

**Fungsionalisasi Polietilen Film dengan Sifat Peka pH Melalui Grafting
Asam Akrilat Yang Diinduksi Oleh Sinar Ultraviolet
(Functionalization of Polyethylene Films With pH-Responsive Acrylic Acid
Using Grafting Technique Induced by UV-Ray)**

Irwan Ginting Suka dan Wasinton Simanjuntak
Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung

ABSTRACT

This research was carried out to study photografting of acrylic acid onto linear low-density polyethylene (LLDPE) film, induced by UV ray at 60°C, as a function of monomer concentration and irradiation time. This research was conducted since it has been known that hydrogels formed by polyacrylic acid exhibit shrinking and swelling behaviors according to the change in pH of the aqueous medium. Therefore, the acrylic acid-grafted LLDPE film is expected to exhibit a pH-responsive function, in which it swells in alkaline media (pH = 8) and shrinks in acidic media (pH = 4). Xanthone was used as a photoinitiator, which was coated on the film earlier. The samples were characterized using attenuated total reflection infrared spectroscopy and a scanning electron microscope analysis. The pH-responsive experiments revealed that the samples exhibited the pH-responsive characters, as expected, in which they shrank and swelled in acidic and alkaline media, respectively. The pH-responsive character was higher for the samples prepared in the system containing monomer at higher concentration. The different extents of the pH-responsive character of the resulting grafted PE films were discussed in terms of location of grafted chains in the film substrate.

Keywords: photografting, polyethylene film, functional polymer, acrylic acid, pH-responsive characters, graft copolymers.

PENDAHULUAN

Fungsionalisasi polimer adalah pemasukan suatu gugus fungsi tertentu pada suatu polimer yang berperan sebagai pembawa sifat baru pada polimer tersebut. Metode fungsionalisasi polimer yang paling umum digunakan adalah teknik grafting (penempelan/pencangkakan) dengan bantuan inisiator, yakni reaksi polimerisasi suatu monomer melalui pembentukan percabangan pada polimer yang akan digrafting. Kelebihan metode ini adalah polimer dapat difungsionalisasi sesuai dengan sifat yang diinginkan (sifat yang ada pada polimer penggrafting/penempel) tanpa mempengaruhi struktur dasar polimer induk (Liquin *et al.*, 2000). Teknik ini telah dimanfaatkan pada fungsionalisasi polimer alam dan polimer sintesis seperti selulosa (Borbély, 2005), kitosan (Sun *et al.*, 2003) dan poliolefin (Qu *et al.*, 2001) (polimer organik) dan polimer anorganik seperti silika (Nguyen *et al.*, 2002) dan zircoa (Tsubokawa *et al.*, 1994).

Reaksi polimerisasi grafting yang diinisiasi oleh induksi sinar UV ($\lambda > 300$ nm) pada suatu inisiator (fotoinisiator), diketahui merupakan suatu metode yang efektif untuk fungsionalisasi berbagai polimer material. Metode ini telah dimanfaatkan antara lain untuk mengubah komposisi dan hidrofilitas permukaan polimer (Bergbreiter *et al.*, 1999),

meningkatkan adhesi antara logam dengan film oksida logam (Kang *et al.*, 1999), amobilisasi enzim pada polimer (Loos *et al.*, 1997; Kenawy *et al.*, 2005), memasukkan gugus peroksida (Ranganathan *et al.*, 1999), memberikan sifat kepekaan polimer terhadap perubahan suhu (Irwan, 2006; Nakajima *et al.*, 2000), memberikan sifat kepekaan polimer terhadap perubahan pH (Irwan, 2005), sifat katalis (Kubota, 1992), adsorben zat warna (Chansook and Kiatkamjornwong, 2003), dan sifat penukar ion (Maziad *et al.*, 2002).

Artikel ini menguraikan prosedur reaksi polimerisasi grafting asam akrilat (AA) pada film PE dengan memanfaatkan xanthone sebagai fotoinisiator yang diinduksi oleh sinar UV. Hidrogel dari poli asam akrilat diketahui menunjukkan sifat peka pH yakni hidrogel ini akan mengkerut dan mengembang sesuai dengan perubahan pH larutan lingkungannya. (Park and Hoffman, 1992; Shin *et al.*, 1998). Dengan menggrafting asam akrilat pada film PE diharapkan film PE tersebut akan memiliki sifat peka pH terhadap perubahan pH lingkungannya yakni mengkerut dalam larutan asam (pH = 4) dan mengembang dalam larutan basa (pH = 8). Diuraikan juga metoda untuk mengevaluasi gugus fungsi yang tergrafting pada film PE dengan menggunakan

ATR-IR (*Attenuated Total Reflection Infrared*) dan SEM (*Scanning Electron Microscopy*), serta karakteristik dari film PE terhadap perubahan pH lingkungannya yang ditentukan dari perubahan dimensi film PE tergrafting AA ketika dicelupkan dalam larutan asam maupun basa.

METODE

Bahan

Polietylen (PE) film yang digunakan adalah PE komersial kerapatan rendah (LLDPE) dengan ketebalan 30 μm dan ukuran 3 x 10 cm. PE film tersebut direfluks dengan aseton selama 24 jam pada suhu 60°C lalu dikeringkan. PE film dicelupkan dalam larutan fotoinisiator, terdiri dari xanthone (XT) yang dilarutkan bersama-sama dengan polivinil asetat (BM = 100) dalam aseton. Setelah dicelup lebih kurang sepuluh detik, film lalu diangkat dari larutan dan dikeringkan untuk menghasilkan PE film yang telah dilapisi dengan fotoinisiator.

Film PE yang telah dilapisi dengan fotoinisiator tersebut lalu dimasukkan dalam tabung polimerisasi bersama-sama dengan pelarut air dan monomer asam akrilat. Tabung

polimerisasi divakumkan dan dialiri gas nitrogen lalu ditutup dengan rapat. Tabung polimerisasi lalu disinari dengan lampu ultra violet (UV) dengan panjang gelombang > 300 nm (*high-pressure mercury lamp* (400 W) pada suhu 60°C dengan menggunakan *Riko Rotary Photochemical Reactor (RH400-10W, Riko Kagaku Sangyo Co., Ltd, Chiba, Japan)*). Pyrex glass yang digunakan sebagai tabung polimerisasi dalam penelitian ini, meneruskan cahaya pada $\lambda > 290$ nm. Absorpsi fotoinisiator xanthone terhadap sinar ultraviolet adalah maksimum pada 250–350 nm, sehingga fotoinisiator dapat mengabsorpsi cahaya dengan efisien dalam sistem polimerisasi yang digunakan.

Setelah reaksi graft polimerisasi di atas, film PE lalu diambil dari tabung polimerisasi kemudian direfluks dengan air selama 24 jam pada suhu 80°C kemudian dilanjutkan dengan aseton pada 60°C selama 2 jam, lalu dikeringkan. Persen grafting ditentukan berdasarkan persamaan (1), yakni perbandingan selisih berat PE film setelah (W_g) dan sebelum digrafting (W_o) dengan berat awal PE film sebelum digrafting (W_o) :

$$\text{Persen grafting (\%)} = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

Polietylen dengan berbagai konsentrasi poliAA (persen grafting), diperoleh dengan memvariasikan waktu polimerisasi grafting.

Pengukuran ATR-IR

Permukaan PE film yang telah digrafting dengan AA diperiksa dengan suatu *automatic infrared microscope (AIM-800, FTIR-8700) from Shimadzu Co., Ltd. (Kyoto, Japan)*. Jumlah rantai grafting AA pada permukaan PE film dinyatakan dalam bentuk perbandingan pita serapan gugus karbonil (*stretching*) dari asam akrilat pada 1710 cm^{-1} terhadap gugus metilen (*scissoring*) pada 1460 cm^{-1} .

Pengukuran SEM

Gugus karboksil pada rantai graft AA diubah menjadi garam kalium dengan mencelupkan polietylen film yang telah digrafting dengan AA ke dalam larutan 1 persen berat KOH pada 25°C selama 24 jam, lalu dicuci dengan air sampai tidak ada KOH terkandung dalam

larutan hasil cucian. Profil distribusi atom kalium dalam sayatan melintang (*cross-section*) PE film yang telah digrafting dengan AA diukur dengan SEM (*JSM-5600LV, JED-2200, JEOL Co., Ltd. Tokyo, Japan*).

Pengukuran Sudut Kontak

Pengukuran sudut kontak dari PE film yang telah digrafting dengan AA dilakukan dengan suatu alat sudut kontak meter (*type CA-P, Kyowa Kaimenkagaku Co.*).

Pengukuran Perubahan Dimensi

Kemampuan film PE tergrafting asam akrilat mengikuti perubahan pH lingkungannya ditentukan berdasarkan perubahan dimensinya dalam larutan asam maupun basa. Polietylen film tergrafting AA dengan luas permukaan, S_o mm^2 (panjang x lebar), dicelupkan ke dalam larutan buffer pH = 4 atau pH = 8 pada suhu 25°C selama 24 jam. Larutan bufer dengan pH 4 dan 8, dibuat dengan mencampurkan

sejumlah asam sitrat ke dalam larutan natrium pospat berbasis dua dengan perbandingan yang sesuai. Setelah perendaman, PE film diangkat dari larutan, sisa air pada permukaan film dikeringkan dengan kertas saring, luas

permukaan PE film tersebut diukur kembali (S_1). Perubahan dimensi PE film baik setelah dicelup pada pH = 4 maupun pH = 8 diukur dengan rumus berikut :

$$\text{Perubahan dimensi (\%)} = \frac{S_1 - S_0}{S_0} \times 100 \tag{2}$$

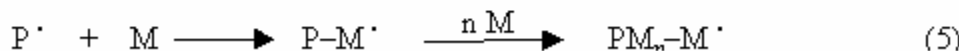
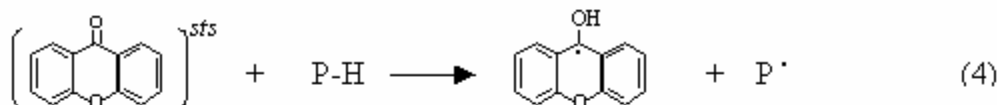
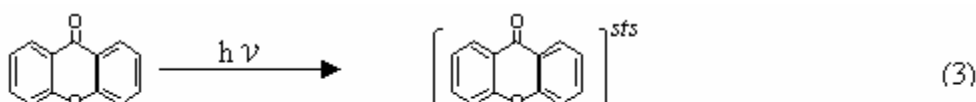
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sifat Fotografting

Asam akrilat ($C_3H_4O_2$) dipilih sebagai monomer hidrofilik yang akan digrafting untuk fungsionalisasi film polietilen karena turunan akrilat ini diketahui mudah berpolimerisasi, mudah ditemukan/tersedia di pasaran dan dengan harga yang murah (He and Gu, 2003). Gambar 1 memperlihatkan hasil fotografting asam akrilat pada film polietilen (PE) pada 60°C selama 60 menit. Jumlah AA yang berpolimerisasi melalui pembentukan percabangan pada film PE (persen rafting), semakin besar dengan meningkatnya konsentrasi inisiator xanthone (XT) yang digunakan. Besarnya peningkatan persen grafting ini, lebih ditunjukkan oleh sistem

dengan konsentrasi AA yang besar yakni 0,98 M.

Proses grafting yang terjadi adalah berdasarkan kemampuan inisiator XT yang tereksitasi menjadi *stable triple state* akibat menyerap sinar UV untuk mengabstraksi atom hidrogen dari substrat PE menghasilkan makroradikal pada permukaan film PE. Dengan adanya monomer AA, pada makroradikal PE tersebut akan terbentuk suatu rantai percabangan baru (rantai grafting) dari AA yang bertumbuh membentuk polimer AA menghasilkan film PE tergrafting poliAA, seperti dilukiskan pada persamaan (3) hingga persamaan (5) di bawah ini dengan masing-masing PH dan P' adalah film PE dan makroradikal PE dan M adalah AA ((Kubota and Hata, 1991)) .



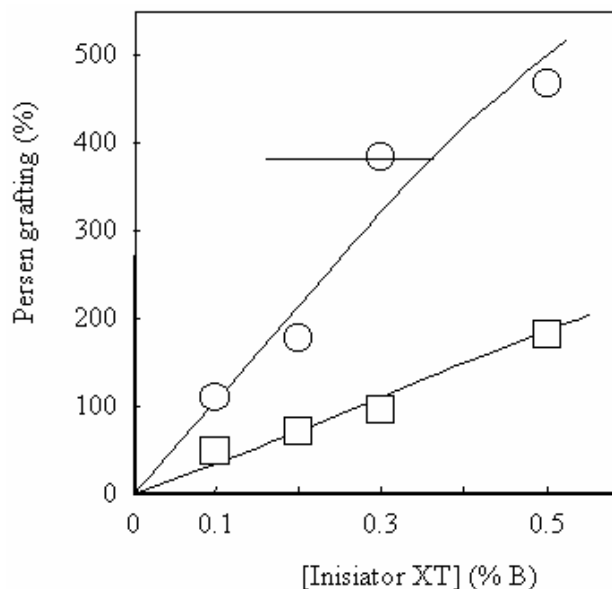
Dengan semakin besar konsentrasi XT yang digunakan, semakin banyak situs aktif (makroradikal) yang terbentuk pada permukaan film PE untuk menginisiasi polimerisasi grafting AA. Diduga, reaksi polimerisasi grafting AA pada film PE lebih dominan dibandingkan dengan reaksi polimerisasi antar AA itu sendiri yang menghasilkan homopolimer. Dengan semakin meningkatnya jumlah monomer yang digunakan, meningkatkan pula kesempatan makroradikal yang terbentuk pada film PE dan radikal dari AA yang telah tergrafting ke film PE untuk berinteraksi dengan monomer sehingga meningkatkan persen grafting.

Hal ini sangat berbeda bila dibandingkan dengan reaksi polimerisasi grafting asam metakrilat (AM) pada film PE yang juga diinisiasi oleh XT. Pada penelitian sebelumnya (Irwan *et al.*, 2002; Yu and Ryu, 1999), persen grafting AM meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi inisiator XT dan memberikan nilai maksimum pada konsentrasi tertentu XT. Pada konsentrasi XT yang lebih tinggi, diduga terjadi dominasi pembentukan homopolimer dari asam metakrilat yang mengakibatkan penurunan drastis dari persen grafting. Dapat disimpulkan bahwa polimerisasi grafting monomer pada suatu

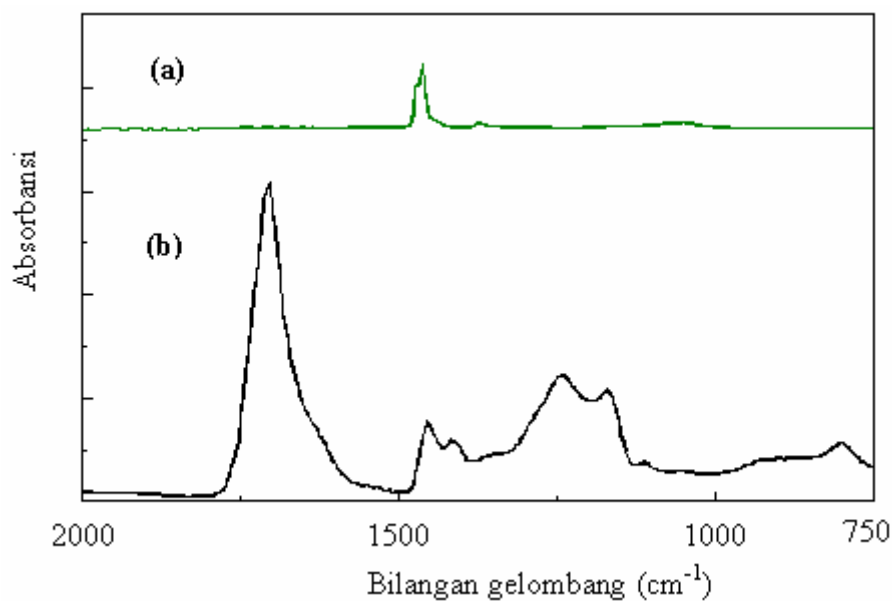
polimer bergantung pada sifat (*nature*) monomer tersebut dalam sistem polimerisasi yang digunakan. Beberapa penelitian lain juga menunjukkan bahwa meskipun dalam sistem dan kondisi polimerisasi yang sama akan menghasilkan sifat (*behavior*) grafting yang berlainan pada penggunaan monomer yang berbeda (Chansook and Kiatkamjornwong, 2003; Yu and Ryu, 1999; Wang and Brown, 2004).

Karakterisasi Dengan Spektroskopi Inframerah

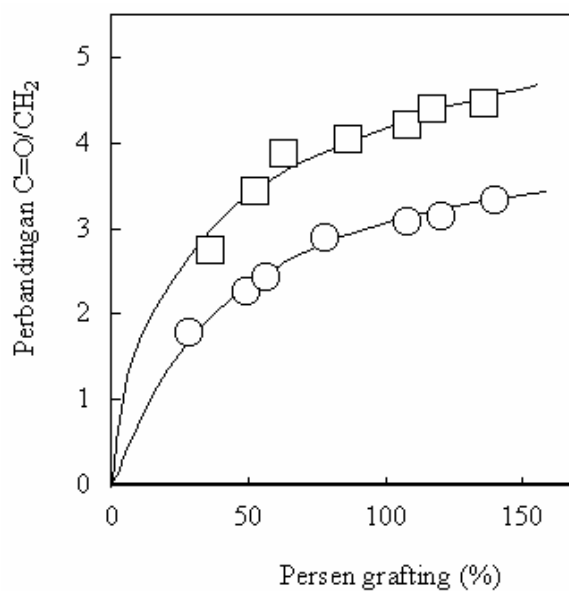
Spektrum inframerah dari (a) film polietilen dan (b) film polietilen tergrafting AA dengan persen grafting = 68%, diperlihatkan oleh Gambar 2. Pada spektrum (a) terdapat puncak serapan karakteristik dari gugus metilen, $CH_2(bend)$ polietilen pada 1470 cm^{-1} . Pada spektrum (b) sebagian dari serapan ini hilang dan timbul serapan kuat gugus karbonil asam akrilat $C=O(strech)$, pada 1710 cm^{-1} . Disebabkan sisa monomer AA yang tidak bereaksi dan homopolimer yang mungkin terbentuk telah diekstraksi dengan air dan aseton yang merupakan pelarut bagi keduanya, pemunculan pita serapan gugus karbonil ini mengindikasikan bahwa AA telah tergrafting pada permukaan film PE.



Gambar 1 Fotografiting asam akrilat pada film polietilen pada $60^{\circ}C$, 60 menit, Konsentrasi asam akrilat: (○) 0,98 M dan (□) 0,49 M.



Gambar 2. Spektra ATR-IR dari (a) Film polietilen dan (b) Film polietilen tergrafting asam akrilat (0,49 M) dengan persen grafting = 64%



Gambar 3. Perbandingan pita serapan gugus karbonil asam akrilat pada 1710 cm^{-1} dengan pita serapan gugus metilen polietilen pada 1470 cm^{-1} dari polietilen film yang telah digrafting dengan asam akrilat. Konsentrasi asam akrilat: (□) 0,49 M dan (○) 0,98 M.

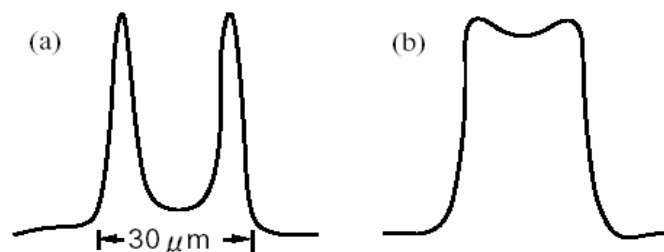
Gambar 3 memperlihatkan hasil perbandingan absorpsi gugus karbonil $C=O_{(stretch)}$ pada 1470 cm^{-1} terhadap gugus metilen, $CH_{2(bend)}$ pada 1710 cm^{-1} sebagai fungsi dari persen grafting. Besar/nilai perbandingan absorpsi semakin meningkat dengan semakin banyaknya AA yang tergrafting pada film PE (persen grafting). Peningkatan hasil perbandingan absorpsi ini lebih kecil untuk sistem film PE tergrafting AA yang diperoleh dengan menggunakan konsentrasi AA yang lebih tinggi (0,98 M). Hal ini mengindikasikan bahwa meskipun dengan persen grafting yang sama, terdapat perbedaan kerapatan (distribusi) lapisan AA pada permukaan film PE untuk sampel yang diperoleh dengan menggunakan konsentrasi AA yang berbeda (0,49 dan 0,98 M) seperti diperlihatkan Gambar 3. Kerapatan (distribusi) lapisan AA pada permukaan film PE semakin kecil dengan semakin meningkatnya konsentrasi AA yang digunakan untuk membuat sampel. Hal ini diduga disebabkan pada penggunaan konsentrasi AA yang lebih kecil (0,49 M), rantai grafting AA cenderung terdistribusi pada permukaan film PE, sedangkan pada penggunaan konsentrasi AA yang lebih besar (0,98 M) rantai grafting AA lebih terdistribusi ke bagian lebih dalam film PE.

Karakterisasi dengan Mikroskop Skan Elektron (SEM)

Untuk mengkonfirmasi hasil analisis ATR-IR pada permukaan film PE, dilakukan karakterisasi pada garis sayatan melintang, searah dengan tebal film PE (*cross-section*) dari film PE tergrafting AA. Gugus karboksil pada rantai graft AA diubah ke garam potasium dengan mencelupkan film PE tergrafting AA

ke dalam larutan 1 persen berat KOH pada 25°C selama 24 jam, lalu dicuci dengan air sampai tidak ada lagi KOH terkandung dalam larutan hasil cucian (Kubota and Hata, 1991).

Profil distribusi atom potasium dalam sayatan melintang (*cross-section*) film PE tergrafting AA yang merupakan gambaran dari rantai grafting AA, diukur dengan SEM dan hasilnya diperlihatkan pada Gambar 4. Arah vertikal mewakili konsentrasi relatif dari atom K dan arah horizontal adalah arah sayatan melintang dari film PE. Sampel yang digunakan adalah film PE tergrafting AA yang diperoleh dengan menggunakan konsentrasi AA = 0,49 M (persen grafting 77%) dan konsentrasi AA = 0,98 M (persen grafting 73%). Meskipun dengan jumlah AA yang hampir sama dalam substrat PE, akan tetapi distribusi rantai grafting AA dalam sayatan melintang film PE adalah berbeda, yakni sample yang dibuat dengan konsentrasi AA yang lebih rendah cenderung terdistribusi pada permukaan film PE, sedangkan yang terbuat dengan konsentrasi AA yang lebih tinggi terdistribusi ke bagian dalam sayatan melintang. Akibat rantai grafting AA terdistribusi melalui kedua sisi (bagian atas dan bawah) film PE, rantai grafting AA dari kedua sisi tersebut akan saling bertemu yang menghasilkan rantai grafting AA yang terdistribusi homogen dalam struktur film PE. Hasil ini bersesuaian dengan hasil yang diperoleh dengan spektroskopi inframerah di atas, yakni pada penggunaan konsentrasi AA = 0,98 M, rantai grafting AA cenderung terdistribusi ke bagian dalam film PE sedangkan dengan konsentrasi AA = 1,49 M terlokalisasi pada permukaan film PE untuk persen grafting yang bersesuaian.



Gambar 4 Profil distribusi atom kalium dalam sayatan melintang (*cross-section*) dari film polietilen tergrafting asam akrilat dengan konsentrasi : (a) 0,49 M (persen grafting = 77%) dan (b) 0,89 M (persen grafting = 73%).

Pengukuran Sudut Kontak

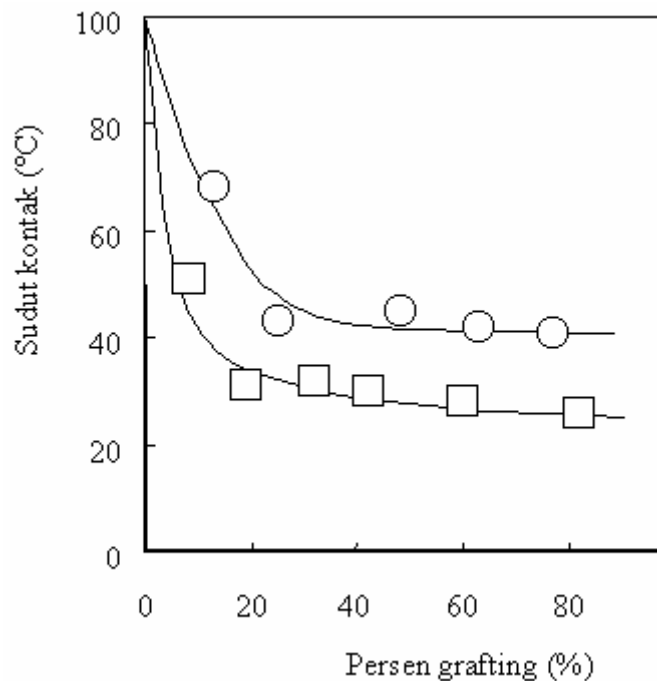
Gambar 5 memperlihatkan hasil pengukuran sudut kontak air pada permukaan film PE tergrafting AA. Sudut kontak menurun secara tajam dengan meningkatnya jumlah AA pada film PE, dan mencapai keadaan konstan dimulai pada persen grafting tertentu. Hal ini diduga disebabkan permukaan PE film sampel hampir seluruhnya ditutupi oleh rantai grafting AA meskipun pada persen grafting yang rendah sekalipun, telah mengubah sifat hidrofob film PE menjadi hidrofil.

Dengan jumlah AA yang sama dalam film PE, sampel yang terbuat dengan konsentrasi AA yang lebih rendah (0,49 M) lebih bersifat hidrofilik pada permukaannya dibandingkan yang terbuat dengan konsentrasi lebih besar (0,98 M) disebabkan rantai graftingnya lebih terlokalisasi pada permukaan film menghasilkan sudut kontak yang lebih kecil. Kubota (1995) melaporkan bahwa dengan jumlah rantai grafting yang sangat sedikit saja (terlalu kecil untuk dianalisis dengan cara

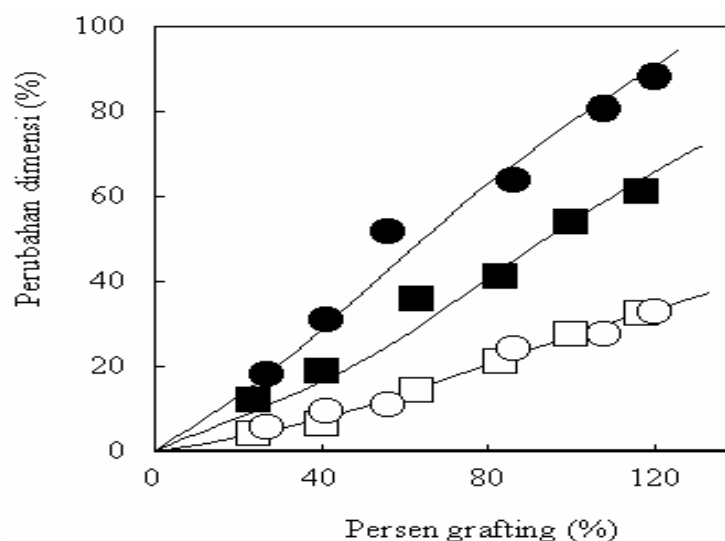
gravimetri) telah cukup untuk mengubah sifat non polar film PE menjadi bersifat polar dengan pemasukan rantai grafting asam metakrilat ke dalam film PE.

Kepekaan Terhadap pH

Kepekaan film PE tergrafting AA terhadap perubahan pH lingkungannya ditentukan dari perubahan dimensinya (hasil kali perubahan panjang dan lebar) ketika dicelupkan dalam larutan asam (pH = 4) maupun larutan basa (pH = 8). Gambar 5 memperlihatkan perubahan dimensi dari film PE tergrafting AA setelah dicelupkan ke dalam larutan dengan pH = 4 dan larutan dengan pH = 8 secara bergantian selama 24 jam. Untuk setiap sistem dengan konsentrasi monomer 0,49 M dan 0,98 M, perubahan dimensi pada dalam larutan dengan pH = 8 lebih besar dibandingkan dalam larutan dengan pH = 4, akan tetapi untuk setiap pH, perubahan dimensi film PE tergrafting AA semakin besar dengan semakin banyak jumlah AA yang tergrafting pada film PE.



Gambar 5. Sudut kontak dengan air dari polietilen film yang telah digrafting dengan asam akrilat dengan konsentrasi : (□) 0,49 M dan (○) 0,98 M.



Gambar 6. Kepekaan film PE tergrafting asam akrilat terhadap pH yang diukur dari perubahan dimensinya. Film PE tergrafting asam akrilat dengan sistem 0,49 M; (□) pH = 4, (■) pH = 8. Film PE tergrafting asam akrilat dengan sistem 0,98 M; (○) pH = 4, (●) pH = 8.

Dalam larutan dengan pH=4, kepekaan film PE tergrafting AA baik yang diperoleh dengan system 0,49 M dan 0,98 M tidak begitu berbeda, akan tetapi dalam pH=8 film PE yang terbuat dengan sistem 0,98 M lebih menunjukkan sifat peka pH dibandingkan system 0,49 M. Hal ini disebabkan lebih terdistribusinya rantai grafting AA ke dalam film PE pada sampel yang dibuat dengan sistem 0,98 M dibandingkan system 0,49 M seperti dijelaskan sebelumnya. Rantai grafting AA yang terdistribusi lebih ke dalam substrat PE, meningkatkan kepekaan terhadap pH kepada seluruh substrat PE dibandingkan sampel dengan rantai grafting AA yang terdistribusi hanya dipermukaan film PE saja.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian di atas disimpulkan bahwa film PE yang memiliki kepekaan terhadap perubahan pH dapat diperoleh dengan memasukkan rantai asam akrilat (AA) ke dalam struktur film PE dengan metoda fotografiting. Distribusi rantai grafting AA dalam substrat film PE, sangat dipengaruhi oleh konsentrasi monomer yang digunakan, yakni pada fotografiting dengan konsentrasi AA yang lebih besar (0,98 M), menghasilkan distribusi rantai grafting yang penetrasi lebih masuk ke bagian dalam film PE. Sifat fungsional yakni kepekaannya terhadap pH,

sangat dipengaruhi oleh distribusi rantai graft MAA dalam film PE, yakni film PE dengan distribusi rantai graft yang terdistribusi homogen ke bagian dalam akan memberikan respon yang lebih besar terhadap perubahan pH lingkungannya.

DAFTAR PUSTAKA

- Bergbreiter D. E., J. G. Franchina., K. Kabza. 1999. Hyperbranched Grafting on Oxidized Polyethylene Surface. *Macromolecules*, **32** : 4993–4998.
- Borbély E. 2005. The Kinetics of Cellulose Grafting with Vinyl Acetate Monomer. *Acta Polytechnica Hungarica*. **2** : 67–76.
- Chansook N and Kiatkamjornwong, S. 2003. Ce(IV)-Initiated Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Poly(ethylene terephthalate) Fiber. *J. Appl. Polym. Sci.* **89** : 1952–1958.
- Irwan G. S., Kuroda, S., Kondo, T., Kubota, H. 2002. Effect of Monomer Concentration on Characteristics of Methacrylic Acid-Grafted Polyethylene Film Prepared by Photografiting. *Eur. Polym. J.* **38** ; 1145-1150.

- Irwan G. S. 2005. Pengaruh Distribusi Rantai Grafting Terhadap Sifat Kepekaan pH Dari Polietilen Tergrafting Dengan Asam Metakrilat. *J. Sains Tek. FMIPA Unila*, **11** (3) : 167–172.
- Irwan G. S. 2006. Fungsionalisasi Polietilen Film Dengan Polimer Peka Suhu Dengan Metoda Fotografiting. *Seminar Nasional Kimia dan Kongres Nasional Himpunan Kimia Indonesia*, Jakarta 22 Februari 2006. D3–27.
- Kenawy E. R., Abdel-Hay, F. I., El-Magd, A.A and Mahmoud, Y. 2005. Biologically Active Polymers: Modification and Anti-microbial Activity of Chitosan Derivatives. *J. Bioact. Comp. Polym.* **20** : 95–111.
- Kang E. T., K. G. Neoh., J. L. Shi., K. L. Tan and D. J. Liaw. 1999. Surface Modification of Polymers for Adhesion Enhancement. *Polym. Adv. Technol.* **10**: 20–29.
- Kubota H and Y. Hata. 1991. Effect of Hydroquinone on Location of Methacrylic Acid-Grafted Chains Introduced into Polyethylene Film by Photografiting. *J. Appl. Polym. Sci.* **42** : 2029 – 2033.
- Kubota H. 1992. Catalytic Activity of 4-Vinylimidazole-Grafted Polyethylene: Effect of Method of Introduction of Grafted Chains by Means of Photografiting. *Eur. Polym. J.* **3** : 267–270.
- Kubota H. and Hata, Y. 1995. Factors Affecting Vapor-Phase Photografiting of Methacrylic Acid on Low-Density Polyethylene Film. *J. M. S.–Pure Appl. Chem.*, **A32** : 1263–1272.
- Liqun Z., Irwan, G. S., Kondo, T and Kubota, H. 2000. Acetone-Initiated Photografiting of Methacrylic Acid on Low Density Polyethylene Film in Water Solvent. *Eur Polym J.* **36** : 1591–1595.
- Loos K., V. Braunmüh., R. Stadler. 1997. Saccharide Modified Silica Particles by Enzymatic Grafting. *Macromol. Rapid. Commun.* **18**, 930.
- Maziad N. A., M. S. Sayed., E. A. Hegazy. 2002. Use of Radiation Grafted PVC-acrylamide Membranes in Radioactive Waste Treatment. *Polym. Int.* **51** : 150–155.
- Nakajima T., Kubota, H and Katakai, R. 2000. Effect of Crosslinking Treatment on Temperature-Responsive Character of Grafted Celluloses. *J. M. S.- Pure. Appl. Chem.*, **A37** : 205–214.
- Nguyen V., Yoshida, W., Jou, J. D and Cohen, Y. 2002. Kinetics of Free-Radical Graft Polymerization of 1-Vinyl-2-pyrrolidone onto Silica. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **40** : 26–42.
- Qu X., Wirsen, A., Olander, B and Albertsson, A. C. 2001. Surface Modification of High Density Polyethylene Tubes by Coating Chitosan, Chitosan Hydrogel and Heparin. *Polym. Bull.* **46** : 223–229.
- Park T. G and A. S. Hoffman. 1992. Synthesis and Characterization of pH- and/or Temperature-Sensitive Hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* **46** : 659 – 671.
- Ranganathan S., Baker, W. E. Russel, R and Whitney, A. 1999. Peroxide-Initiated Grafting of Maleic Anhydride onto Linear and Branched Hydrocarbons *J. Polym. Sci A. Polym. Chem.* **37** : 3817–3825.
- Shin H. S., Kim, S. Y., Lee, Y. M., Lee, K. H., Kim, S. J., Rogers, C. R. 1998. Permeation of Solutes Through Interpenetrating Polymer Network Hydrogels Composed of Poly(Vinylacetate) and Poly(Acrylic Acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **69** : 479–486.
- Sun T., Xu, P., Liu, Q., Xue, J and Xie, W. 2003. Graft Copolymerization of Methacrylic Acid onto Carboxymethyl Chitosan. *Eur. Polym. J.* **39** : 189–192.
- Tsubokawa N., Shirai, Y., Tsuchida, H and Handa, S. 1994. Photografiting of Vinyl Polymers onto Ultrafine Inorganic Particles: Photopolymerization of Vinyl Monomers Initiated by Azo Group Introduced Onto These Surfaces. *J. Polym. Sci. Part: A Polym. Chem.* **32** : 2327–2332.

- Wang H and Brown, H. R. 2004. Ultraviolet Grafting of Methacrylic Acid and Acrylic Acid on High-Density Polyethylene in Different Solvents and the Wettability of Grafted High-Density Polyethylene. I. Grafting. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **42** : 253–262.
- Yu J. J and Ryu, H. 1999. Ultraviolet-Initiated Photografting of Glycidyl Methacrylate onto Styrene-Butadiene Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **73** : 1733–1739.