

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИДРОФИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Мельникова Г.Б.¹, Соломянский А.Е.², Толстая Т.Н.¹, Чижик С.А.^{1,3},
Корольков И.В.^{4,5}, Здоровец М.В.^{4,5}

¹Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси
Минск, Республика Беларусь

²Белорусский национальный технический университет
Минск, Республика Беларусь

³Институт химии новых материалов НАН Беларуси
Минск, Республика Беларусь

⁴Институт ядерной физики, Нур-Султан
Республика Казахстан

⁵Евразийский национальный университет Л.Н. Гумилева, Нур-Султан
Республика Казахстан

Введение. Трековые мембраны (ТМ) находят широкое применение в процессах разделения и очистки жидких и газообразных сред, а также в мембранных работах, для микрофльтрационных процессов в биотехнологии, медицине, микробиологии и вирусологии. Микрофльтрационные мембраны на их основе должны обладать комплексом свойств: высокая производительность и селективность, гидрофильность или гидрофобность, ионселективность, гемосовместимость, бактерицидность, стерилизующая способность, высокая термо- и химическая стойкость и др. [1].

Разработка методов формирования гидрофильной поверхности мембран является актуальной задачей, несмотря на то, что принципы формирования поверхности мембран для уменьшения их биообрастания и связи с гидратационным слоем были сформулированы более 20 лет назад [2]. К настоящему времени не разработано универсальных методов формирования самоочищающихся поверхностей. Устойчивость к загрязнению маслом является важным критерием мембран, применяемых для разделения эмульсий масло / вода, так как масло может легко накапливаться на верхней поверхности мембран, что приводит к значительному снижению потока. Кроме этого, модифицирование трековых мембран может значительно расширить сферу их возможного применения, благодаря существенному изменению поверхностных характеристик мембран, гидрофильных свойств и возможности изменения размеров пор под действием внешних условий.

Материалы и методы исследования. Трековые полиэтилентерефталатные мембраны (ПЭТФ ТМ) были получены в Астанинском филиале РГП на ПХВ Института ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан. Использовали ПЭТФ пленку торговой марки Hostaphan® RNK-12, которую облучали ионами $^{40}\text{K}^{15+}$ с энергией 1,75 МэВ/нуклон на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60. После химического трав-

ления в 2,2 М NaOH при 85 °С получали мембраны с диаметром пор 200 нм. Плотность облучения составляла $1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ [3].

Для увеличения смачиваемости проводили модифицирование поверхности ТМ формированием однослойных покрытий нафiona методом спин-коатинга и многослойных хитозан / декстран (Хит/ДС) методом послойного осаждения.

Для нанесения пленки нафилна 0,05 %-й раствор нафiona, полученный разбавлением этиловым спиртом коммерческого 5 %-го раствора полимера в высших алифатических спиртах и воде (Sigma-Aldrich), прикапывали на поверхность вращающейся подложки при скорости 2400 об/мин в течение 2 мин.

Многослойные покрытия Хит/ДС формировали послойным осаждением полимеров на поверхности мембран. Покрытия Хитозан использовали как положительно заряженный компонент покрытия, а натриевую соль декстран сульфата (ДС) как отрицательный. Цикл формирования Хит/ДС состоял из ряда последовательных стадий: погружение ПЭТФ ТМ в раствор модификатора; промывка в дистиллированной воде; сушка на воздухе. Цикл формирования бислоя Хит/ДС повторяли 4 раза с целью увеличения равномерности распределения заряда по поверхности ТМ и однородности покрытия.

Исследования структуры поверхности исходных и модифицированных мембран проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ, NT-206, ОДО «Микротестмашины», Беларусь) с использованием стандартных кремниевых кантилеверов FMG 01_SS («TipsNano», Эстония), жесткостью 3 Н/м и радиусом кривизны не более 10 нм.

Гидрофильные свойства поверхности определяли на основании измеренных краевых углов смачивания на установке DSA 100E (KRUS, Германия). Краевой угол смачивания (КУС) определяли методом лежащей капли. В качестве тестовых жидкостей использовали дистиллированную воду и дииндетан (Sigma-Aldrich, чист.

99 %). На основании значений КУ рассчитывали свободную поверхностную энергию по уравнению ОВРК-метода (Оунс, Вендт, Рабель и Кьельбле).

Результаты исследования. Структура поверхности исходных трековых ПЭТФ-мембран с диаметром пор 200 нм и, модифицированных тонкими пленками нафiona, многослойной системой хитозан-декстран изучена методом атомно-силовой микроскопии (рисунок 1).

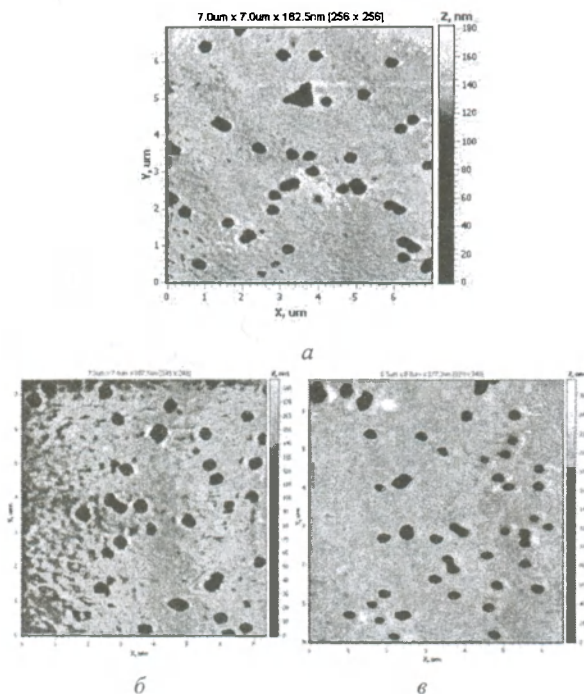


Рисунок 1 – Структура поверхности образцов ПЭТФ-200 (а), б - ПЭТФ-200 / Нафион (б) ПЭТФ-200 / (Хит/ДС)₄ (в)

Диаметр пор мембран после модификации поверхности трековых мембран изменяется незначительно (таблица 1).

Таблица 1 – Значения диаметра пор (D), среднеарифметической (R_a) и среднеквадратической (R_q) шероховатостей, краевого угла смачивания (КУС), удельной поверхностной энергии (w) и ее полярной составляющей (γ^p) исходных и модифицированных ПЭТФ-мембран

Образец	ПЭТФ-200	ПЭТФ-200/нафион	ПЭТФ-200/(Хит/ДС) ₄
Диаметр	243,2 ± 40,0	224,9 ± 40,0	264,3 ± 40,0
R_a , нм	7,5	7,2	11,0
R_q , нм	14,2	13,2	19,1
КУС, °	51,0	37,0	36,8
w , мДж/м ²	63,2	63,2	66,5
γ^p , мДж/м ²	15,9	23,2	24,4

Значения R_a и R_q поверхности мембран после модифицирования слоем нафiona толщиной 5 нм изменяется незначительно. Для мембран, модифицированных послойным осаждением системы хитозан – декстран, значения R_a и R_q возрастают на 36 %, что обусловлено наличием конгломератов, размером от 200 до 400 нм на поверхности мембраны. При послойном осаждении однородность покрытия достигается увеличением количества наносимых слоев на поверхность мембраны, однако это может приводить к наличию Хит и/или ДС в глубине пор.

Следует отметить, что диапазон значений диаметра пор, измеренный АСМ незначительно отличается от определенного методом газопроницаемости, что обусловлено методикой определения размеров. В первом случае диаметр определяют на исследуемой внешней поверхности мембраны, во втором методе приводятся усредненные значения по всей площади и объему мембраны на основании проницаемости газов через нее и составляют 200 нм, поэтому и заявляемые значения ниже, чем получаемые АСМ-методом.

Выдерживание модифицированных мембран в дистиллированной воде с последующей сушкой на воздухе не приводило к изменению диаметра пор исследуемых образцов, что свидетельствует о стабильности модифицирующих слоев на поверхности мембран в данных условиях.

Значения удельной поверхностной энергии не изменились, однако возросла полярная составляющая удельной поверхностной энергии исследуемых образцов, что свидетельствует о гидрофиллизации поверхности мембран после их модификации покрытиями (Хит/ДС)₄ или слоем нафiona.

Исследование выполнено в рамках договора с Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований Ф20МС-025 от 04.06.2020 г.

Заключение. На основании полученных результатов показано, что тонкие слои (Хит/ДС)₄ или нафiona, сформированные на поверхности мембран увеличивают гидрофильность их поверхности.

Литература

1. Жданов Г.С. Основные подходы к модифицированию трековых мембран из полиэтилентерефталата / Г.С. Жданов [и др.] // Мембраны. – 2004. – № 2 (22). – С. 3–8.
2. Chapman R.G. Surveying for surfaces that resist the adsorption of proteins / R.G. Chapman [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – 122. – P. 8303–8304.
3. Корольков И.В. Направленная функционализация и исследование свойств трековых мембран на основе полиэтилентерефталата Дис. PhD. Астана. 2016.