

## СТРУКТУРА И ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛБ-ПЛЕНКАМИ НАФИОНА

Г. Б. Мельникова<sup>1</sup>, О. Г. Ледвиг<sup>2</sup>, А. Л. Козловский<sup>3,4</sup>, М. В. Здоровец<sup>3,4</sup>,  
Е. Е. Шумская<sup>5</sup>, Е. Ю. Канюков<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук  
Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка,  
Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Институт ядерной физики, Астана, Казахстан

<sup>4</sup>Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан

<sup>5</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси  
по материаловедению, Минск, Беларусь

*Методом атомно-силовой микроскопии изучена структура моно-  
слойных ЛБ-пленок нафiona и композиционных, содержащих наночасти-  
цы оксида кремния, на поверхностях полисульфоновых ультрафильтра-  
ционных и полиэтилентерефталатных трековых мембранах. Установ-  
лен различный характер изменения гидрофильных свойств поверхно-  
стей после модифицирования мембран.*

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, гидрофильные свой-  
ства, наночастицы оксида кремния, нафion, пленки Ленгмюра–Блод-  
жетт.

**Введение.** Одним из перспективных и широко используемых методов фор-  
мирования ультратонких монослоев является технология Ленгмюра–Блод-  
жетт (ЛБ) [1]. Суть ЛБ-метода – получение моно- и полимолекулярных плен-  
нок путем переноса на поверхность подложки монослоев амфифильных сое-  
динений, образующихся на поверхности жидкости. Подобные пленки могут  
использоваться в наноэлектронике, биотехнологиях, робототехнике, медици-  
не, химии, оптике [2]. ЛБ-метод позволяет встраивать в монослой различные  
молекулы и молекулярные комплексы, в т. ч. и биологически активные [3].  
С использованием данного метода возможны изменение свойств поверхности  
монослоя и, как результат, формирование качественных пленочных покрытий  
за счет точного контроля толщины получаемой пленки, однородности покры-  
тия, низкой шероховатости и высокой, при подборе правильных условий, ад-  
гезии пленки к поверхности. Свойства пленок можно также легко варьировать,  
изменяя структуру полярной головки амфифильной молекулы, состав монос-  
лоя, а также условия выделения – состав субфазы и поверхностное давление.  
Формирование тонких нанометровой толщины покрытий позволяет придать  
поверхности макрообъектов требуемые гидрофильные свойства.

ЛБ-метод применяется для создания ионообменных мембран, например, на основе нафiona [4]. Мембраны типа «Nafion» позволяют создавать ионоselectивные электроды, сенсоры, широко используются при электродиализе, и в системах очистки воды [5]. Мембраны, модифицированные нафionом, также используются в разработке топливных элементов [6]. В работе [7] было показано, что включение наночастиц оксида кремния в структуру нафiona позволяет улучшить вольтамперные характеристики, повысить термостабильность материала и уменьшить коэффициент теплового расширения.

*Цель работы* – модифицирование поверхности полисульфоновых ультрафильтрационных и гидрофобных трековых мембран пленками нафiona для изменения гидрофильных свойств поверхности.

**Материалы и методы исследования.** В работе для формирования монослойных пленок на поверхности мембран использовали горизонтальный тип формирования при сжатии монослоя, достигаемом одновременным движением двух барьеров на установке «Автоматизированный комплекс для модифицирования поверхностей мембран молекулярными и ультратонкими слоями» (Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Беларусь).

В работе был использован коммерческий продукт «Nafion» (Sigma-Aldrich), который представляет собой 5 %-ную суспензию (плотность 0,874 г/см<sup>3</sup>, эквивалентный вес (EW) 1100 г на 1 г сульфокислоты) полимера в низших алифатических спиртах и воде.

Суспензию наночастиц оксида кремния диаметром 10–30 нм (Sigma-Aldrich) готовили в этиловом спирте с концентрацией 1 мг/мл. Были сформированы пленки из суспензий следующих составов: исходный коммерческий нафion; нафion, разбавленный этиловым спиртом (в объемном соотношении 1:1); нафion и суспензия наночастиц SiO<sub>2</sub> в этиловом спирте в соотношении 1 : 1,15 г соответственно.

Монослои формировали на полисульфоновых (ПС) ультрафильтрационных (МИФИЛ-ПС, Беларусь) и полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) трековых мембранах, полученных в Институте ядерной физики (г. Астана, Казахстан).

Ультрафильтрационные ПС-мембраны представляют собой пористые анизотропные пленки с тонким (0,5–5 мкм) активным слоем на крупнопористой основе из того же полимерного материала. Мембрана нанесена на армирующую подложку из нетканого полиэфира, обеспечивающего требуемые механические характеристики.

Исследование структуры сформированных пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе NT-206 (ОДО «Микротест-машины», Беларусь) с использованием стандартных кремниевых кантилверов NSC 11 А («Mickromasch», Эстония), жесткостью 3 Н/м и радиусом кривизны не более 10 нм.

Изучение гидрофобно-гидрофильных свойств поверхностей осуществляли методом лежащей капли на основании краевых углов смачивания, рассчитанных по геометрическим параметрам, капли с использованием программного

обеспечения «SurfaceEnergyMeasuring» [8]. Изображения профилей капель на поверхности образцов фиксировали с помощью оптической системы, оснащенной видеокамерой (НТЦ «ЛЭМТ» БелОМО, Беларусь).

**Результаты исследования.** Ранее [9] на основании АСМ-исследований было показано, что для ПС-мембран характерна асимметричная структура, благодаря которой достигается высокая производительность фильтрации и задерживание растворенных веществ. Поверхность ПС-мембраны состоит из системы переплетенных волокон, образующих поры диаметром 100–200 нм (рассматриваются поры, расположенные на исследуемой поверхности АСМ-методом).

В результате нанесения на ПС-мембрану пленки нафiona (поверхностное давление формирования 5 и 9 мН/м) можно предположить о формировании однородного слоя, структура которого повторяет рельеф поверхности исходной мембраны (рис. 1).

В случае использования суспензии нафiona в этиловом спирте формирование плотного монослоя (рис. 2) происходит при более высоких поверхностных давлениях – 23 мН/м. Значение среднеквадратичной шероховатости меньше, чем для исходной мембраны, и оставляет 3,7 нм.

Значение краевого угла смачивания поверхности модифицированных мембран соответствует исходным подложкам и составляет  $72^\circ \pm 2^\circ$ . Следует отметить, что краевой угол смачивания монослоя нафiona на предварительно гидрофилизированной пластине кремния также составляет  $70^\circ$  независимо от поверхностного давления формирования пленки.

В случае композиционных пленок нафiona с наночастицами оксида кремния формирование монослоя определяется направлением структурирования наночастиц оксида кремния на пористой подложке, а также характерно огибание наночастиц полимерной составляющей пленки (рис. 1, в). При давлении формирования монослоя (нафion +  $\text{SiO}_2$ ) 9 мН/м поверхность характеризуется более гидрофильными свойствами (краевой угол смачивания составил  $37^\circ$ ) по сравнению с исходной мембраной. В случае формирования данного типа пленки при более высоком давлении (16 мН/м) значения краевого угла смачивания

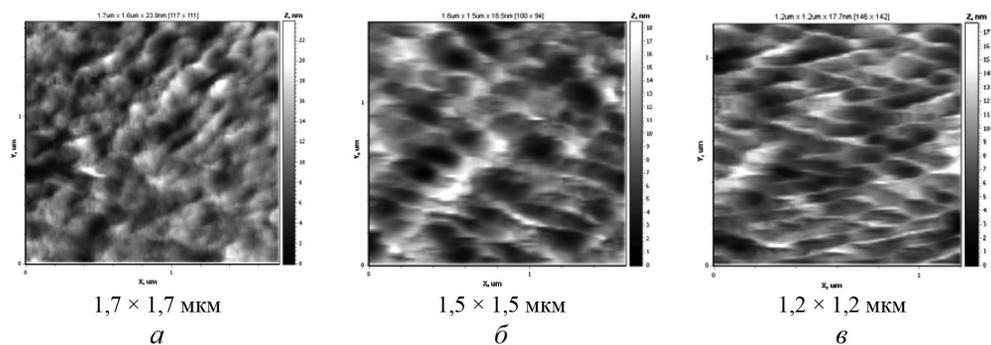


Рис. 1. АСМ-изображения структуры ЛБ-пленок на ПС-мембране:  
*a* – Nafion; *б* – Nafion +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; *в* – Nafion +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

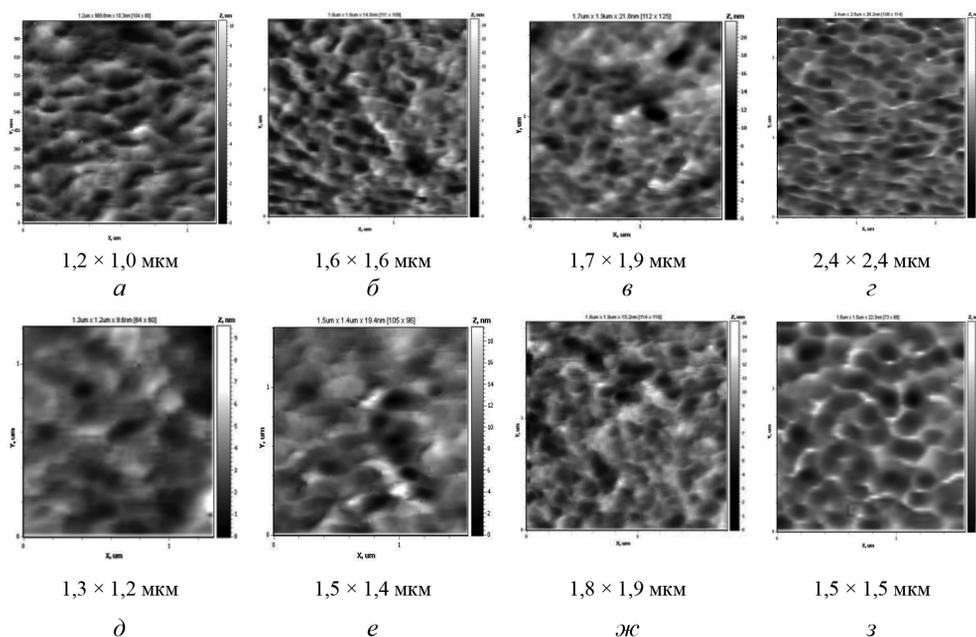


Рис. 2. АСМ-изображения структуры: *a* – ПЭТФ (100); *б* – ПЭТФ (100) / нафийон; *в* – ПЭТФ (100) / (нафийон + этиловый спирт); *г* – ПЭТФ (100) / (нафийон + SiO<sub>2</sub>); *д* – ПЭТФ (200); *е* – ПЭТФ (200) / нафийон; *ж* – ПЭТФ (200) / (нафийон + этиловый спирт); *з* – ПЭТФ (200) / (нафийон + SiO<sub>2</sub>)

соответствуют исходной ПС-мембране. Можно сделать вывод, что в первом случае определяющими гидрофильные свойства будут наночастицы оксида кремния, в случае более плотной пленки – нафийон.

Для трековых ПЭТФ-мембран характерна система сквозных пор диаметром 100 и 200 нм (рис. 2, *a*, *д*). Краевой угол смачивания исходных трековых мембран составляет 93,85°, что указывает на их умеренно гидрофобные свойства.

На поверхности трековых мембран, по сравнению с ПС, была сформирована более плотная пленка при давлении 30 мН/м (рис. 2, *б*, *е*). Согласно АСМ-данным плотный слой полиэлектролита огибают поры исходной мембраны, тем самым уменьшая их диаметр на 10–20 нм. По сравнению с исходными образцами установлено присутствие утолщенных образований вокруг пор мембраны. Монослой нафийона, полученный из разбавленного спиртового раствора, более тонкий и менее плотный по сравнению с пленкой, сформированной из коммерческого продукта Nafion (рис. 2, *в*, *ж*). Структура модифицированных мембран подобна исходной поверхности, значение среднеквадратичной шероховатости соответствует таковому для исходных образцов. Диаметр пор равен значениям для исходных мембран.

В случае формирования композиционных структур нафийона с наночастицами оксида кремния на поверхности гидрофобных трековых мембран с диаметром пор 100 нм образуется две области – островковая и однородная пленка (рис. 2, *г*). Образование данных структур может быть объяснено высокими

поверхностными давлениями формирования композиционных монослоев, близкими к коллапсу монослоя. При формировании пленки на трековой мембране с диаметром пор 200 нм наночастицы оксида кремния структурируются вокруг пор мембраны, образуя характерные кольца (рис. 2, з).

В результате модификации для трековых, по сравнению с ультрафильтрационными мембранами, установлен принципиально иной характер изменения гидрофильных свойств поверхности. Нанесение пленки нафiona на мембрану с диаметром пор 100 позволяет увеличить гидрофильные свойства поверхности и уменьшить краевой угол смачивания до 23°. В случае модифицирования мембраны ПЭТФ (200) – до 62°. Аналогичная тенденция уменьшения краевого угла смачивания наблюдается после формирования пленки из разбавленной суспензии нафiona на трековых мембранах: для модифицированных ПЭТФ (100)-мембран значения составили 28°, образцов ПЭТФ (200) – 77,3°. Для поверхностей, модифицированных пленкой нафiona с наночастицами оксида кремния, характерна умеренная гидрофилизация поверхности (значения краевого угла смачивания снижаются до 70°).

Предполагаем, что различный характер изменения гидрофильных свойств поверхности для используемых мембран связан не только с природой модифицирующего вещества, но и с плотностью распределения пор по площади исследуемой поверхности. Учесть вклад неоднородностей в значения краевого угла смачивания можно с помощью уравнения Вентеля–Дерягина [10].

**Заключение.** В результате проведенных исследований методом АСМ изучена структура поверхности исходных и модифицированных ПС ультрафильтрационных и ПЭТФ трековых мембран. Модификация поверхности позволила уменьшить диаметр пор исходных мембран. Показан также различный характер изменения гидрофильных свойств поверхности двух типов мембран в результате модифицирования монослойными пленками нафiona и композиционными, содержащими наночастицы оксида кремния. Полученные образцы позволят расширить область применения мембран, а также увеличить срок их службы за счет уменьшения загрязнения в процессе фильтрации.

## Литература

1. Блинов, Л. М. Ленгмюровские пленки / Л. М. Блинов // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155. – № 3. – С. 443–444.
2. Блинов, Л. М. Физические свойства и применение ленгмюровских пленок / Л. М. Блинов // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 152. – № 3. – С. 701–702.
3. Lin Hsiu-Li Effect of Triton-X on the preparation of Nafion / PTFE composite membranes / Lin Hsiu-Li [et al.] // J. Membr. Sci. – 2004. – V. 237, № 1–2. – P. 1–7.
4. Bertoncello, P. Fabrication and physico-chemical properties of Nafion Langmuir–Schaefer films / P. Bertoncello [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2002. – Vol. 4. – P. 4036–4043.
5. Jakubik, W. P. Investigations of the polyaniline and nation bilayer sensor structure in SAW system / W. P. Jakubik, M. Urbańczyk, E. Maciak, M. Urbanczyk // J. De Physicue. – 2006. – Vol. 137. – P. 99–102.

6. Kreuer, K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells / K. D. Kreuer // J. Membrane Sci. – 2001. – Vol. 185. – P. 29–39.
7. Jinjun Shi, Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: / Dissertation Doctor of Philosophy: 27.02.2008 / Jinjun Shi – Dayton, United States – 2008. – P. 127.
8. Сергейченко, А. В. Программное обеспечение для определения свободной поверхностной энергии твердых тел / А. В. Сергейченко, Г. Б. Мельникова, С. А. Чижик // Приборостроение-2009 : материалы 2-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 11–13 нояб. 2009 г. / БНТУ ; редкол. : О. К. Гусев [и др.]. – Минск, 2009. – С. 225–226.
9. Melnikova, G. B. Structure and mechanical properties of ultrafiltration membranes modified with Langmuir–Blodgett films / G. B. Melnikova [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 55, Is. 5. – P. 406–412.
10. Должникова, В. Д. О строении адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ на границе раствор – твердое тело / В. Д. Должникова, Б. Д. Сумм // Вестн. Моск. гос. ун-та. Сер. 2. Химия. – 1998. – Т. 39. – № 6. – С. 408–412.

УДК [576.31+539.31]:539.25

## КОМПЛЕКСНОЕ ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ И РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУР НА СВОЙСТВА МЕМБРАН КЛЕТОК КРОВИ ПАЦИЕНТОВ С САХАРНЫМ ДИАБЕТОМ 2 ТИПА

Г. Б. Мельникова<sup>1</sup>, А. С. Петровская<sup>1</sup>, Т. Н. Толстая<sup>1</sup>,  
Е. Э. Константинова<sup>1</sup>, О. Н. Шишко<sup>2</sup>, С. А. Чижик<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Беларусь

*Представлены результаты исследования влияния комплексных воздействий различных температур и наночастиц оксида кремния на механические свойства эритроцитов и тромбоцитов методом атомно-силовой микроскопии. Установлено изменение агрегационных свойств клеток после инкубирования при повышенных температурах и с наночастицами.*

**Ключевые слова:** структура мембран, эритроциты, тромбоциты, наночастицы оксида кремния, атомно-силовая микроскопия, модуль упругости, сила адгезии, скорость оседания эритроцитов.

**Введение.** На основании выявленных положительных эффектов наночастицы в современной медицине широко используются для направленной адресной доставки физиологически активных веществ, для обеспечения непосредственного усвоения гидрофобных веществ тканями организма. С целью защиты наночастиц от иммунных реакций применяют эритроциты в качестве транспортеров. Однако современными исследователями показано возможное негативное воздействие нанообъектов на функции организма [1]. Токсический эффект искусственных нанообъектов на биологические системы определяется