ранее [6] под действием γ-излучения с мощностью 0.3 Гр/с материалы с такой степенью прививки были получены при поглощенной дозе 162–270 кГр. Следовательно, использование ускоренных электронов с мощностью дозы 25 кГр/с является менее эффективным по сравнению с γ-излучением. Наблюдаемое явление, по-видимому, обусловлено низкой активностью ВЭМЭА в реакциях радикальной полимеризации. Использование излучения с большей мощностью значительно увеличивает скорость инициирования полимеризации, что ведет к понижению ММ прививаемого полимера. При добавлении к ВЭМЭА более активного мономера ВП эффективность прививки существенно возрастает. Например, при поглощенной дозе 525 кГр для смесей, содержащих 5, 10 и 15 мол. % ВП, возможно получение материалов со степенью прививки 21.2, 30.7 и 42.5% соответственно. Однако даже в присутствии ВП прививка мономеров на

Таблица 2. Зависимость степени прививки ВЭМЭА и ВП от состава исходной мономерной смеси

Поглощенная доза, кГр	Исходная мономерная смесь, мол. %		Степень прививки, %		
	ВЭМЭА	ВП	общая	ВЭМЭА	ВП
385	95	5	13.8	4.6	9.4
	90	10	26.7	7.9	18.8
	85	15	28.3	8.5	19.8
525	95	5	21.2	5.9	15.3
	90	10	30.7	9.3	21.4
	85	15	42.5	12.6	29.9

ПЭ-пленку под действием ускоренных электронов с высокой мощностью дозы также менее эффективна по сравнению с γ-излучением.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что с увеличением содержания ВП в исходной мономерной смеси возрастает степень прививки, как ВП, так и ВЭМЭА; это, вероятно, связано с повышением общей скорости полимеризации в этих условиях.

На рис. 1 представлены ИК-спектры исходной ПЭ-пленки, а также модифицированных пленок, полученных путем прививки ВЭМЭА и его смесей с различным содержанием ВП. Для исходного полимера в ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения при 2908, 2860, 1464, 1377, 728 и 723 см$^{-1}$, характерные для валентных и деформационных колебаний групп СН. После прививки ВЭМЭА на полиэтилен появляются новые пики: широкая полоса с максимумом при 3366 см$^{-1}$, обусловленная колебаниями первичных аминогрупп ВЭМЭА, а также полоса при 1097 см$^{-1}$, соответствующая простому эфирному кислороду. Прививка из смесей ВЭМЭА : ВП сопровождается возрастанием интенсивности полос поглощения при 3366 и 1096 см$^{-1}$, что указывает на увеличение количества ВЭМЭА, привитого на пленку. Кроме того, в спектрах появляется новая полоса 1665 см$^{-1}$, характерная для колебаний карбонильных групп ВП.

Известно, что прививка гидрофильных мономеров на гидрофобные поверхности существенно усиливает сродство последних к воде [3]. На рис. 2 представлены зависимости контактного угла смачивания θ и водопоглощения α привитых пленок от содержания ВП в бинарной мономерной смеси. Видно, что с повышением содержания последнего значительно понижается контактный угол смачивания, что свидетельствует о гидрофилизации поверхности пленок. При этом водопоглощение ма-

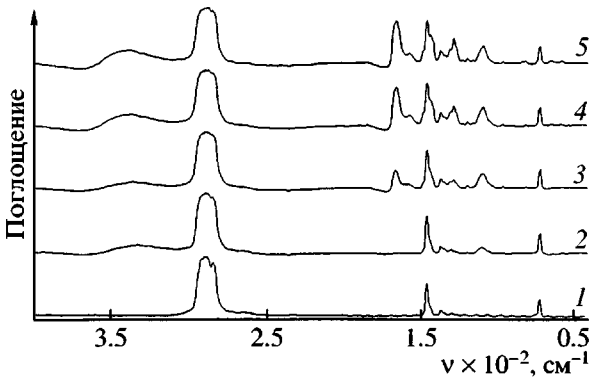

Рис. 1. ИК-спектры исходной пленки ПЭ (*1*), а также пленок, полученных путем прививки под действием электронного луча ВЭМЭА (*2*), смесей ВЭМЭА–ВП состава 95 : 5 (*3*), 90 : 10 (*4*) и 85 : 15 мол. % (*5*). Здесь и на рис. 2 и 3 поглощенная доза 525 кГр.

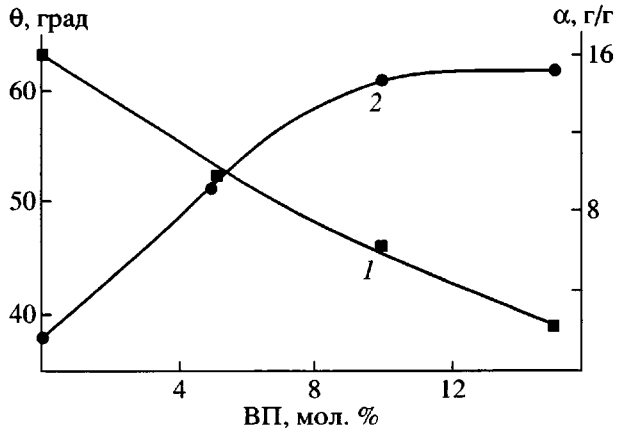

Рис. 2. Зависимость контактного угла смачивания θ (*1*) и водопоглощения α (*2*) привитых пленок от содержания ВП в исходной мономерной смеси.

Таблица 3. Поглощение ионов Cu^{2+} привитыми пленками*

Исходная мономерная смесь, мол. %		Поглощение ионов Cu^{2+} (%) по данным	
ВЭМЭА	ВП	гравиметрии	спектрофотометрии
100	0	0.16	0.13
95	5	1.92	1.88
90	10	5.82	5.76
85	15	13.06	12.98

* Поглощенная доза 525 кГр.

териала возрастает от 1.6 до 15.1 г воды на 1 г сухой пленки.

Сорбционные свойства привитых пленок по отношению к ионам Cu^{2+} в работе были исследованы методами гравиметрии и спектрофотометрии. В табл. 3 приведены данные по сорбции ионов Cu^{2+} пленками с различной степенью прививки ВЭМЭА и ВП. Видно, что с ростом содержания ВП в исходной мономерной смеси увеличивается количество сорбированного металла. Это может быть обусловлено повышением содержания звеньев ВП и ВЭМЭА в привитых пленках, поскольку полимеры на основе указанных мономеров способны образовывать комплексы с ионами Cu^{2+} [15, 16]. Для выяснения природы связывания ионов Cu^{2+} нами исследована зависимость сорбционных свойств пленок в средах с различным pH (рис. 3). Как видно, с ростом pH в пределах 1.0–5.0 увеличивается количество связанных ионов металла, а при дальнейшем повышении pH сорбционная способность понижается, что вызвано осаждением нерастворимого $Cu(OH)_2$. Можно полагать, что изменение pH мало влияет на сорбцию Cu^{2+} мономерными звеньями ВП. По-видимому, наблюдаемое уменьшение сорбционной способности привитых пленок при низких pH обусловлено протонированием аминогрупп ВЭМЭА, что указывает на преимущественную роль последнего в сорбции металла.

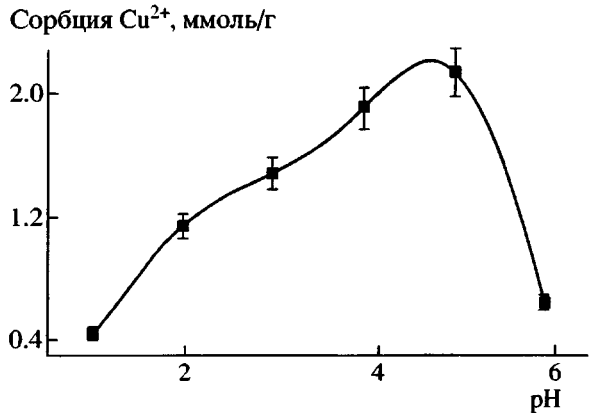

Рис. 3. Зависимость от pH сорбции ионов Cu^{2+} пленками, полученными прививкой смеси ВЭМЭА : ВП (85 : 15 мол. %) на ПЭ.

Таким образом, получены новые функциональные пленки путем прививки винилового эфира моноэтаноламина и винилпирролидона на полиэтилен с помощью ускоренных электронов. Полученные пленки характеризуется значительным водопоглощением и высокой сорбционной способностью по отношению к ионам меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов В.С.* Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988.
2. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987.
3. *Кабанов В.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1107.
4. *Пикаев А.К.* // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 6. С. 403.
5. *Kato K., Uchida E., Kang E.-T., Uyama Y., Ikada Y.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 209.
6. *Nurkeeva Z.S., Al-Sayed Abdel Aal, Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Koblanov S.M.* // Radiat. Phys. Chem. 2002. V. 65. P. 249.
7. *Al-Sayed Abdel Aal, Khutoryanskiy V.V., Nurkeeva Z.S., Mun G.A.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 2692.
8. *Nurkeeva Z.S., Al-Sayed Abdel Aal, Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Beksyrgaeva A.G.* // Radiat. Phys. Chem. 2003. V. 67. P. 717.
9. *Nurkeeva Z.S., Al-Sayed Abdel Aal, Kupchishin A.I., Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Beksyrgaeva A.G.* // Radiat. Phys. Chem. 2003. V. 68. P. 793.
10. *Нуркеева З.С., Шайхутдинов Е.М., Сеитов А.З., Сайкиева С.Х.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 932.

11. *El-Naggar A.M., Zohdy M.H., Sahar S.M., Allam E.A.* // Polym. Int. 2001. V. 50. P. 1082.

12. *El-Salmawi K.M., El-Naggar A.M., Said H.M., Zahran A.H.* // Polym. Int. 1997. V. 42. P. 225.

13. *El-Salmawi K.M., El-Naggar A.M., Attia S.E.* // Polym. Int. 1997. V. 44. P. 181.

14. *Gupta K.C., Khandekar K* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. P. 2631.

15. *Нуркеева З.С., Баймагамбетов К.Б., Сигитов В.Б., Ергожин Е.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 84.

16. *Hu J.-C., Cao Y., Yang P., Deng J.-F., Fan K.-N.* // J. Molec. Catalysis. A. Chem. 2002. V. 185. P. 1.

Grafting of Monoethanolamine Vinyl Ether and N-Vinylpyrrolidone onto Polyethylene Films under the Action of Accelerated Electrons

Z. S. Nurkeeva*, Al'-Sayed Abdel Aal', A. I. Kupchishin*, V. V. Khutoryanskiy***, G. A. Mun*, A. G. Beksyrgaeva***

**Chemical Department, Al'-Farabi Kazakh State University, ul. Karasai Batyra 95, Almaty, 480012 Kazakhstan*

***Central Metallurgical Research Institute, Helwan 87, Cairo, Egypt*

****University of Strathclyde, Department of Pharmaceutical Sciences, Taylor St. 27, Glasgow, G4 0NR, Scotland, UK*

Abstract—Grafting of monoethanolamine vinyl ether and N-vinylpyrrolidone onto PE films under the action of accelerated electrons was studied. Properties of the as-modified films were investigated. It was shown that the hydrophilicity of films increases with a rise in the grafting degree. Sorption of Cu^{2+} ions from solutions by grafted films at various pH values was examined. It was found that monomer units of monoethanolamine vinyl ether play a decisive role in this process.