УДК 678.6/.7; 544.23.057; 544.25.057

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЭТФ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

^{1, 2)} Машенцева А.А., ²⁾ Хасен Т.Г., ³⁾ Краснов В.А., ^{1, 2)} Жумажанова А.Т., ⁴⁾ Касымжанов М.Т.

¹⁾ Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан
²⁾ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
³⁾ Атырауский университет нефти и газа, Атырау, Казахстан
⁴⁾ АО «Парк ядерных технологий», Курчатов, Казахстан

mashentseva.a@gmail.com

Данное исследование рассматривает возможность применения высокоэнергетичных электронов (3,8 МэВ, 46–200 кГр) для радиационно-прививочной модификации трековых мембран (ТМ) на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) функциональным мономером акриловой кислотой (АК). Изучено влияние таких факторов как концентрация мономера, доза облучения и скорость лучевой секции конвейера ускорителя. Исходные и модифицированные образцы трековых мембран были комплексно исследованы современными-физико-химическими методами. В результате проведенных исследований были определены оптимальные условия радиационно-химического модифицирования ПЭТФ ТМ ускоренными электронами, позволяющие получать достаточно высокую степень прививки функционального мономера (акриловая кислота) с сохранением механической прочности полимерного темплата: содержание ингибитора CuSO₄ – не более 1%, концентрация мономера – не более 10%, доза облучения – 100–117 кГр.

Введение

Ралианионная прививочная полимеризация (РПП) представляет собой эффективный и универсальный метод модифицирования материалов различной природы и получения новых композиционных материалов, в том числе с уникальной структурой и свойствами [1]. Метод РПП основан на генерировании активных центров радикальной и ионной природы в различных полимерах под действием ионизирующего излучения с последующей прививочной полимеризацией разнообразных мономеров (акрилаты, винилпиридины, акриламид, NIPAM, N-винилпирролидон и др.) [2]. В процессе функционализации этот метод используется для получения полимерных «подложек», главным образом синтетических волокон и пленок. Высокая универсальность метода позволяет модифицировать полимеры практически любой природы, размера и формы.

Преимуществами РПП являются:

 высокая универсальность метода в том плане, что модифицировать можно полимеры практически любой природы, размера и формы (пленки, волокна, порошки и т.д.);

 возможность модифицирования в ряде случаев на любую заданную глубину путем изменения энергии излучения;

 модифицирование можно проводить в широком диапазоне температур, включая низкие, недоступные в случаях использования вещественных инициаторов.

Сравнительное исследование двух методов РПП было проведено в работе [3]: одновременным облучением в присутствии мономера, и методом пост-эффекта на примере облучения ПЭТФ чашек Петри для выращивания культур клеток на источнике электронов (линейный ускоритель с энергией 7 МэВ, со скоростью набора дозы 21 Гр/импульс), при этом пленка была помещена в растворы NIPAM в бескислородной среде. Было найдено, что прививка, основанная на пост-эффекте, является более эффективной, так как позволяет получать модифицированные мембраны с большей степенью прививки и с меньшим расходом мономера. Прививка стимул-чувствительного полимера, способного изменять свои гидрофильно-гидрофобные свойства в зависимости от температуры, на практике может быть применено в наносенсорике [4, 5], прецизионной микрофильтрации [6], а также в медицине и биотехнологии для выращивания культур клеток [7].

Метод радиационно-химической прививки функциональных мономеров имеет ряд преимуществ по сравнению с методами фото- и термоинициированной прививки: сравнительно легкий контроль скорости инициирования реакции, получение высокочистых полимеров (так как нет необходимости использования инициаторов и других добавок), равномерное распределение радикалов (активных частиц) по всему объему полимера, возможность проведения реакции в широком диапазоне температур [8-10]. В работе [11] было исследовано влияние у-облучения на размеры пор ПЭТФ ТМ; наблюдаемое сужение эффективного диаметра пор после набора дозы 160 кГр сопровождалось увеличением диаметра пор по данным проводимости. Такое несоответствие было объяснено тем, что в ходе ү-облучения образуется гель-слой, способный переносить заряд.

Значительное число работ по РПП функциональных мономеров на полимеры и полимерные мембраны посвящено методам плазменной прививки [12, 13]. Например, авторы [14] исследовали РПП АК и аллиламина на ПЭТФ ТМ в плазме кислорода для увеличения гидрофильности и производительности мембран по воде: в результате обработки в плазме значение краевого угла смачивания значительно снизилось с 76° до 21°. Из представленных в работе электронных микрофотографий видно существенное изменение поровой структуры мембран с увеличением времени РПП: так, после 60 мин прививки поры мембран полностью зарастают. Однако существенным недостатком данной технологии является недолговечность привитого слоя, что значительно усложняет их дальнейшее практическое применение. В работе [13] за счет иммобилизации наночастиц (НЧ) оксида кремния и последующей прививки к НЧ термочувствительного мономера NIPAM, была получена мембрана, контролируемо изменяющая свои гидрофильно-гидрофобные свойства: угол смачивания по воде изменяется от 0° до 130°. *Espinoza* и соавторы [15] разработали эффективный метод анализа и визуализации прививаемых звеньев в каналы мембран с помощью конфокальной микроскопии и флюоресценции. Авторы прививали глицидилметакрилат во внутрь пор ПЭТФ ТМ методом РПП. Флюоресцирующая конфокальная микроскопия позволила количественно охарактеризовать привитый полимер внутри наноканала с высокой точностью.

Очевидно, что метод РПП является хорошо изученным и эффективным методом прививки функциональных мономеров на мембраны, причем в большинстве случаев прививка полимера осуществляется не только на поверхность, но и внутрь каналов ТМ [16, 17], что позволяет их в дальнейшем успешно применять в процессах селективной фильтрации [18] контролируемого высвобождения лекарственных веществ, использовать в качестве молекулярных распознавателей, стереоселективных сит и др.

В данной работе для направленной модификации поверхности ПЭТФ темплатов функциональным мономером АК нами был выбран метод прямого облучения ускоренными электронами. Использование ускоренных электронов в процессе РПП является весьма эффективным способом модифицирования полимерных материалов [19-21]. Представлялось интересным изучение влияния различных факторов на эффективность прививки АК с целью получения модифицированного темплата для синтеза композитных материалов, как это было ранее показано на примере гамма-лучей [22].

Экспериментальная часть

Химические реактивы

АК и толуидиновый синий (TC) были получены из Sigma Aldrich (Германия), а также все остальные используемые химические реактивы и растворители имели чистоту ч.д.а. или х.ч. АК перед применением очищали от ингибитора путем пропускания через колонку, содержащую оксид алюминия. Во всех экспериментах была использована деионизированная вода (18,2 М Ω), полученная с помощью установки Аквилон D - 301.

Получение ПЭТФ трековых мембран

Использовали ПЭТФ пленку торговой марки Hostaphan® RNK-12 производства фирмы «Mitsubishi polyester film» (Германия). Номинальная толщина пленки составляла 12 мкм, плотность материала – 1,4 г/см³. Образцы ПЭТФ пленок облучали ионами ⁸⁴Kr¹⁵⁺ с энергией 1,75 МэВ/нуклон с флюенсом 4×10⁷ ион/см² на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60. После химического травления в 2,2 М NaOH при 85 °C получали мембраны с диаметрами пор 430±10 нм. Размер пор исследуемых мембран определяли манометрическим методом с использованием уравнения Хагена–Пуазейля (1):

$$Q = \frac{8\pi}{6MRT} \sqrt{nr^3 \Delta p / l} , \qquad (1)$$

где Δp – разность давлений на приборе, МПа, М – молекулярная масса газа, дин×см⁻², R – универсальная газовая постоянная, эрг/(моль K), n – плотность пор на 1 см² площади мембраны, 1 – толщина мембраны, см, T – температура, K.

Окисление ПЭТФ ТМ перекисью водорода под воздействием ультрафиолетового (УФ) облучения

Образцы ПЭТФ ТМ окисляли в растворе 0,5 М H_2O_2 при pH=3 (HCl) в течение 240 мин под УФ-облучением (190 Вт при 254 нм), после чего промывали деионизированной водой два раза, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 5 ч [23].

Количественная оценка концентрации концевых карбоксильных групп

Образец ПЭТФ ТМ размером 1 см² помещали в 10 мл щелочного раствора (NaOH, pH=10) красителя толуидинового синего TC концентрацией 5·10⁻⁴ М и непрерывно встряхивали на шейкере в течение 3 ч, обеспечивая таким образом наиболее полную сорбцию красителя на поверхность мембраны. По окончанию встряхивания образец промывали в растворе NaOH (pH=10) и дважды в деионизированной воде, и высушивали на фильтровальной бумаге на воздухе. Десорбцию окрашенных образцов проводили в 5 мл 50% раствора уксусной кислоты в течение 10 мин при интенсивном встряхивании на шейкере. Оптическую плотность полученного окрашенного раствора определяли при длине волны 633 нм, концентрацию концевых карбоксильных групп определяли по калибровочному графику.

Прививочная полимеризация АК ускоренными электронами

Первоначально поверхность предварительно окисленных ПЭТФ ТМ очищали ацетоном в ультразвуковой бане, после чего они были помещены в раствор мономера АК различной концентрации. Для предотвращения процесса гомополимеризации, в реакционную смесь был добавлен CuSO₄ в количестве 1%. Содержание мономера варьировали в диапазоне 5–20% вес. Далее реакционная смесь была продута аргоном для удаления растворенного кислорода. Облучение образцов проводили на линейном ускорителе электронов ИЛУ-10 (г. Курчатов) в атмосфере воздуха. После облучения образцы выдерживали в воде 24 ч при 60 °C и высушивали до постоянного веса.

Диапазон набора доз варьировали от 46–200 кГр, значение энергии электронов составляло 3,8 МэВ, средний ток электронного пучка составлял 6,84 мА. Доза облучения варьировалась путем изменения количества прогонов держателя образцов под электронным пучком с постоянной скоростью и контролировалась электронными дозиметрами B3WinDose (Gex, США). Погрешность измерения дозы не превышала 10% во всех проведенных экспериментах. Так как максимально измеряемая данным типом дозиметров доза составляет 150 кГр, то для расчета доз в экспериментах в диапазоне свыше 150 кГр нами был построен калибровочный график (рисунок 1).



Рисунок 1. Калибровочная кривая показаний дозиметров B3WinDose при облучении электронами

Результаты и обсуждение

Результаты изменения степени прививки АК после облучения потоком ускоренных электронов представлены на рисунке 2а, б. Степень прививки определяли гравиметрически по уравнению (2)

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% , \qquad (2)$$

где, m_0 и m – массы ПЭТФ ТМ до и после прививки.

Уменьшение значений степени прививки для систем с концентрацией АК 15–20% после облучения электронами с дозой выше 128 кГр (рисунок 2б) вероятнее всего обусловлено преобладанием процесса гомополимеризации АК в растворе.

Подтверждением этому также является уменьшение концентрации концевых карбоксильных -COOH групп, определенных по методу TC (рисунок 3) [24]. С увеличением концентрации мономера АК происходит увеличение степени прививки, обусловленное большей доступностью мономера в непосредственной близости к подложке – TM.



Рисунок 2. График зависимости степени прививки АК к ПЭТФ ТМ от дозы облучения

Как видно из представленных на рисунке 3 данных, на эффективность прививки существенно влияет как концентрация мономера, так и концентрация ингибитора образования гомополимера в реакционной среде. Также было изучено влияние такого параметра как скорость лучевой секции конвейера ускорителя, результаты представлены на рисунках 4а, б. При скорости 1,4 м/с за один проход секции конвейера доза облучения составляла порядка 46–50 кГр, а при скорости 7,0 м/с за один «пробег» секции конвейера под электронным пучком доза облучения образца не превышала 4,8–5,0 кГр. Так при скорости конвейера ускорителя 7,0 м/с минимальная доза 46,2 кГр была набрана лишь после 10 прокатов образца под пучком.

Представленные на рисунке 4 данные указывают, что степень прививки АК на поверхность ПЭТФ темплатов значительно повышается при многократном прохождении образцов под пучком ускоренных электронов на высокой скорости конвейера (порядка 70– 80%) нежели при однократном «прогоне» с невысокой скоростью.



Рисунок 3. Изменение концентрации концевых карбоксильных групп (а) и степени прививки (б) от концентрации ингибитора полимеризации при облучении ускоренными электронами

Анализ модифицированных образцов с использованием красителя ТС показал, что концентрация -СООН-групп существенно повышается после облучения до 185 кГр (рисунок 4а) и лишь для серий образцов с содержанием мономера АК в растворе 15– 20% после 128 кГр наблюдается снижение концент-



рации -COOH по причине преобладания процесса гомополимеризации АК в растворе.

Одним из важных параметров оценки эффективности модификации TM является уменьшение размера пор. Изменение диаметра пор в ходе РПП было оценено с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ). Измерения проводили с двух различных мест образца по 5 пор в каждом случае (рисунок 56).



Рисунок 4. График зависимости степени прививки АК к ПЭТФ ТМ (а) и концентрации концевых -COOH групп (б) в зависимости от концентрации мономера АК при различной скорости лучевой секции конвейера ускорителя ИЛУ-10 (доза облучения – 100 кГр)



Рисунок 5. График зависимости концентрации карбоксильных групп (а) и диаметра пор мембраны (б) от поглощенной дозы при РПП



Рисунок 6. Электронные микрофотографии поверхности ПЭТФ ТМ после прививки АК при различных дозах (содержание АК – 10%, CuSO4 – 1%)

На полученных микрофотографиях модифицированных ТМ наблюдается существенное изменение морфологии поверхности на микроуровне и сужение пор (рисунок 6). Ровная поверхность исходного образца с увеличением дозы приобретает волнообразную структуру.

Прочность является одним из основных технологических требований, предъявляемых к полимерной мембране. Нами изучен показатель прочности на разрыв для образцов исходной и модифицированной при различных дозах ПЭТФ ТМ. Механическую прочность на разрыв определяли на стендовой установке, пропуская через образец воздух под давлением 10–110 МПа. Необходимо отметить, что при дозе 185 кГр наблюдается охрупчивание ПЭТФ ТМ на 30–35% по сравнению с исходными образцами, что в дальнейшем затрудняет их практическое применение (рисунок 7).



Рисунок 7. Изменение прочности на разрыв модифицированных ПЭТФ ТМ в зависимости от дозы облучения (содержание АК – 15%, CuSO4 – 1%)

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Nasef M.M., Güven O. Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions // Prog Polym Sci 2012. Vol. 37. № 12. P. 1597–1656.
- 2. Huang Z., Zhang L., Cheng Z., Zhu X. Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Acrylonitrile under Irradiation of Blue LED Light // Polymers (Basel) 2016. Vol. 9. № 12. P. 4.
- Chumakov M.K., Shahamat L., Weaver A., LeBlanc J., Chaychian M., Silverman J., Benjamin Richter K., et al. Electron beam induced grafting of N-isopropylacrylamide to a poly(ethylene-terephthalate) membrane for rapid cell sheet detachment // Radiat Phys Chem – 2011. – Vol. 80. – № 2. - P. 182–189.
- Zdorovets M.V., Yeszhanov A.B., Korolkov I.V., Güven O., Dosmagambetova S.S., Shlimas D.I., Zhatkanbayeva Z.K., et al. Liquid low-level radioactive wastes treatment by using hydrophobized track-etched membranes // Prog Nucl Energy – 2020. – Vol. 118. – P. 103–128.
- Liu Z., Wang W., Xie R., Ju X.-J., Chu L.-Y. Stimuli-responsive smart gating membranes // Chem Soc Rev 2016. Vol. 45. P. 460–475.
- Chu L., Xie R., Ju X. Stimuli-responsive Membranes: Smart Tools for Controllable Mass-transfer and Separation Processes // Chinese J Chem Eng – 2011. – Vol. 19. – № 6. – P. 891–903.
- 7. Wandera D., Wickramasinghe S.R., Husson S.M. Stimuli-responsive membranes // J Memb Sci 2010. Vol. 357. P. 6-35.

Таким образом, в рамках проведенных исследований определены оптимальные условия радиационнохимического модифицирования ПЭТФ ТМ под воздействием ускоренных электронов, позволяющие получать достаточно высокую степень прививки функционального мономера (АК) с сохранением механической прочности полимерного темплата: содержание ингибитора CuSO₄ – не более 1%, концентрация мономера – не более 10%, доза облучения – 100–117 кГр.

Работа выполнена в рамках проекта AP05130797, финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан.

- 8. Chapiro A. Radiation induced grafting // Radiat Phys Chem 1977. Vol. 9. P. 55–67.
- Nasef M.M., Gürsel S.A., Karabelli D., Güven O. Radiation-grafted materials for energy conversion and energy storage applications // Prog Polym Sci – 2016. – Vol. 63. – P. 1–41.
- 10. Saito K., Sugo T. High-performance polymeric materials for separation and reaction, prepared by radiation-induced graft polymerization 2001. P. 671–704.
- Hiroki A., Asano M., Yamaki T., Yoshida M. Effect of γ-irradiation on latent tracks of polyethylene terephthalate (PET) film // Chem Phys Lett – 2005. – Vol. 406. – P. 188–191.
- 12. Qiu J. China's funding system and research innovation // Natl Sci Rev 2014. Vol. 1. P. 161-163.
- Meng T., Xie R., Chen Y.-C., Cheng C.-J., Li P.-F., Ju X.-J., Chu L.-Y. A thermo-responsive affinity membrane with nanostructured pores and grafted poly(N-isopropylacrylamide) surface layer for hydrophobic adsorption // J Memb Sci – 2010. – Vol. 349. – P. 258–267.
- 14. Toufik M., Mas A., Shkinev V., Nechaev A., Elharfi A., Schué F. Improvement of performances of PET track membranes by plasma treatment // Eur Polym J 2002. Vol. 38. № 2. P. 203–209.
- 15. Soto Espinoza S.L., Arbeitman C.R., Clochard M.C., Grasselli M. Functionalization of nanochannels by radio-induced grafting polymerization on PET track-etched membranes // Radiat Phys Chem 2014. Vol. 94. P. 72–75.
- 16. Korolkov I. V., Gorin Y.G., Yeszhanov A.B., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M. V. Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization // Mater Chem Phys 2018. Vol. 205. P. 55–63.
- 17. Wu Z., Xuewu G., Juan L., Fang W., Wenfang S., Haiyan X., Jian L. Radiation induced grafting of acrylic acid onto polycarbonate membranes // Desalination 1987. Vol. 62. P. 107–115.
- 18. Korolkov I. V., Mashentseva A.A., Güven O., Gorin Y.G., Zdorovets M. V. Protein fouling of modified microporous PET tracketched membranes // Radiat Phys Chem – Elsevier Ltd, 2018. – Vol. 151. – № 4. – P. 141–148.
- Sun H., Wirsén A., Albertsson A.-C. Electron Beam-Induced Graft Polymerization of Acrylic Acid and Immobilization of Arginine–Glycine–Aspartic Acid-Containing Peptide onto Nanopatterned Polycaprolactone // Biomacromolecules – 2004. – Vol. 5. – № 6. – P. 2275–2280.
- 20. Grasselli M., Betz N. Electron-beam induced RAFT-graft polymerization of poly(acrylic acid) onto PVDF // Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms 2005. Vol. 236. P. 201–207.
- Kamarudin S., Mohammad M., Mohammed N. Radiation Induced Grafting of Acrylic Acid on to Polyaniline Nanofiber // Solid State Phenom - 2018. – Vol. 280. – P. 294–300.
- 22. Korolkov I. V., Güven O., Mashentseva A.A., Atıcı A.B., Gorin Y.G., Zdorovets M. V., Taltenov A.A. Radiation induced deposition of copper nanoparticles inside the nanochannels of poly(acrylic acid)-grafted poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes // Radiat Phys Chem 2017. Vol. 130. P. 480–487.
- 23. Mashentseva A.A. Effect of the Oxidative Modification and Activation of Templates Based on Poly (ethylene terephthalate) Track-Etched Membranes on the Electroless Deposition of Copper and the Catalytic Properties of Composite Membranes2019. – Vol. 59. – № 12. – P. 1337–1344.
- Korolkov I.V., Borgekov D.B., Mashentseva A.A., Güven O., Atlcl A.B., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V. The effect of oxidation pretreatment of polymer template on the formation and catalytic activity of Au/PET membrane composites // Chem Pap - 2017. – Vol. 71. – P. 2353–2358.

ЖЕТКІЗІЛГЕН ЭЛЕКТРОНДЫ ҚОЛДАНУ ЖӨНІНДЕГІ ФУНКЦИОНАЛДЫҚ МОНОМЕРЛЕРДІҢ ЖОЛДАУ МЕМБРАНДАРЫН МІНДЕТТЕУ

^{1, 2)} А.А. Машенцева, ²⁾ Т.Ғ. Хасен, ³⁾ В.А. Краснов, ⁴⁾ М.Т. Касымжанов

¹⁾ Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

²⁾ Л.Н. Гумилева атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

³⁾ Атырау мұнай және газ университеті, Атырау, Қазақстан

⁴⁾ «Ядролық технологиялар паркі» АҚ, Курчатов, Қазақстан

Бұл зерттеу жұмыста функционалды мономерлі акрил қышқылымен (АҚ) полиэтилен терефталаты (ПЭТФ) негізінде трек мембраналарын (ТМ) радиациялық модификациялау үшін жоғары энергияны (3,8 МэВ, 46–200 кГр) қолдану мүмкіндігі қарастырылады. Мономердің концентрациясы, сәулелену дозасы және үдеткіш конвейердің жылдамдығы сияқты факторлардың әсері зерттелді.

Тректі мембраналардың бастапқы және модификацияланған үлгілері заманауи физика-химиялық әдістермен жан-жақты зерттелді. Жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде жеделдетілген электрондармен ПЭТФ ТМ-нің радиациялық-химиялық модификациясының оңтайлы шарттары анықталды, бұл полимер шаблонының механикалық беріктігін сақтай отырып, жеткілікті дәрежеде егілген, функционалды мономерді (АҚ) алуға мүмкіндік береді: CuSO₄ ингибиторының құрамы 1% -дан аспайды, мономердің концентрациясы 10%-дан аспайды, сәулелену дозасы – 100–117 кГр.

ION BEAM INDUCED MODIFICATION OF THE PET ION-TRACK MEMBRANES SURFACE WITH FUNCTIONAL MONOMERS

^{1,2)} A.A. Mashentseva, ²⁾ T.G. Khassen, ³⁾ V.A. Krasnov, ⁴⁾ M.T. Kassymzhanov

¹⁾ Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan
²⁾ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan
³⁾ Atyrau University of Oil and Gas, Atyrau, Kazakhstan
⁴⁾ JSC "Park of Nuclear Technologies", Kurchatov, Kazakstan

This study considers the possibility of using high-energy electrons (3.8 MeV, dose range of 46–200 kGy) for radiationinduced grafting of the polyethylene terephthalate ion-track membranes (PET ITMs) with the functional monomer of acrylic acid (AA). The effect of such factors as monomer concentration, dose, and average speed of the beam section of the accelerator conveyor was studied. The pristine and grafted samples of ion-track membranes were comprehensively studied by advanced physicochemical techniques. As a result of the studies, the optimal conditions for the radiationinduced grafting of PET ITMs with accelerated electrons were determined. A sufficiently high degree of grafting of AA while maintaining the mechanical strength of the polymer template were achieved for next conditions: the content of CuSO₄ inhibitor is not more than 1%, the acrylic acid monomer concentration is not more than 10%, radiation dose in the range of 100-117 kGy.