

УДК 541.64: 544.725

И.В.Корольков

*Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана;
Институт ядерной физики Республики Казахстан, Астана
(E-mail: korolkovelf@gmail.com)*

Окислительная модификация трековых мембран на основе полиэтилентерефталата и исследование устойчивости окисленной поверхности

В статье представлены результаты применения современных систем окисления для эффективного и нетоксичного окисления трековых мембран на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ ТМ) с целью увеличения водопроницаемости и улучшения транспортных характеристик мембран. Были использованы две окислительные системы: в H_2O_2 под УФ-светом (H_2O_2/UV) и в системе Фентона под видимым светом (Fenton/vis). Поверхность функционализированных мембран была охарактеризована методами колориметрии, краевого угла смачивания, ИК-спектроскопией и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Было найдено, что окисление приводит к увеличению водопроницаемости мембран на 28 % с использованием окисления в системе H_2O_2/UV и на 13 % — в системе Fenton/vis. Также было изучено старение окисленного слоя в течение 360 дней, показана стабильность окисленной поверхности.

Ключевые слова: трековые мембраны, окисление, пероксид водорода, система Фентона, производительность мембран.

Введение

В связи с нарастающей проблемой нехватки питьевой воды, в том числе и в Казахстане, исследования методов по получению и очистке воды становятся крайне актуальными. Среди фильтрационных методов очистки воды особое место занимают фильтры на основе трековых мембран [1–3]. Технологии на основе мембранных методов разделения веществ отличаются высокой эффективностью, низким расходом материалов, мобильностью, модульной структурой и легкостью управления, что является основанием для включения мембранных технологий в новый перспективный сектор высоких технологий, ориентированный на активное развитие многофункциональных и практических приложений. Среди широкого спектра типов мембран трековые мембраны (ТМ) имеют свои преимущества: экологическая безопасность, высокая химическая и термическая стабильность, прочность и узкое распределение пор по размерам. Все это определило их применение в процессах разделения, микрофильтрации воды, различных коллоидных растворов и сложных смесей биополимеров, в нанокатализе и наносенсорах, в биотехнологии и медицине [4].

В настоящее время во многих лабораториях мира ведутся интенсивные исследования по созданию простых и технологичных методов модификации поверхности трековых мембран, позволяющих придать им требуемые свойства и таким образом получить ТМ с уникальными техническими характеристиками. Уже освоен ряд физических и химических методов модификации поверхностей ТМ, позволяющих придать им требуемые гидрофильные свойства. Широко практикуемые подходы к повышению гидрофильности ТМ в большинстве случаев основаны на ковалентном присоединении гидрофильных полимеров на поверхность пор [5, 6]. Однако этот способ чаще всего приводит к значительному сужению и неконтролируемому «зашиванию» пор за счёт неоднородной плотности приши-

того к поверхности полимера по длине капилляра, что в конечном результате существенно влияет на производительность мембраны. Одним из наиболее эффективных и чистых с точки зрения невнесения дефектов в поверхность мембраны является метод обработки в плазме тлеющего разряда [7, 8], однако существенным недостатком этого метода является малое время жизни гидрофильного состояния поверхности: после обработки в плазме поверхность загрязняется при взаимодействии с окружающей средой и восстанавливает свои гидрофобные свойства уже через 1–2 суток.

Таким образом, целенаправленная модификация поверхностного слоя мембраны для увеличения ее гидрофильности является актуальной проблемой. При этом следует учитывать, что разрабатываемые методы и методики гидрофилизации должны обеспечивать повышение производительности мембраны при сохранении ее высокой селективности и механической прочности, а также с сохранением эффекта от окисления в течение длительного времени. Вместе с тем, они должны быть экологически безопасными и нетоксичными для дальнейшего применения в биомедицинских целях.

Экспериментальная часть

Исходные материалы и реагенты. Объектом исследования служила ПЭТФ пленка торговой марки Hostaphan® RNK-12,0 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, флюенс 4,3·10⁷ на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (Астанинский филиал Института ядерной физики). После химического травления в 2,2 М растворе гидроксида натрия при 85 °С получали мембраны с диаметром пор 400±20 нм.

Окисление ПЭТФ ТМ перекисью водорода под воздействием УФ света. Образцы ПЭТФ ТМ (5×7,5 см²) окисляли в растворе H₂O₂ в диапазоне концентраций 7,5–300 мМ, при рН=3 (HCl). Окисление проводили в течение 15–180 мин в трех параллельных экспериментах. После окисления образцы промывали деионизированной водой два раза, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 5 ч. Окисление проводили в УФ-боксе с ртутными лампами 190 W при 254 нм.

Окисление ПЭТФ ТМ с помощью гидроксид-радикала, генерируемого в реакции Фентона под воздействием видимого света. Образцы ПЭТФ ТМ (5×7,5 см²) окисляли в растворе H₂O₂ в диапазоне концентраций 7,5–300 мМ, с добавлением реактива Фентона с концентрацией 0,75–30 мМ раствора FeCl₂. Необходимо, чтобы соотношение было [Fe²⁺]/[H₂O₂]=1/10, рН=3,0 (HCl). Окисление проводили в течение 15–180 мин в трех параллельных экспериментах. После окисления образцы промывали в 4,5 М HCl, затем дважды в деионизированной воде, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 5 ч. Для окисления в видимом свете были использованы галоген-вольфрамовые лампы (100 Вт).

Количественная оценка концентрации концевых функциональных групп на поверхности ПЭТФ ТМ. Образец ПЭТФ ТМ размером 1 см² помещали в 10 мл щелочного раствора (NaOH, рН=10) толуидинового синего (ТС) с 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 окончании встряхивания образец промывали в растворе NaOH (рН=10) и дважды в деионизированной воде, после чего 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 — по калибровочному графику.

Краевой угол смачивания (КУС). Краевой угол смачивания был измерен на приборе «Гониометр Krüss DSA100» (Krüss GmbH, Germany) в лаборатории радиационной химии полимеров (Университет Hacettepe, Анкара, Турция) при T = 21 °С. Угол смачивания оценивали с помощью метода статичной капли, объем капли составлял 10 мкл, среднее значение КУС было получено путем измерения пяти различных положений каждого образца.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры были сняты на ИК-Фурье спектрометре Cary 600 Series производства Agilent Technologies (США) с использованием приставки однократного отражения на алмазе Gladiatr производства PIKE (США). Все измерения проводили при разрешении 2,0 см⁻¹ и температуре 21 °С, количество сканирований составляло не менее 32. Полученные спектры были обработаны в программе Agilent Resolution Pro.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Состав поверхности образцов определяли методом РФЭС на интегрированном РФЭ спектрометре K-Alpha фирмы «Thermo Scientific» (США) в Национальном нанотехнологическом центре UNAM (Анкара, Турция). Спектры регистрировали в режиме CAE (Pass Energy 200,0 эВ) с шагом 1,0 эВ. Спектры высокого разрешения (C, N, F и O) записывали в аналогичном режиме с Pass Energy, равной 30,0 эВ, и с шагом 0,1 эВ. Обработку полученных данных выполняли при помощи программного обеспечения Advantage.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ). Морфологию поверхности окисленных и модифицированных полимерных пленок исследовали сканирующим зондовым микроскопом (СЗМ) SmartSPM-1000 фирмы AIST-NT в атмосферных условиях в полуконтактном режиме с использованием кремниевого кантилевера NSG10 фирмы NT-MDT с радиусом острия не более 10 нм. Массив данных, получаемых с помощью СЗМ, обрабатывали и анализировали с помощью программы Gwyddion.

Производительность мембран. Производительность исходной (травленной) и модифицированных ПЭТФ трековых мембран определяли согласно стандартной методике [9]. Результаты измерений выражали в единицах л/ч·м², для каждого образца проводили минимум 10–15 измерений.

Производительность мембран по воде определяли при перепаде давления 0,15 МПа, пропуская деионизированную воду (18,2 МΩ) через образцы трековых мембран диаметром 25 мм, толщиной 12 мкм.

Значения удельной производительности мембран рассчитывали по уравнению Хагена-Пуазейля

$$Q = \frac{\varepsilon \cdot r^2 \Delta P}{8\eta \cdot r \Delta x}, \quad (1)$$

где Q — поток (воды) через мембрану при движущей силе $\Delta P/\Delta x$ (ΔP — разность давлений; Δx — толщина мембраны); r — радиус пор; η — вязкость жидкости; ε — пористость мембраны.

Результаты и обсуждение

Окисление ПЭТФ ТМ различными методами. Поверхность ПЭТФ можно характеризовать как умеренно гидрофильную, поэтому увеличение гидрофильности поверхности расширяет диапазон функциональных свойств этого полимера посредством проведения химической модификации поверхности, включающее ковалентное присоединение различных функциональных групп, а также увеличение концентрации карбоксильных групп посредством окисления в различных системах [9].

Сильнейшую активизацию процесса окисления перекисью водорода (ПВ) с образованием гидроксид-радикала вызывает фотолиз (ультрафиолетовое облучение). В этих условиях происходит разложение ПВ и образование HO^\bullet радикалов, сопровождающиеся рядом побочных реакций с образованием таких частиц, как HO_2^\bullet , HOO^\bullet , O_2 и др.

Модификацию поверхности стенок пор мембран проводили окислением с использованием современных нетоксичных и экологически чистых окислительных систем. Ранее лабораторией трековых мембран АФ ИЯФ была установлена эффективность применения окислительных систем на основе H_2O_2 [10] для изменения химического состава и морфологии поверхности ПЭТФ ТМ. Системы раствор пероксида водорода под УФ-облучением ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) – система Фентона под видимым светом (Fenton/vis) показали наибольшую эффективность. В данной работе представлены результаты подробного исследования использования данных окислительных систем с целью придания мембранам новых характеристик.

Так как важнейшим параметром в мембранно-разделительных процессах являются свойства поверхности материала, то нами была всесторонне исследована именно поверхность травленных и модифицированных мембран.

Окисление трековых мембран было выполнено в растворе перекиси водорода под УФ-облучением и в растворе Фентона под видимым облучением при постоянной температуре и концентрации окислительного агента, тогда как время окисления изменялось от 30 до 180 мин.

Анализ эффективности окисления по параметру концентрации COOH -групп проводили методами специфического окрашивания с красителем толуидиновым синим, способным селективно взаимодействовать с карбоксильными группами [11]. Первоначально общая концентрация карбоксильных групп на поверхности и внутри пор в травленной мембране составила $0,90 \pm 0,21$ нМ/см² и постепенно возрастала в ходе окисления, достигнув $1,92 \pm 0,21$ нМ/см² при окислении в системе Fenton/vis, однако окисление в системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ привело к значительному возрастанию COOH -групп, которое достигло $15,35 \pm 0,44$ нМ/см² после 180 мин облучения. Результаты представлены на рисунке 1.

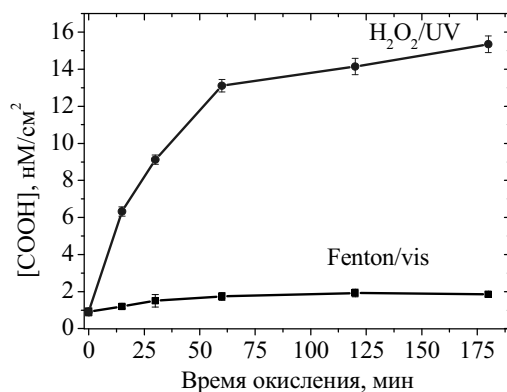


Рисунок 1. Изменение концентрации карбоксильных групп ПЭТФ ТМ при окислении в системах H₂O₂/UV и Fenton/vis

Гидрофильные свойства были оценены методом определения краевого угла смачивания по воде. Результаты представлены на рисунке 2. Было найдено, что краевой угол смачивания уменьшился на $6,4^{\circ} \pm 1,3$ при окислении в H₂O₂/UV и на $3,6^{\circ} \pm 1,3$ в случае окисления в системе Fenton/vis.

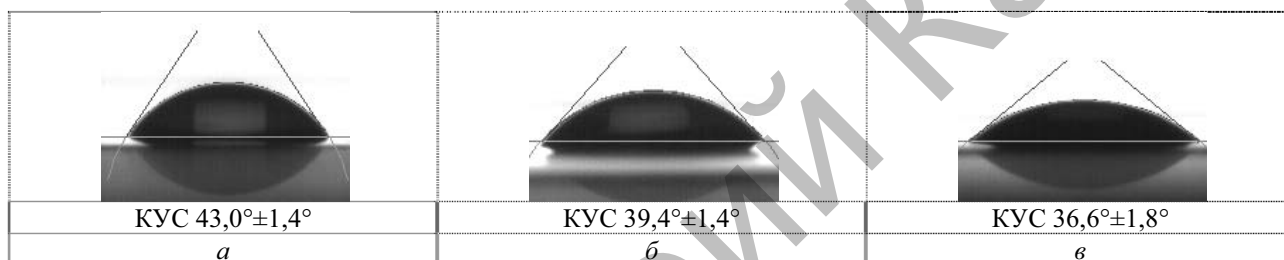


Рисунок 2. Изменение краевого угла смачивания ПЭТФ ТМ (а) при окислении в системе Fenton/vis 180 мин (б) и H₂O₂/UV 180 мин (в)

Ранее другими авторами были достигнуты наилучшие результаты при окислении в плазме при различных условиях, так, угол смачивания уменьшился с 75° до 35° [12] и с 71° до $38,5^{\circ}$ [13]. Однако окисленный слой, полученный данными методами, являлся нестабильным и терял приобретенные гидрофильные свойства уже после нескольких суток хранения на воздухе.

Исследование окисленных ПЭТФ ТМ РФЭС и ИК-спектроскопией, АСМ. Травленная и окисленная ПЭТФ ТМ были также изучены методом РФЭС-спектроскопии. Данный метод позволяет изучить химический состав поверхности материала глубиной до 10 нм. На рисунке 3 представлены РФЭС C_{1s} и O_{1s} спектры высокого разрешения. C_{1s} спектр представлен тремя пиками C–C/C–H групп ($\sim 284,6$ eV), C–OH/C–O–C групп при $\sim 286,2$ eV и COOH групп при $\sim 288,6$ eV. O_{1s} спектр имеет два пика $\sim 531,5$ eV (C=O) и при $533,8$ eV (C–O).

Сводные результаты, полученные после обработки спектров, представлены в таблице 1. Наблюдается повышение содержания кислорода карбоксильных и гидроксильных групп.

ИК-спектры травленных и окисленных ПЭТФ ТМ показаны на рисунке 4. Основные полосы поглощения: 3432 см⁻¹ (O–H), 2972 см⁻¹ (ароматические C–H), 2910 см⁻¹ (алифатический C–H), 1715 см⁻¹ (C=O группа), 1615 , 1470 , 1430 , 1409 см⁻¹ (ароматические колебания углеродного скелета), валентные колебания C(O)–O связей эфирных групп (1238 см⁻¹), 980 см⁻¹ (O–CH₂) [14]. Главное отличие между спектрами облученной, травленной и окисленной ПЭТФ ТМ состоит в соотношении полос поглощения при 1715 (ν C=O) см⁻¹, что хорошо видно из увеличенной части спектра.

Особый интерес в ходе окисления представляют морфологические изменения поверхности ПЭТФ ТМ, так как дальнейшая функционализация и практическое применение будут тем успешнее, чем менее поврежденной окажется поверхность ТМ.

Анализ поверхности мембран методом АСМ позволил определить среднее значение шероховатости в наномасштабе. Снимки, сделанные с помощью СЗМ для каждого исследуемого образца, представлены на рисунке 5.

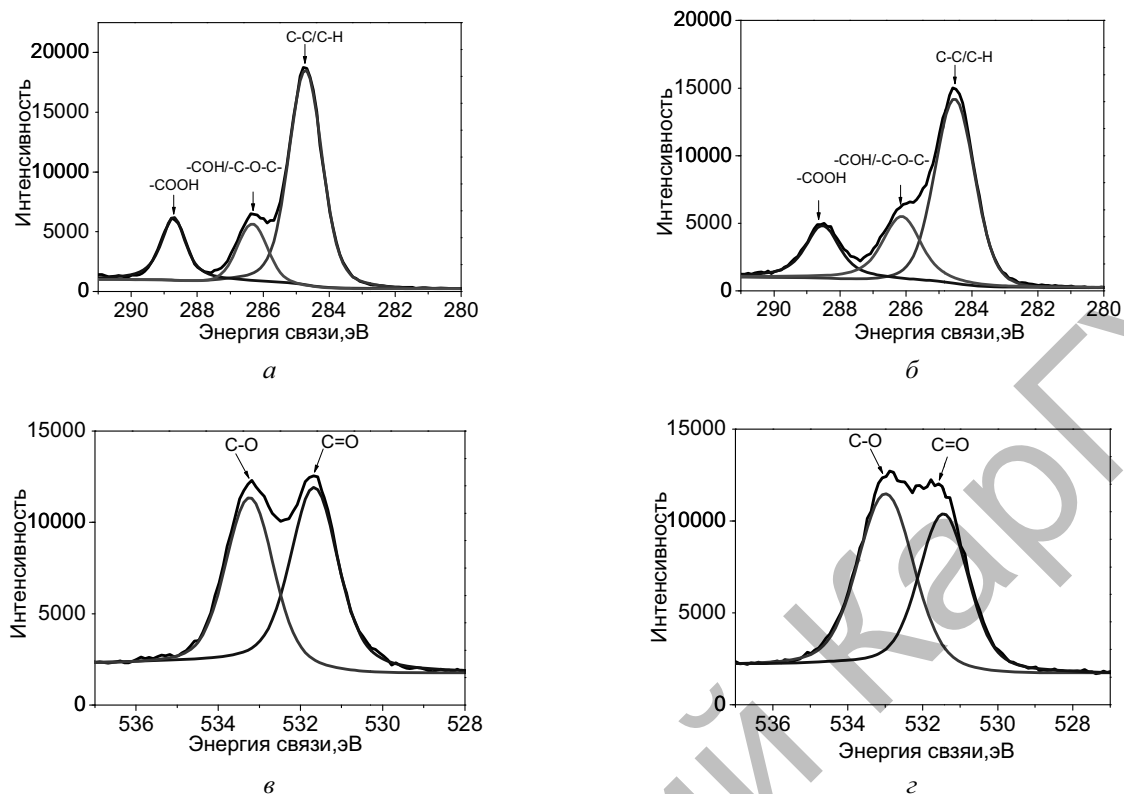


Рисунок 3. C_{1s} и O_{1s} РФЭС спектры травленной (а, б) и окисленной в системе H_2O_2/UV (в, г) ПЭТФ ТМ

Таблица 1

Химический состав образцов по РФЭС спектрам

Образец	Элементный состав, %			РФЭС C_{1s} , %		
	C	O	O/C	C-C/C-H	C-OH/C-O-C	COOH
Травленная ПЭТФ ТМ	74,36	25,64	0,345	67,20	17,62	15,18
Окисленная ПЭТФ ТМ в системе H_2O_2/UV	72,34	27,66	0,382	59,08	22,98	17,94

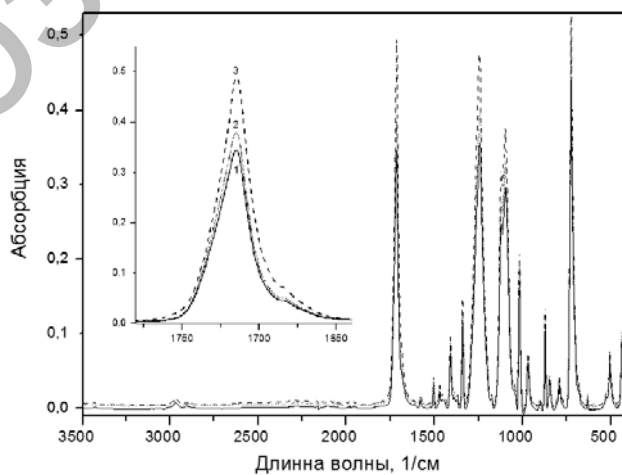


Рисунок 4. ИК спектры ПЭТФ ТМ: травленной (1), окисленной в системе Fenton/vis (2), в системе H_2O_2/UV (3)

Морфологические изменения поверхности ПЭТФ ТМ зависят от условий окисления. Было обнаружено, что микрорельеф исходной (травленной) ПЭТФ ТМ характеризуется низким значением шероховатости, которое после окисления увеличивается.

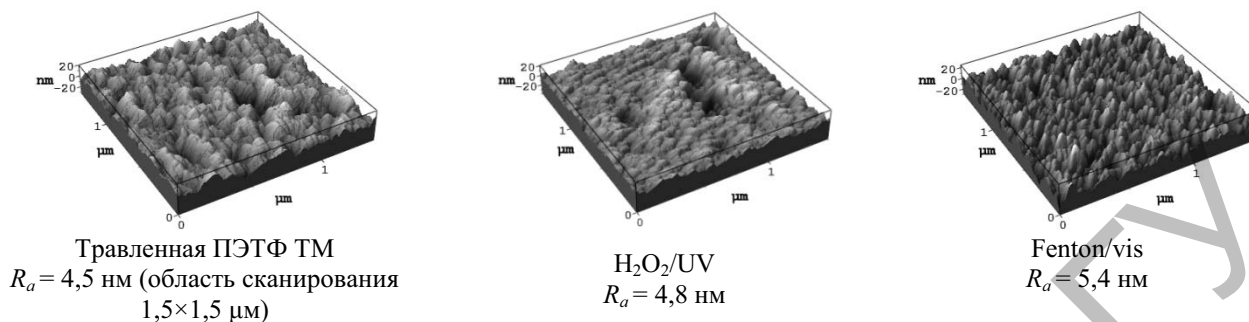


Рисунок 5. АСМ изображения ПЭТФ ТМ

Таким образом, окисление ПЭТФ ТМ не столь существенно изменяет морфологию поверхности, а в значительной степени влияет на химическую структуру поверхности.

Исследование производительности ПЭТФ ТМ и стабильности окисленного слоя. Другим важным параметром процесса окисления является исследование поведения окисленной поверхности со временем. Старение окисленных пленок изучали на протяжении 360 дней. В течение старения образцы окисленных пленок хранились между листами фильтровальной бумаги на воздухе в темноте.

Результаты по исследованию продолжительности сохранения гидрофильных свойств мембраны представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Данные по старению окисленных ПЭТФ ТМ

Время старения, дни	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$		Fenton/vis	
	[COOH], нМ/см ²	Угол смачивания, град.	[COOH], нМ/см ²	Угол смачивания, град.
0	15,35±0,44	36,5±1,5	1,92±0,21	39,3±1,6
14	15,21±1,24	36,3±1,4	1,92±0,26	41,8±2,3
30	15,37±0,85	37,5±0,9	1,88±0,41	42,3±1,2
60	14,26±0,85	39,9±0,8	1,87±0,27	45,1±1,8
90	12,42±0,71	39,8±0,6	1,86±0,33	44,5±2,0
180	12,41±1,23	39,6±0,5	1,84±0,31	44,3±0,9
360	12,32±0,88	39,8±0,9	1,84±0,34	44,5±1,4

Как видно из представленных данных, краевой угол смачивания несколько повышается с понижением концентрации карбоксильных групп. Для окисления ПЭТФ ТМ в системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ стабильный угол смачивания составил $39,8 \pm 0,9^\circ$, концентрация карбоксильных групп — $12,42 \pm 0,71$ нМ/см², для окисления в системе Fenton/vis — соответственно $44,5 \pm 1,4^\circ$ и $1,86 \pm 0,33$, однако, тем не менее, значения остаются за пределами немодифицированных образцов. Снижение концентрации карбоксильных групп на поверхности может быть объяснено тем, что полярные группы, такие как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, могут переориентироваться с поверхности в массу полимера [11], что также происходит в случае применения плазмы, но при использовании окислителя пероксида водорода данный процесс значительно замедляется, и мембрана сохраняет гидрофильные свойства больше 1 года.

Широко описанный в литературе метод окисления ПЭТФ в плазме [11, 12] показывает, что старение ПЭТФ пленок происходит буквально за сутки и значения КУС возвращаются в исходное положение.

Другим важным параметром мембран является сохранение механических свойств и размеров наноканалов в ходе окисления. Механические свойства были оценены путем измерения прочности на разрыв. Было обнаружено, что экспериментально измеренные значения прочности на разрыв для травленных и окисленных мембран очень близки друг к другу и равны: $30,4 \pm 0,7$ кПа — для травлен-

ной ПЭТФ ТМ, $30,3 \pm 0,7$ кПа — для ПЭТФ ТМ, окисленной в системе H_2O_2/UV , и $30,5 \pm 0,7$ кПа — для ПЭТФ ТМ, окисленной в системе Fenton/vis. Это означает, что окисление происходит только на поверхности (внутренней и внешней), без повреждения основы полимерной структуры, что особо важно при дальнейшем использовании мембран.

Высокая производительность фильтров на основе ТМ в совокупности с их биологической стойкостью и строгой калибровкой пор обуславливает их ведущее место в экономическом сегменте фильтрующих материалов.

С целью изучения влияния процессов окисления на комплекс эксплуатационных свойств микрофильтрационных мембран нами были проведены исследования проницаемости и производительности образцов ПЭТФ ТМ, подвергнутых окислению в каждой из рассматриваемых систем окисления при условиях, соответствующих максимальному приросту гидрофильных групп на поверхности полимера, а также изменения производительности мембран со временем хранения.

Окисление поверхности ПЭТФ ТМ пероксидом водорода под действием УФ-излучения увеличивает производительность мембранных фильтров более чем на 25 % по сравнению со стандартными немодифицированными образцами. Однако данное увеличение производительности может быть также связано с уширением диаметров пор мембран. Для контроля изменения диаметра пор в ходе окисления был использован метод измерения газопроницаемости мембраны. Было найдено, что газопроницаемость мембран остается практически неизменной, что говорит о несущественном влиянии процесса окисления на геометрию и диаметр пор. Так, значение газопроницаемости для травленной ПЭТФ ТМ составило $45,2 \pm 0,5$ мл/мин·см², после окисления в системе H_2O_2/UV в течение 180 мин — $45,5 \pm 0,5$ мл/мин·см², в системе Fenton/vis — $44,8 \pm 0,6$ мл/мин·см². Эффективный диаметр пор, рассчитанный по уравнению Хагена-Пуазейля, составил для травленной мембраны $405,5 \pm 1,4$ нм, для окисленной в системе H_2O_2/UV — $406,4 \pm 1,5$ нм и в системе Fenton/vis — $404,4 \pm 1,4$ нм.

Данные экспериментов по производительности окисленных ПЭТФ ТМ и зависимость изменения производительности от времени старения представлены на рисунке 6.

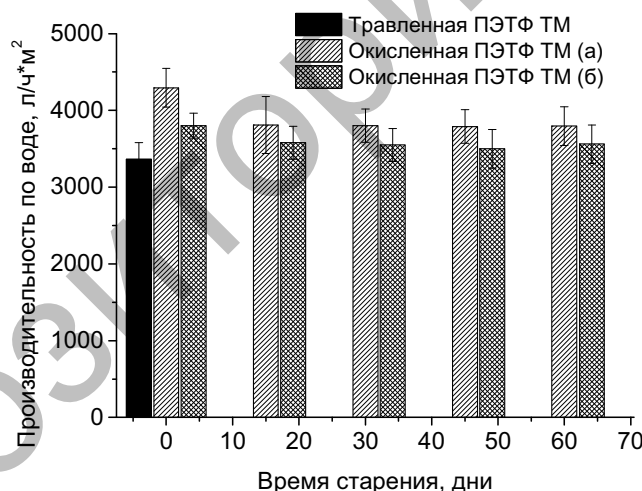


Рисунок 6. Изменение производительности по воде травленной, окисленной ПЭТФ ТМ в H_2O_2/UV (а) и в Fenton/Vis (б) с течением времени старения

Наблюдается незначительное понижение производительности в связи с ранее описанными процессами старения окисленных пленок. Таким образом, окисление ПЭТФ ТМ приводит к увеличению производительности мембран, что в свою очередь ведет к росту ресурса фильтра, полученного на основе ТМ.

Заключение

Таким образом было проведено исследование эффективности окисления ПЭТФ ТМ в системах H_2O_2/UV и Fenton/vis, были определены оптимальные условия, приводящие к увеличению концентрации концевых полярных COOH-групп, к повышению гидрофильности пленок. Установлено, что система H_2O_2/UV является более предпочтительной, так как она вызывает существенные изменения в гидрофильных свойствах мембраны и в то же время без какого-либо серьезного влияния на морфоло-

гию поверхности. С использованием современных физико-химических методов исследования (АСМ, РФЭС, ИК-спектроскопия) был проведен сравнительный анализ эффективности окисления ПЭТФ ТМ в различных системах окисления, установлены изменения в морфологии и химическом составе поверхности. Доказано, что повышение гидрофильности слоя поверхности приводит к увеличению производительности мембран по воде (более чем на 25 %). Исследование старения показало достаточную стабильность окисленного слоя. Данная методика рекомендована для дальнейшего исследования и внедрения в промышленную технологию получения трековых мембран с улучшенными фильтрационными параметрами.

Список литературы

- 1 Машенцева А.А., Антонов А.Ю., Горин Е.Г., Далелхан Б., Аубакиров Б.Н., Русакова А.В. Исследование технологических характеристик и структуры ПЭТФ мембран, полученных на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 // Актуальные вопросы мирного использования атомной энергии: Междунар. конф. молодых ученых и специалистов, посвящ. 20-летию образования НЯЦ РК и 55-летию образования ИЯФ НЯЦ РК. — Алматы: ИЯФ, 2012. — С. 30–32.
- 2 Changsheng Zh., Shengqiang N., Min Tang et al. Polymeric pH-sensitive membranes — A review // Progr. Polym. Sci. — 2011. — Vol. 36. — P. 1499–1520.
- 3 Ulbricht M., Belfort G. Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma. I. Treatment of polyacrylonitrile // J. Appl. Polym. Sci. — 1995. — Vol. 56. — P. 325.
- 4 Adiga S.P. Nanoporous membranes for medical and biological applications // Nanomedicine and Nanobiotechnology. — 2009. — Vol. 5. — P. 568–581.
- 5 Geismann C., Ulbricht M. Photoreactive functionalization of poly(ethylene terephthalate) track-etched pore surfaces with «smart» polymer systems // Macromol. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 206. — P. 268–281.
- 6 He D., Susanto H., Ulbricht M. Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes // Prog. Polym. Sci. — 2009. — Vol. 34. — P. 62–98.
- 7 Wu Sh., Xing J., Zheng C. et al. Plasma modification of aromatic polyamide reverse osmosis composite membrane surface // J. Appl. Polym. Sci. — 1997. — Vol. 64, № 10. — P. 1923.
- 8 Bryjak M., Gancarz I., Pozniak G. Plasma modified porous membranes // Chem. Papers. — 2000. — Vol. 54. — P. 496–505.
- 9 Антонов А.Ю., Нуязова Д.Т. Функционализация ПЭТФ нанопористых трековых мембран // Наука и образование 2013: Материалы VIII Междунар. науч. конф. молодых ученых. — Астана: Изд-во ЕНУ, 2013. — С. 259–263.
- 10 Korolkov I., Mashentseva A., Niyazova D., Güven O., Barsbay M., Zdorovets M. The effect of oxidizing agents/systems on the properties of track-etched PET membranes // Polymer Degradation and Stability. — 2014. — Vol. 107. — P. 150–157.
- 11 Knittel D., Schollmeyer E. Functional group analysis on oxidized surfaces of syntetic textile polymers // Talanta. — 2008. — Vol. 76. — P. 1136–1140.
- 12 Pelagade S.M., Singh N.L., Qureshi A., Rane R.S., Mukherjee S., Deshpande U.P. Investigation of surface properties of air-plasma treated polyethylene terephthalate (PET) films // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. — 2012. — Vol. 289. — P. 34.
- 13 Wang C., Zhang G., Wang X., Chen X. Effects of CF₄ plasma treatment on the moisture uptake, diffusion and WVTR of poly(ethylene terephthalate) flexible films // Surf. Coat. Technol. — 2011. — Vol. 205. — P. 4993.
- 14 Zhiwen Zh., Li R., Wenjiang F., Zhaia Zh., Yingjun W. Surface characterization of poly(ethylene terephthalate) films treated by ammonia low-temperature plasma // Appl. Surf. Sci. — 2012. — Vol. 258, No. 18. — P. 7207–7212.

И.В.Корольков

Полиэтилентерефталаттың тректік мембранасын тотықтыру арқылы түрлендіру және тотыққан бетті тұрақтылыққа зерттеу

Мақалада мембраналардың тасымалдау сипаттамаларын жақсарту және су өткізгіштігін арттыру мақсатымен полиэтилентерефталат негізіндегі тректік мембраналарды тиімді әрі улы емес тотықтыруға арналған заманауи тотықтыру жүйелерін қолдану нәтижелері көрсетілген. Тәжірибеде тотықтырудың жүйелері қолданылған: УК-жарығының астында H₂O₂ жүйесінде (H₂O₂/UV) және көзге көрінетін жарықтың астында Фентон жүйесінде (Fenton/vis). Түрлендірілген мембраналардың беті колориметрия, өлкелік сулау бұрышы, ИК-спектроскопия және рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия әдістерімен сипатталды. Тотықтыру H₂O₂/UV жүйесін қолданған кезде мембраналардың су өткізгіштігін 28 %-ға, Fenton/vis жүйесінде 13 %-ға арттырады. Сонымен қатар тотыққан беттің тұрақтылығы көрсетілген және тотыққан кабаттың ескіруі 360 күннің ішінде зерттелген.

I.V.Korolkov

Modification of polyethyleneterephthalate track-etched membranes by oxidation and aging study of the oxidized surface

In this study we present results on the application of advanced oxidation systems for effective and non-toxic oxidation of poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes (PET TeMs) to improve their wettability and water transport properties. Two oxidizing systems: H_2O_2 under UV irradiation (H_2O_2/UV) and Fenton system under visible light (Fenton/Vis) were compared. The surface of functionalized PET TeMs was characterized by using colorimetric assay, contact angle measurements, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results clearly showed that water permeability of PET TeMs treated with H_2O_2/UV was improved by 28 %, the same parameter was found to increase by 13 % in the case of Fenton/Vis treatment. The proposed oxidation technique is simple, environment friendly and not requiring special equipment or expensive chemicals. The surface hydrophilicity of the membranes stored for 360 days was analyzed. The hydrophilic properties of oxidized PET TeMs were found to be stable for a long period of time.

References

- 1 Mashentseva A.A., Antonov A.Yu., Gorin Ye.G., Dalelkhan B., Aubakirov B.N., Rusakova A.V. *Topical issues of peaceful use of nuclear energy: Proc. of conf. of young scientists, dedicated to 20th anniversary of INP RK and 55th anniversary of INP RK foundation, Almaty: IYaF, 2012, p. 30–32.*
- 2 Changsheng Zh., Shengqiang N., Min Tang et al. *Progr. Polym. Sci.*, 2011, 36, p. 1499–1520.
- 3 Ulbricht M., Belfort G. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 56, p. 325.
- 4 Adiga S.P. *Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2009, 5, p. 568–581.
- 5 Geismann C., Ulbricht M. *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, 206, p. 268–281.
- 6 He D., Susanto H., Ulbricht M. *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34, p. 62–98.
- 7 Wu Sh., Xing J., Zheng C. et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 64, 10, p. 1923.
- 8 Bryjak M., Gancarz I., Pozniak G. *Chem. Papers.*, 2000, 54, p. 496–505.
- 9 Antonov A.Yu., Niyazova D.T. *Science and education 2013: Proc. of VIII Int. sci. conf. of young scientists, Astana: ENU Publ.*, 2013, p. 259–263.
- 10 Korolkov I., Mashentseva A., Niyazova D., Güven O., Barsbay M., Zdorovets M. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 107, p. 150–157.
- 11 Knittel D., Schollmeyer E. *Talanta*, 2008, 76, p. 1136–1140.
- 12 Pelagade S.M., Singh N.L., Qureshi A., Rane R.S., Mukherjee S., Deshpande U.P. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.*, 2012, 289, p. 34.
- 13 Wang C., Zhang G., Wang X., Chen X. *Surf. Coat. Technol.*, 2011, 205, p. 4993.
- 14 Zhiwen Zh., Li R., Wenjiang F., Zhaia Zh., Yingjun W. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258, 18, p. 7207–7212.