

DOI: 10.32864/polymmattech-2021-8-1-40-49

УДК 544.72 + 66.067.1

## ГИДРОФИЛЬНЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫЕ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОМАСЛЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Г. Б. МЕЛЬНИКОВА<sup>1+</sup>, А. Е. СОЛОМЯНСКИЙ<sup>2</sup>, И. В. КОРОЛЬКОВ<sup>3,4</sup>, Т. А. ГЛЕВИЦКАЯ<sup>5</sup>, Т. Н. ТОЛСТАЯ<sup>1</sup>, С. А. ЧИЖИК<sup>1</sup>, М. В. ЗДОРОВЕЦ<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, 010008, г. Нур-Султан, Казахстан

<sup>4</sup>Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова, 1, 050032, г. Алматы, Казахстан

<sup>5</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Беларусь

*Проведено модифицирование поверхности полиэтилентерефталатных трековых мембран (ПЭТ-ТМ) однослойными пленками нафiona методом спин-коатинга и четырехслойными пленками хитозан/декстран сульфат натриевая соль (Хит/ДС)<sub>4</sub> методом послойного осаждения. Методами ИК-спектроскопии, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии изучено изменение структуры, химического состава и шероховатости поверхности после её модифицирования. Показано, что в результате формирования (Хит/ДС)<sub>4</sub> возрастают значения среднеарифметической и среднеквадратической шероховатостей от 7,5 нм и 14,2 нм до 11,0 нм и 19,1 нм соответственно, что свидетельствует об увеличении неоднородности поверхности ПЭТ-ТМ. Согласно данным газопроницаемости диаметр пор для мембран ПЭТ-200 в результате модифицирования уменьшается на 50 нм, а диаметр наибольшей поры остается без изменений. Методом статической силовой спектроскопии установлено, что значения модуля упругости поверхности увеличиваются от 235,5 МПа до 590,3 МПа и 367,5 МПа для мембран ПЭТ/нафион и ПЭТ/(Хит/ДС)<sub>4</sub> соответственно. В результате модифицирования значения краевого угла смачивания уменьшаются от 51° до 43,8° и 36,8° для пленок нафiona и Хит/ДС соответственно. Установлено возрастание значений полярной составляющей удельной поверхностной энергии, что обусловлено увеличением количества гидрофильных групп на поверхности трековых мембран. Для мембран ПЭТ-350 установлено увеличение производительности для всех типов растворителей (вода, о-ксилол и хлороформ), что обусловлено изменением поверхностных свойств в результате модифицирования. Наибольшие изменения производительности от 540 л/(м<sup>2</sup>·ч) до 831,6 л/(м<sup>2</sup>·ч) показаны для мембран ПЭТ-350/нафион при фильтрации хлороформа. В результате ультрафильтрации водных растворов смазочно-охлаждающих жидкостей установлено, что модифицированные нафионом или (Хит/ДС)<sub>4</sub> мембраны способствовали эффективной очистке вод — коэффициент задерживания достигал 97–98%. Таким образом показана возможность применения модифицированных мембран для эффективной очистки вод от эмульгированных нефтепродуктов.*

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, гидрофильность поверхности, декстран сульфат натриевая соль, нафион, полиэтилентерефталатные трековые мембраны, фильтрация, хитозан, смазочно-охлаждающие жидкости.

<sup>+</sup> Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: galachka@gmail.com

## HYDROPHILIC POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) TRACK-ETCHED MEMBRANES FOR SEPARATION OF OIL-WATER EMULSION

G. B. MELNIKOVA<sup>1+</sup>, A. E. SALAMIANSKI<sup>2</sup>, I. V. KOROLKOV<sup>3,4</sup>, T. A. HLIIVITSKAYA<sup>5</sup>, T. N. TOLSTAYA<sup>1</sup>, S. A. CHIZHIK<sup>1</sup>, M. V. ZDOROVETS<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovki St., 15, 220072, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus, F. Skorini St., 36, 220141, Minsk, Belarus

<sup>3</sup>L. N. Gumilyov Eurasian National University, Satpaev St., 5, 010008, Nur-Sultan, Kazakhstan

<sup>4</sup>The Institute of Nuclear Physics, Ibragimov St., 1, 050032, Almaty, Kazakhstan

<sup>5</sup>Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences, Surganova St., 13, 220072, Minsk, Belarus

*Poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes (PET TeMs) surfaces were modified with monolayer films of Nafion by spin-coating method and multilayers films of Chitozan/Sodium salt dextran sulfate (Chit/Dex) by Layer-by-Layer method. Structure, roughness of modified membrane surfaces were researched by IR-spectroscopy, atomic force and scanning electron microscopy. The values of centerline average roughness (c.l.a.) and root-mean-square (r.m.s.) roughness are increased from 7.5 and 14.2 nm to 11.0 and 19.1 nm respectively as result of TeMs modification with (Chit/Dex)<sub>4</sub> multilayers. So IT is shown that surface's heterogeneity of modified PET TeMs are increased. Modified membranes pores are uncovered. Gas-permeability test pore diameters of modified PET TeMs are decreased by 50 nm, and diameter of greatest pore is unchanged. It was shown with static force spectroscopy, that local elasticity modulus of modified PET TeMs surface are increased from 235.5 MPa (of initial TeMs) to 590.3 and 367.5 MPa for PET TeMs/Nafion and PET TeMs/(Chit/Dex)<sub>4</sub> respectively. Hydrophilic property of modified TeMs increased. Value of contact angle decreased from 51° to 43.8° u 36.8° for Nafion and (Chit/Dex)<sub>4</sub> respectively. Polar component of specific surface energy increased because of presence of hydrophilic groups on modified TeMs surface. The values of water, o-xylene, and chloroform flux of PET-350 increased that connected with change of surface properties complex as a result of modification. The greatest changes in productivity from 540 l/(m<sup>2</sup>·h) to 831.6 l/(m<sup>2</sup>·h) are shown for PET-350/nafion membranes during chloroform filtration. Modified membranes allow effective ultrafiltration separation water-cutting fluids emulsion. The retention coefficient of cutting fluids is of 97–98%. Hydrophilic membranes can be used for effective water purification from emulsified oil products.*

**Keywords:** atomic force microscopy, hydrophilic surfaces, sodium salt dextran sulfate, nafion, poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes, filtration, chitozan, cutting fluids.

Поступила в редакцию 13.02.2022

© Г. Б. Мельникова, А. Е. Соломянский, И. В. Корольков, Т. А. Глевицкая, Т. Н. Толстая, С. А. Чижик, М. В. Здоровец, 2022

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)  
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь  
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus  
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: [polmattex@gmail.com](mailto:polmattex@gmail.com)  
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

### Образец цитирования:

Мельникова Г. Б., Соломянский А. Е., Корольков И. В., Глевицкая Т. А., Толстая Т. Н., Чижик С. А., Здоровец М. В. Гидрофильные полиэтилентерефталатные трековые мембраны для разделения водомасляных эмульсий. // Полимерные материалы и технологии. 2022. Т. 8, № 1. С. 40–49.  
<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2022-8-1-40-49>

**Citation sample:**

Mel'nikova G. B., Solomyanskiy A. E., Korol'kov I. V., Glevitskaya T. A., Tolstaya T. N., Chizhik S. A., Zdorovets M. V. Hidrofil'nye polietilentereftalatnye trekovye membrany dlya razdeleniya vodomasyanykh emul'siy [Hydrophilic poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes for separation of oil-water emulsion]. *Polyimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2022, vol. 8, no. 1, pp. 40–49. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2022-8-1-40-49>

**Литература**

1. Жданов Г. С., Китаева Н. К., Баннова Е. А., Миняйло Л. В. Основные подходы к модифицированию трековых мембран из полиэтилентерефталата // Мембраны. Серия. Критические технологии. 2004. № 2(22). С. 3–8.
2. Гильман А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37, № 1. С. 20–26.
3. Venault A., Chen Li-An, Maggay I. V., Micah Belle Marie Yap Ang, Chang Hsiang-Yu, Tang Shuo-Hsi, Wang Da-Ming, Chou Chung-Jung, Bouyer D., Quémener D., Lee Kueir-Rarn, Chang Y. Simultaneous amphiphilic polymer synthesis and membrane functionalization for oil/water separation // *Journal of Membrane Science*, 2020, vol. 604, no. 1. doi: 10.1016/j.memsci.2020.118069
4. Соловьев А. Ю., Brynda E., Houska M., Bleha M., Шатаева Л. К. Нанесение многослойного белкового покрытия на поверхность полиэтилентерефталата // Высокомолекулярные соединения. 2003. Т. 45, № 9. С. 1574–1579.
5. Nisticò R., Scalapone D., Magnacca G. Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 248, pp. 18–29. doi: 10.1016/j.micromeso.2017.04.017
6. Shutava T. G., Livanovich K. S., Sharamet A. A. Layer-by-layer films of polysaccharides modified with polyethylene glycol and dextran // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, vol. 173, pp. 412–420. doi: 10.1016/j.colsurfb.2018.10.009
7. Korol'kov I. V.; Mashentseva A. A., Gueven O., Niyazova D. T., Barsbay M., Zdorovets M. V The Effect of Oxidizing Agents/Systems on the properties of track-etched PET Membranes // *Polymer Degradation and Stability*, 2014, vol. 107, pp. 150–157. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.008
8. Chizhik S.A., Huang Z., Gorbunov V.V., Myshkin N. K. Tsukruk V. V. Micromechanical properties of elastic polymeric materials as probed by scanning force microscopy // *Langmuir*, 1998, vol. 14, is. 10, pp. 2606–2609. doi: 10.1021/la980042p
9. Маханек А. А., Мельникова Г. Б., Петровская А. С., Чижик С. А., Сан Вейфу. Определение механических свойств тонких пленок методом статической силовой спектроскопии // Пленки и покрытия : сборник научных трудов 15-й Международной конференции, 18–20 мая 2021 г. / отв. ред. В. Г. Кузнецов. Санкт-Петербург : АМИГО-ПРИНТ, 2021. С. 230–234.
10. Johnson K. L., Kendall K., Roberts A. D. Surface energy and the contact of elastic solids // *Proceedings of the Royal Society A*, 1971, vol. 324, pp. 301–313. doi: 10.1098/rspa.1971.0141
11. Мохаммед Салем А. А., Мельникова Г. Б., Маханек А. А., Чижик С. А. Методические аспекты определения модуля упругости высокоэластичных материалов и биологических клеток методом силовой спектроскопии // *Механика машин, механизмов и материалов*. 2015. № 2 (31). С. 80–84.
12. Young T. An Essay on the Cohesion of Fluids // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, vol. 95, pp. 65–87.
13. Fowkes F. M. Calculation of work of adhesion by pair potential summation // *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, vol. 28, is. 3–4, pp. 493–505. doi: 10.1016/0021-9797(68)90082-9
14. Owens D. K., Wendt R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers // *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, vol. 13, is. 8, pp. 1741–1747. doi: 10.1002/app.1969.070130815
15. Kaniukov E. Yu, Shumskaya E. E., Yakimchuk D. V., Kozlovskiy A. L., Ibragimova M. A., Zdorovets M. V. Evolution of the polyethylene terephthalate track membranes parameters at the etching process // *Journal of Contemporary Physics*, 2017, vol. 52, no. 2, pp. 155–160. doi: 10.3103/S1068337217020098
16. Bil'dyukevich A. V., Plisko T. V., Branitskii G. A., Semenkevich N. G., Zharkevich I. L. Investigation of the morphology of polymer-inorganic capillary membranes based on polysulfone // *Petroleum Chemistry*, 2013, vol. 53, no. 7, pp. 521–528. doi: 10.1134/S0965544113070062
17. Мельникова Г. Б., Чижик С. А. Определение поверхностной энергии методом силовой спектроскопии // *Тепло- и массоперенос-2011: сборник научных трудов*. Минск : Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, 2011. С. 330–335.
18. Sun Y., Akhremitchev B., Walker G.C. Using the adhesive interaction between atomic force microscopy tips and polymer surfaces to measure the elastic modulus of compliant samples // *Langmuir*, 2004, vol. 20, pp. 5837–5845. doi:10.1021/la036461q

**References**

1. Zhdanov G. S., Kitaeva N. K., Bannova E. A., Minyaylo L. V. Osnovnye podkhody k modifitsirovaniyu trekovykh membran iz polietilentereftalata [The main approaches to the modification of track membranes made of polyethylene terephthalate]. *Membrany. Seriya. Kriticheskie tekhnologii* [Membranes. Series. Chemical technologies.], 2004, no. 2 (22), pp. 3–8.
2. Gil'man A.B. Vozdeystvie nizkotemperaturnoy plazmy kak effektivnyy metod modifikatsii poverkhnosti polimernykh materialov [Effect of low-temperature plasma as an effective method for modifying the surface of polymeric materials]. *Khimiya vysokikh energiy* [High Energy Chemistry], 2003, vol. 37, no. 1, pp. 20–26.
3. Venault A., Chen Li-An, Maggay I. V., Micah Belle Marie Yap Ang, Chang Hsiang-Yu, Tang Shuo-Hsi, Wang Da-Ming, Chou Chung-Jung, Bouyer D., Quémener D., Lee Kueir-Rarn, Chang Y. Simultaneous amphiphilic polymer synthesis and membrane functionalization for oil/water separation. *Journal of Membrane Science*, 2020, vol. 604, no. 1. doi: 10.1016/j.memsci.2020.118069
4. Solov'ev A. Yu., Brynda E., Houska M., Bleha M., Shataeva L. K. Nanesenie mnogosloynnogo belkovogo pokrytiya na po-verkhnost' polietilentereftalata [Application of a multilayer protein coating on the surface of polyethylene terephthalate]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [Polymer Science], 2003, vol. 45, no. 9, pp. 1574–1579.
5. Nisticò R., Scalapone D., Magnacca G. Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 248, pp. 18–29. doi: 10.1016/j.micromeso.2017.04.017
6. Shutava T. G., Livanovich K. S., Sharamet A. A. Layer-by-layer films of polysaccharides modified with polyethylene glycol and dextran.

- Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, vol. 173, pp. 412–420. doi: 10.1016/j.colsurfb.2018.10.009
7. Korolkov I. V.; Mashentseva A. A., Gueven O., Niyazova D. T., Barsbay M., Zdorovets M. V The Effect of Oxidizing Agents/Systems on the properties of track-etched PET Membranes. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, vol. 107, pp. 150–157. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.008
  8. Chizhik S.A., Huang Z., Gorbunov V.V., Myshkin N. K. Tsukruk V. V. Micromechanical properties of elastic polymeric materials as probed by scanning force microscopy. *Langmuir*, 1998, vol. 14, is. 10, pp. 2606–2609. doi: 10.1021/la980042p
  9. Makhanev A. A., Mel'nikova G. B., Petrovskaya A. S., Chizhik S. A., San Veyfu. Opredelenie mekhanicheskikh svoystv tonkikh plenok metodom staticheskoy silovoy spektroskopii [Determination of mechanical properties of thin films by static force spectroscopy]. *Sbornik nauchnykh trudov 15 Mezhdunarodnoy konferentsii «Plenki i pokrytiya»* [Proc. 15 th Int. Conf. “Films and Coatings”]. Ed. V. G. Kuznetsov. Sankt-Peterburg : MIGO-PRINT Publ., 2021, pp. 230–234.
  10. Johnson K. L., Kendall K., Roberts A. D. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society A*, 1971, vol. 324, pp. 301–313. doi: 10.1098/rspa.1971.0141
  11. Mokhammed Salem A. A., Mel'nikova G. B., Makhanev A. A., Chizhik S. A. Metodicheskie aspekty opredeleniya modulya uprugosti vysokoelastichnykh materialov i biologicheskikh kletok metodom silovoy spektroskopii [Methodological aspects of determining the modulus of elasticity of highly elastic materials and biological cells by force spectroscopy]. *Mekhanika mashin, mekhanizmov i materialov* [Mechanics of Machines, Mechanisms and Materials], 2015, no. 2 (31), pp. 80–84.
  12. Young T. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, vol. 95, pp. 65–87.
  13. Fowkes F. M. Calculation of work of adhesion by pair potential summation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, vol. 28, is. 3-4, pp. 493–505. doi: 10.1016/0021-9797(68)90082-9
  14. Owens D. K., Wendt R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, vol. 13, is. 8, pp. 1741–1747. doi: 10.1002/app.1969.070130815
  15. Kaniukov E. Yu, Shumskaya E. E., Yakimchuk D. V., Kozlovskiy A. L., Ibragimova M. A., Zdorovets M. V. Evolution of the polyethylene terephthalate track membranes parameters at the etching process. *Journal of Contemporary Physics*, 2017, vol. 52, no. 2, pp. 155–160. doi: 10.3103/S1068337217020098
  16. Bil'dyukevich A. V., Plisko T. V., Branitskii G. A., Semenkevich N. G., Zharkevich I. L. Investigation of the morphology of polymer-inorganic capillary membranes based on polysulfone. *Petroleum Chemistry*, 2013, vol. 53, no. 7, pp. 521–528. doi: 10.1134/S0965544113070062
  17. Mel'nikova G. B., Chizhik S. A. Opredelenie poverkhnostnoy energii metodom silovoy spektroskopii [Determination of surface energy by force spectroscopy]. *Teplo- i masso-perenos-2011* [Heat and mass transfer–2011]. Minsk : Institut teplo- i massobmena NAN Belarusi Publ., 2011, pp. 330–335.
  18. Sun Y., Akhremitchev B., Walker G.C. Using the adhesive interaction between atomic force microscopy tips and polymer surfaces to measure the elastic modulus of compliant samples. *Langmuir*, 2004, vol. 20, pp. 5837–5845. doi:10.1021/la036461q