

ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ КАК ЭЛЕМЕНТ ТЕМПЛЕЙТНОГО СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУР. I. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ

А.В. Сергеев, А.Н. Нечаев, Н.В. Первов, С.В. Власов*, Б.В. Мchedlishvili*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва

* Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова

Темплейтный (шаблонный) синтез с использованием трековых мембран сейчас начал применяться для получения различного рода наноструктур. Основным элементом этого синтеза – трековая мембрана должна обладать разнообразными, зачастую противоречивыми, свойствами. Методы химического модифицирования мембран – один из простых путей придания им требуемых физико-химических свойств. Разработаны методы химической модификации поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата водорастворимыми полимерами, такими как различные поли-N-виниламиды, поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, гепарин. Исследовано влияние модификации на структуру пор, электроповерхностные и адсорбционные свойства трековых шаблонов. В зависимости от применяемого полимера-модификатора использование данных методов позволяет контролируемым образом изменять знак и величину заряда поверхности мембран, а также ее адсорбционную активность по отношению к модельным адсорбатам (белкам и красителям). Найдены режимы модификации, позволяющие многократно (до 30 раз) снизить адсорбцию этих веществ. Разработанные методы модификации не приводят к существенным изменениям геометрии пор и селективных свойств трековых ультра- и микрофильтрационных мембран, используемых в темплейтном синтезе.

Ключевые слова: темплейтный (шаблонный) синтез, трековые мембраны, водорастворимые полимеры, химическая модификация поверхности, адсорбция.

Template synthesis with the use of track membranes has applied to produce nanostructures of different types. The basic element of the synthesis – track membrane have to have various properties. The methods of chemical modification – is one of the simple ways to give the membranes the required physical-chemical properties. The methods of polyethyleneterephthalate track membranes surface modification with water-soluble polymers were developed. The modifying agents were different poly-N-vinylamides, polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, heparin. Depending on the modifying agent it was possible to change controllably both the template surface charge sign and its value and the surface adsorption activity regarding model adsorbates (proteins and dyes). The modification regimes that allowed to decrease (down to 30 times) the adsorption loss of the adsorbates on the track template surface were found. The developed modification methods did not lead to essential changes of pores geometry of track ultra- and microfiltration membranes that are used in template synthesis.

Key words: template synthesis, track membranes, water-soluble polymers, chemical modification of surface, adsorption.

1. Введение

В темплейтном (матричном, шаблонном) синтезе различного рода наноструктур большей частью используются трековые мембраны [1]. При этом синтез, например, наностриг, нанопроволок, нанотрубок ведется напылением металлов и/или полимеров на поверхность пор трековых мембран с последующим отслоением шаблона (трековой мембраны) от получаемой системы наноземента. Понятно, что поры трекового шаблона (матрицы) должны обладать набором хорошо контролируемых физико-химических свойств: определенным по знаку и

величине зарядом; требуемыми функциональными группами, гидрофильно-гидрофобным балансом; контролируемой адсорбцией и т.д. И одним из подходов к получению трековых мембран с подобным набором свойств является модифицирование поверхности их пор.

Ранее было показано, что методы, которые используются для модификации мембранных материалов, могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся методы, нацеленные на изменение физико-химических свойств тонкого приповерхностного слоя полимера мембраны, а методы второй группы заключаются в нанесении на поверхность мем-

браны низко- или высокомолекулярных соединений, формирующих слой с заданными свойствами.

Проведенный обзор литературных данных и результаты собственных исследований показали, что газофазные методы модификации, относящиеся к первой группе, могут быть эффективно использованы, в основном, для изменения гидрофильности поверхности ТМ [2-4].

Анализ имеющихся литературных данных [5-6] и результаты собственных исследований показывают, что трековые мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), коммерчески выпускаемые сейчас, обладают относительно высокой адсорбционной активностью по отношению, например, к биологически-активным веществам (белкам, вирусам) [7-8].

Поэтому получение трековых шаблонов с требуемыми адсорбционными свойствами может позволить значительно расширить спектр их использования в темплейтном синтезе. А наиболее эффективным подходом к решению этой задачи может оказаться применение методов химической модификации, относящихся ко второй группе, упомянутой выше.

К достоинствам этих методов следует отнести широкий спектр подходов к модифицированию поверхности полимерных пористых систем и чрезвычайное разнообразие веществ, которые могут быть использованы в качестве модификаторов, что может обеспечить возможность синтеза мембран с требуемым комплексом физико-химических свойств поверхности.

Для модификации полимерных мембранных материалов (и ТМ – в частности) наибольшее распространение нашли методы радиационно- или плазмаиницированной прививки и полимеризации [9]. В зависимости от применяемого полимера или мономера с использованием этих методов описано получение ТМ: с различной степенью гидрофильности поверхности [10-12], с требуемыми зарядовыми свойствами поверхности [13]. В работах [14, 15] описана принципиальная возможность модификации ТМ радиационно-химической прививкой так называемых "умных" полимеров. Использование последних для модификации ТМ очень перспективно, кстати, так как открывает новые возможности в области конструирования мембранных наноструктур – клапанов, дозаторов и т.д.

Однако, авторами практически всех вышеупомянутых работ, связанных с использованием радиационно-химических методов модификации ТМ, отмечается, что данные методы эффективно могут быть применены для модификации ТМ только с размерами пор, превышающими 200-400 нм. При модификации трековых мембран с меньшими порами не всегда возможно обработать веществом-модификатором поверхность всего порового пространства мембраны. Кроме того в ряде работ отмечается, что даже при небольших степенях прививки (2-4%) происходит существенное уменьшение диаметра пор модифицированных мембран вследствие заполнения прежде всего устьев пор модифицирующим агентом.

Другим подходом к модифицированию поверхности трековых мембран является использование химической прививки или адсорбции. В работах [11÷17] описаны методы модификации поверхности ТМ за счет прививки или адсорбции различных поверхностно активных веществ (ПАВ), биологически активных веществ или полимеров, позволяющие регулировать степень гидрофильности, знак и величину заряда, адсорбцию белков и некоторые другие свойства поверхности трековых мембран. В большинстве исследований, посвященных данным методам, отмечается также, что их использование не приводит к существенным изменениям структуры морфологии мембран.

Так, в работе [16] с целью снижения адсорбции белков ультрафильтрационные ТМ модифицировались γ -аминопропилтриэтоксисилоном (использовалась методика модификации, разработанная для макропористых кремнезёмов [18]). На полученных мембранах наблюдалось заметное снижение адсорбции цитохрома и лизоцима – основных белков. Менее заметно снижалась адсорбция нейтральных белков (гемоглобина и γ -глобулина). Адсорбция же кислых белков (овальбумина и пепсина) немного увеличивалась в результате модификации. Снижение адсорбционной активности кислых белков авторы связывают с гидрофилизацией поверхности в результате модификации.

Гидрофилизация или гидрофобизация поверхности мембран может достигаться за счет её модификации растворами поверхностно ак-

тивных веществ [19]. Установлено, что при этом происходит снижение адсорбционной активности поверхности по отношению к биополимерам.

Анализ литературных данных показывает, что на настоящее время публикаций, связанных с созданием методов модификации для получения трековых мембран с требуемыми адсорбционными свойствами поверхности, очень мало, и кроме того в имеющихся работах не представлены результаты исследований влияния модификации на комплекс основных физико-химических свойств поверхности, структуру и эксплуатационные свойства модифицированных ТМ. Поэтому задача разработки новых методов модификации, которые позволили бы получать ТМ с контролируемой адсорбционной активностью поверхности, является актуальной.

В данном разделе представлены результаты исследований по созданию новых методов модификации поверхности трековых мембран из ПЭТФ с целью снижения адсорбционной активности их поверхности по отношению к различным типам адсорбатов. В качестве модификаторов мы предложили использовать водорастворимые полимерные материалы, в частности, различные поли-N-виниламиды (ПНВА), поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленгликоль (ПЭГ) и др. Интерес к данным веществам обусловлен тем, они достаточно широко используются для модификации или иммобилизации различных пористых систем [20]. Так, в работе [18] описано, что с целью уменьшения нежелательной адсорбции на поверхности макропористых кремнезёмов проводилась их модификация одним из представителей ПНВА – поливинилпирролидоном (ПВП). Отметим также, что фирма "Миллипор" рекламирует коммерческие ТМ, модифицированные ПВП, не приводя, правда, каких-либо данных по способу изготовления этих мембран и величин адсорбции биополимеров на их поверхности [27].

Основной целью описанных ниже исследований являлась разработка методов химической модификации трековых шаблонов (мембран) из полиэтилентерефталата различными типами водорастворимых полимеров и изучение влияния модификации на адсорбционную активность поверхности ТМ, их поровую структуру и эксплуатационные свойства.

2. Методики экспериментов

В работе использовались трековые микрофильтрационные шаблоны (мембраны) изотропной структуры из ПЭТФ с диаметрами пор $D=200$ нм (плотность пор $1,5 \cdot 10^8$ см⁻²) толщиной 8-10 мкм и трековые ультрафильтры с асимметричной структурой пор, синтезированные в Лаборатории ядерных реакций им Г.Н. Флорова ОИЯИ.

Для модификации поверхности ТМ были использованы: поливинилпирролидон, поливинилкапролактан (ПВК) и их сополимеры с концевыми гидроксильными группами, синтезированные с использованием оригинальных методик [21]; поливинилпирролидон – препарат "Гемодез" (производитель ОАО "Красформа", Красноярск, Россия); полиэтиленмин (ПЭИ) (производитель BASF, Германия); гепарин – препарат "Гепарин" (производитель "Биохеми", Австрия); полиэтиленгликоль (производитель Loba Feinchemie Австрия); поливиниловый спирт (полимер был синтезирован на кафедре коллоидной химии МГУ им. М.В. Ломоносова). Все полимеры использовались без дополнительной очистки.

В работе исследовалась адсорбция модельных адсорбатов (лизоцима, гемоглобина, овальбумина и красителя родамина С) из водных растворов. Адсорбционные свойства поверхности мембран-шаблонов исследовались двумя методиками: в статическом режиме (образец измельченной мембраны помещался в раствор адсорбата) и в динамическом режиме (раствор адсорбата пропускали через исследуемую мембрану). Адсорбция белков измерялась только в статических условиях, исходная концентрация белков (C_0) составляла 0,1-0,2 мг/мл. Адсорбция красителей была измерена как в статических условиях, так и в динамических условиях, исходная концентрация красителя составляла $\approx 0,005$ мг/мл. Время адсорбции определялось установлением равновесия между адсорбентом и раствором адсорбата по экспериментально полученным кинетическим кривым. Концентрацию белков и красителей определяли по оптической плотности растворов в ультрафиолетовой ($\lambda=280$ нм) или видимой области ($\lambda=560$ нм) спектра.

Адсорбцию (А), измеренную в статических условиях, рассчитывали на единицу массы образца мембраны (m), а измеренную в динамических условиях – на площадь полной поверхности мембраны (S); рассчитывали также процент адсорбционных потерь (а) – отношение разности концентраций адсорбата в растворе до и после адсорбции к концентрации исходного раствора адсорбата.

Электроповерхностные свойства трековых шаблонов исследовались методом потенциала течения с использованием хлор-серебряных электродов. В эксперименте снималась зависимость разности потенциалов ΔE , возникающей на мембране при пропускании под давлением $\Delta P \cdot 10^{-2}$ М раствора КС1 с рН=2÷9. Разность потенциалов возникает вследствие увлечения потоком жидкости диффузионной части двойного электрического слоя. Величина тангенса угла наклона $\Delta E/\Delta P$ (потенциал течения) использовалась для определения знака заряда поверхности и расчета ζ -потенциала по формуле Смолуховского [22]. В расчетах использовалось объемное значение электропроводности. Так как концентрация растворов была достаточно высокой, это не вносило заметную погрешность в результаты расчетов.

Производительность мембран исследовалась в режиме тупиковой фильтрации. Для этого ТМ помещалась в фильтрационную ячейку статического типа, над мембраной создавался перепад давления определенной величины, и измерялся поток жидкости (дистиллированной воды) через мембрану. Гидродинамический диаметр пор рассчитывали по формуле Пуайзеля [23]. При этом точность расчета определяется функцией распределения диаметров пор по размеру, т.к. в этот метод заложено допущение, что все поры имеют одинаковый размер.

Исследование селективных свойств трековых ультрафильтров проводилось с использованием методики, разработанной А.Н. Черкасовым [7, 24]. Калибровку трековых ультрафильтров проводили модельной смесью глобулярных белков и низкомолекулярных веществ с последующим анализом молекулярно-массового распределения компонентов пермеата с помощью эксклюзионной хроматографии. Молекулярные массы (ММ) веществ данной смеси лежат в области 10^2 - 10^6 кДа, что полностью перекрывает

диапазон диаметров пор ультрафильтрационных мембран, а также дает возможность регистрировать нанопоры и дефекты микронных размеров. Селективные свойства мембран характеризовали кривой задержания $\phi(M)$

$$\phi(M) = 1 - \frac{C_p(M)}{C_b(M)},$$

где $C_p(M)$ и $C_b(M)$ – концентрации глобулярного белка в пермеате и концентрате соответственно, или ее характерными параметром – номинальным молекулярно-массовым пределом M_L . Эта величина определяется ММ глобулярного белка, который задерживается исследуемой мембраной на 90%.

Параллельно данная методика позволяет определить производительность мембраны, коэффициент восстановления производительности после ультрафильтрации (FRR), провести порометрию мембраны: вычислить средний радиус селективных пор (R_{UF}) по уравнению зависимости стоксовского радиуса глобулярного белка от его молекулярной массы; толщину селективного слоя (l_s); наличие микроскопических дефектов в структуре мембраны (D_2).

3. Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы была исследована возможность модификации трековых шаблонов (мембран) коммерческими препаратами ПНВА, в частности, 6% раствором ПВП с ММ=18 кДа (препарат "Гемодез") за счет адсорбции модификатора на поверхности мембраны. Для этого образец мембраны погружался в 1% водный или водноспиртовый раствор полимера на 10 мин, затем ТМ подвергали тепловой обработке при 120°C в вакуум-сушильном шкафу в течение 1 часа. Контроль за изменением состояния поверхности после модификации осуществлялся электроповерхностным и адсорбционными методами.

Было установлено, что у модифицированных мембран не наблюдается изменения как электроповерхностных, так и адсорбционных свойств. Это говорит о том, что обработка поверхности ТМ в данном режиме либо не сопровождается адсорбцией полимера-модификатора, либо происходит быстрый смыв слоя модифицирующего агента с поверхности мембраны в ходе экспериментов по исследованию ее электроповерхностных или адсорбционных свойств.

Для обеспечения более прочной связи между поверхностью мембраны и модифицирующим агентом была использована другая методика модификации. Нами был предложен способ нанесения ПНВА, содержащих функциональные (гидроксильные) группы на конце полимерных цепей, способные образовывать сложноэфирную связь с карбоксильными группами, присутствующими на поверхности ТМ из ПЭТФ. Для этих целей были синтезированы следующие ПНВА: ПВП с ММ=15 кДа, ПВК с ММ=21 кДа и их сополимеры (с соотношением винилкапролактама и винилпирролидона 90:10, 51:49, 15:85) с концевыми функциональными группами. Мембраны обрабатывались 1% водным или водно-спиртовым раствором полимера-модификатора, после чего сушились при 130⁰С под вакуумом. Предполагалось, что при проведении модификации в таких условиях произойдет реакция между спиртовыми группами ПНВА и карбоксильными группами ТМ, и реагент будет прочно удерживаться на поверхности за счет образования ковалентной связи. Модификация приведет к экранированию отрицательного заряда, создаваемого карбоксильными группами, к закрытию гидрофобных участков ПЭТФ, и, как следствие – к снижению адсорбционной активности ТМ по отношению к дифильным ионогенным веществам.

В ходе проведенных исследований было установлено, что в результате модификации производительность мембран по воде и их гидродинамический диаметр пор не изменяются.

Для выяснения механизма взаимодействия между полимерами-модификаторами и поверхностью мембраны нами были проведены ИК-спектроскопические исследования образцов модифицированных ТМ. Полученные данные не позволили однозначно установить образование химической связи между карбоксильными группами полимера мембраны и гидроксильными группами полимеров-модификаторов. Были обнаружены смещения полос поглощения в области 1680-1760 см⁻¹, указывающие на участие карбоксильных и сложноэфирных групп ПЭТФ в образовании водородных связей с молекулами ПНВА [25]. Данный факт свидетельствует скорее в пользу адсорбционного механизма взаимодействия между модификатором и поверхностью мембраны.

Результаты исследования адсорбционных свойств модифицированных ТМ по отношению к красителю и модельным белкам (гемоглобину (рI~7), овальбумину (рI~5) и лизоциму (рI~11)) представлены в табл. 1 и 2.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что после модификации ТМ ПВК и ПВП и их сополимерами адсорбционные потери родамина С уменьшаются в 2-5 раз. Наибольший эффект снижения адсорбции нейтрального красителя наблюдается при модификации ТМ сополимером ПВК и ПВП (90:10) и гомополимером ПВК. Следовательно, с целью снижения адсорбции дифильных ионогенных веществ нейтральной природы необходимо проводить модификацию поверхности ТМ полимерами именно такого состава. Модификация ТМ в данных условиях сопровождается снижением адсорбционной активности их поверхности ко всем исследованным белкам. Из данных табл. 2 видно, что на поверхности ТМ после модификации ПВК заметно уменьшается адсорбция всех использованных белков и особенно кислого белка – овальбумина (удельная адсорбция снижается в 2,3 раза).

Можно предположить, что такое снижение адсорбции белков и красителя на модифицированных ТМ связано с уменьшением кулоновских взаимодействий между адсорбатом и поверхностью мембраны. Так, результаты проведенных нами ранее исследований показывают, что высокая адсорбция лизоцима на поверхности исходных ТМ связана в основном с электростатическим притяжением между отрицательно заряженной поверхностью ТМ из ПЭТФ и суммарно положительно заряженными (при данном рН) глобулами белка. Следовательно, модификация должна приводить к изменению поверхностного заряда мембраны. Однако, проведенные исследования электроповерхностных свойств ТМ показали, что заряд их поверхности в нейтральной области рН в результате модификации практически не изменяется, следовательно, уменьшение адсорбционной активности может быть связано с уменьшением вклада гидрофобных взаимодействий. Действительно, нами было обнаружено, что краевые углы смачивания у модифицированных ПНВА мембран снижаются до величины 55⁰-60⁰ (75⁰ – краевой угол смачивания ТМ из ПЭТФ [11]). Таким образом,

Таблица 1. Адсорбционные свойства ТМ, модифицированных водными растворами ПВК, ПВП и их сополимерами, по отношению к родамину С ($C_0=0,0052$ мг/мл, $S=143$ см²)

Тип мембраны	$A \times 10^2$, мкг/см ²	a, %
Исходная ТМ	6,05	33,4
ТМ+ПВК	1,53	8,5
ТМ+Сополимер ПВК-ПВП (90:10)	1,18	6,6
ТМ+Сополимер ПВК-ПВП (51:49)	3,07	17,0
ТМ+Сополимер ПВК-ПВП (15:85)	3,28	18,1
ТМ+ПВП	2,72	15,1

Таблица 2. Адсорбционные свойства ТМ, модифицированных водно-спиртовым раствором ПВК по отношению к белкам ($C_0=0,2$ мг/мл, $m=50$ мг)

Белок	Исходная ТМ		ТМ+ПВК	
	A, мг/г	a, %	A, мг/г	a, %
Овальбумин	3,1	16	1,3	7
Гемоглобин	7,2	36	5,1	25
Лизоцим	5,4	27	4,3	20

эффект снижения адсорбции у модифицированных мембран связан с закрытием гидрофобных адсорбционных центров на их поверхности.

Следует также отметить, что отсутствие изменений электроповерхностных свойств у мембран после модификации ПНВА подтверждает сделанное ранее предположение об отсутствии химического взаимодействия между полимером мембраны и модификаторами.

Таким образом, было установлено, что модификация ТМ из ПЭТФ ПНВА, содержащими спиртовые группы, происходит без образования химической связи, а по механизму адсорбции. Обработка ТМ данными полимерами приводит к уменьшению адсорбционной активности их поверхности по отношению к дифильным ионогенным веществам (белкам, красителям). Эффективность снижения адсорбции может регулироваться путем изменения химического состава модифицирующего полимера. Снижение адсорбции происходит, по-видимому, за счет закрытия гидрофобных участков ПЭТФ гидрофильными полимерами-модификаторами.

Далее будут описаны методы модификации трековых шаблонов другими типами водорастворимых полимеров: полиэтиленгликолем, поливиниловым спиртом, гепарином.

Для связывания модифицирующих полимеров с поверхностью ТМ нами был предложен

метод обработки с использованием бифункционального связующего агента, способного к химическому взаимодействию как с поверхностью ТМ, так и с полимерами-модификаторами. В качестве такого бифункционального агента использовался полиэтиленимин – водорастворимый полимер, аминогруппы которого способны образовывать полиэлектролитный комплекс с карбоксильными группами поверхности ТМ из ПЭТФ и функциональными группами полимеров модификаторов.

Нами были разработаны режимы нанесения полиэтиленимина и последующей обработки этих мембран различными водорастворимыми полимерами, при которых образующийся модифицирующий слой остается гидролитически стабильным в диапазоне рН 3÷9. Образование полиэлектролитного комплекса между карбоксильными группами поверхности мембраны, ПЭИ и функциональными группами модификатора, а также его стабильность контролировались по изменению заряда поверхности мембраны после каждого этапа обработки.

Результаты исследований электроповерхностных свойств модифицированных ТМ при различных значениях рН представлены в табл. 3.

Изменение значений изоэлектрических точек модифицированных ТМ по сравнению с исходной ТМ является свидетельством изменения

Таблица 3. Изоэлектрические точки ТМ, модифицированных водорастворимыми полимерами за счет образования полиэлектролитного комплекса.

Тип мембраны	pI±ΔpI
Исходная ТМ	3,0±0,5
ТМ+ПЭИ	6,2±0,9
ТМ+ПЭИ+ПВП	4,5±0,7
ТМ+ПЭИ+ПВС	5,2±0,8
ТМ+ПЭИ+гепарин	3,7±0,5
ТМ+ПЭИ+ПЭГ	4,7±0,7

Таблица 4. Адсорбционные свойства ТМ, модифицированных водорастворимыми полимерами за счет образования полиэлектролитного комплекса, по отношению к родамину С ($C_0=0,0051$ мг/мл, $S=143$ см²).

Тип мембраны	$A \times 10^2$, мкг/см ²	a, %
Исходная ТМ	4,72	25,5
ТМ+ПЭИ	2,18	12,4
ТМ+ПЭИ + ПВП	1,35	7,7
ТМ+ПЭИ + ПВС	2,07	11,6
ТМ+ПЭИ + гепарин	2,13	12,0
ТМ+ПЭИ + ПЭГ	1,23	6,9

Таблица 5. Адсорбционные свойства ТМ, модифицированных водорастворимыми полимерами за счет образования полиэлектролитного комплекса, по отношению к белкам ($C_0=0,1$ мг/мл, $m=50$ мг).

Тип мембраны	Белок		
	Овальбумин (pI≈5)	Гемоглобин (pI≈7)	Лизоцим (pI≈11)
	A, мг/г	A, мг/г	A, мг/г
Исходная ТМ	3,30	6,52	6,65
ТМ+ПЭИ	2,37	3,82	3,20
ТМ+ПЭИ+ПВП	4,40	2,72	0,40
ТМ+ПЭИ+гепарин	1,90	4,71	5,80
ТМ+ПЭИ+ПВС	4,40	3,10	2,70
ТМ+ПЭИ+ПЭГ	2,40	0,20	0,90

величины поверхностного заряда мембран. Видно, что использование предложенного нами метода модификации ТМ из ПЭТФ позволяет варьировать заряд поверхности мембран в достаточно широких пределах.

Исследования производительности полученных мембран показали, что модификация не приводит к существенным изменениям гидродинамического диаметра пор трековых шаблонов.

Результаты исследования адсорбционных свойств полученных образцов модифицированных мембран по отношению к модельным белкам и красителю представлены в табл. 4 и 5.

Полученные данные показывают, что использование всех предложенных вариантов модифицирования приводит к снижению адсорбции модельного красителя на поверхности ТМ. Наибольший эффект такого снижения наблюдается на поверхности ТМ, модифицированных ПЭИ и ПВП; ПЭИ и ПЭГ. При сопоставлении полученных данных с результатами электрокинетических исследований (табл. 3) видно, что при этих вариантах модификации происходит максимальное изменение заряда поверхности.

Предложенные нами варианты модификации существенным образом влияют и на адсорбционную активность поверхности ТМ по

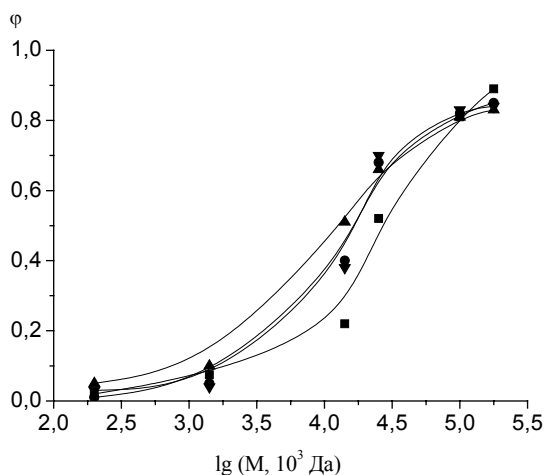


Рис. 1. Кривые задержания смеси модельных белков ультрафильтрационными ТМ:
 1 – исходная ТМ;
 2 – ТМ модифицированная ПЭИ+ПЭГ;
 3 – ТМ модифицированная ПЭИ+ПВП;
 4 – ТМ модифицированная ПЭИ+гепарин.

отношению к белкам. Так, адсорбция модельных белков значительно снижается в результате практически всех вариантов модифицирования ТМ с использованием ПЭИ в качестве полимера-грунта. Так, например, модификация ТМ ПЭИ и гепарином наиболее эффективна для снижения адсорбции кислого белка (адсорбция овальбумина уменьшается в 1,7 раза), использование для модификации ПЭГ и ПВП наиболее эффективно для снижения адсорбции основного и нейтрального белков (величина адсорбции

уменьшается в 7-16 и 2,5-30 раз соответственно).

Столь значительное снижение адсорбции белков и красителя, наблюдаемое для модифицированных ТМ, можно объяснить экранированием полимерами-модификаторами центров адсорбции электростатической и гидрофобной природы на поверхности мембран. Подтверждением этого предположения является обнаруженное изменение электроповерхностных свойств и гидрофилизация поверхности (табл. 6.) модифицированных мембран.

Таким образом, разработанные нами режимы модификации позволяют в широком диапазоне регулировать знак, величину заряда поверхности и адсорбционные свойства трековых шаблонов из ПЭТФ.

Как говорилось выше, модификации водорастворимыми полимерами за счет образования полиэлектролитного комплекса не приводят к существенным изменениям поровой структуры изотропных микрофильтрационных ТМ. На наш взгляд, было бы интересным оценить возможность использования разработанных нами методик для модификации трековых шаблонов с меньшими диаметрами пор и, в частности, трековых ультрафильтров.

Для проведения таких исследований нами были использованы трековые ультрафильтрационные мембраны с асимметричной структурой пор с $D \approx 15-20$ нм. В отличие от изотропных ТМ, использованных в данной работе, структу-

Таблица 6. Краевой угол смачивания поверхности ТМ из ПЭТФ, модифицированных водорастворимыми полимерами за счет образования полиэлектролитного комплекса.

Тип мембраны	Исходная ТМ	ТМ+ПЭИ	ТМ+ПЭИ+гепарин	ТМ+ПЭИ+ПВП	ТМ+ПЭИ+ПЭГ
Краевой угол смачивания, θ , градус	75±5	70±5	40±5	60±5	55±5

Таблица 7. Основные структурно-селективные характеристики трековых ультрафильтров, модифицированных водорастворимыми полимерами за счет образования полиэлектролитного комплекса

Тип мембраны	G, 10^{-4} м/с·0,1 МПа	$M_L, 10^3$, Да	R_{UF} , нм	l_s , нм	FRR, %
Исходная ТМ	32,0	60	9,6	500	40
ТМ+ПЭИ+ ПЭГ	39,2	67	10,0	500	65
ТМ+ПЭИ+ПВП	29,6	70	9,4	500	75
ТМ+ПЭИ+гепарин	28,8	54	9,4	400	60

ра пор асимметричных трековых мембран характеризуется наличием тонкого (300-500 нм) селективного слоя, диаметр пор в котором значительно (в 3-5 раз) меньше диаметра пор в основной толщине матрицы мембраны [26].

С использованием описанной выше методики модификации был получен ряд образцов трековых ультрафильтров с нанесенным со стороны селективного слоя полимером - модификатором. Основные ультрафильтрационные характеристики исходной и модифицированных мембран, полученные методом калибровки, представлены на рис. 1 и в табл. 7. Видно, что по основным структурным и селективным характеристикам (размерам пор, номинально отсекаемой молекулярной массе, толщине селективного слоя и дисперсии кривой задержания) модифицированные мембраны оказываются близкими к исходной мембране, то есть, модификация существенно не меняет поровую структуру мембраны.

С точки зрения практического использования важно то, что модификация приводит к возрастанию параметра восстановления потока (FRR) от 40% до величин 60-75%. Последние величины характерны для современных гидрофильных ультрафильтрационных мембран сетчатой структуры. Данный параметр является чрезвычайно важным для ультрафильтрационных мембран, т.к. ярко характеризует процессы необратимой адсорбции.

4. Выводы

Разработаны режимы модификации поверхности трековых шаблонов для темплейтного синтеза наноструктур гомополимерами ПВП и ПВК а также их сополимерами, содержащими гидроксильные группы на конце полимерных цепей. Установлено, что взаимодействие поверхности трековых шаблонов с данными поли-N-виниламидами происходит по механизму адсорбции. Модификация поверхности ТМ сопровождается уменьшением адсорбции всех использованных модельных адсорбатов – белков и красителей, эффект снижения адсорбции может регулироваться химическим составом сополимера-модификатора. Снижение адсорбционной активности поверхности модифицированных мембран можно объяснить экранированием гидрофобных участков полимерной матрицы

мембраны гидрофильным полимером-модификатором.

Предложен метод модификации ТМ водорастворимыми полимерами (такими как поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, гепарин) за счет образования полиэлектролитного комплекса при использовании в качестве полимера-посредника полиэтиленимина. Обнаружено, что в зависимости от применяемого полимера-модификатора использование данного метода позволяет контролируемым образом изменять электроповерхностные (знак и величину заряда) и адсорбционные свойства пор трековых шаблонов. Снижение адсорбции модельных адсорбатов – белков и красителя, наблюдаемое для модифицированных ТМ, можно объяснить экранированием полимерами-модификаторами адсорбционно-активных центров электростатической и гидрофобной природы на поверхности мембран.

Проведенные исследования показали, что разработанные методы модификации не приводят к существенным изменениям основных структурно-селективных свойств трековых ультра- и микрофильтрационных мембран, используемых в темплейтном синтезе наноструктур.

В следующем разделе работы будут описаны сами методы темплейтного синтеза наноструктур и основные свойства последних.

Авторы выражают благодарность П.Ю. Апелю (Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова ОИЯИ) за предоставленные образцы асимметричных трековых мембран, Ю.Э. Киришу и Ю.М. Попкову (ГНЦ РФ "Курчатовский институт") за синтез поливинилпирролидона, поливинилкапролактама и их сополимеров с концевыми гидроксильными группами, использованных для модификации ТМ, Н.В. Митрофановой и В.В. Березкину (Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН), а также Т.Д. Хохловой (МГУ) за активную помощь в синтезе модифицированных трековых шаблонов и изучении их физико-химических свойств.

Литература

1. Martin Ch.R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach. // Science. V.266, 23 December 1994, p.1961-1967.

2. *Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M., Potryasai V.V., Orelovich O.L.* A high-frequency plasma-discharge effect on poly(ethylene)terephthalate films exposed to heavy ions. // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. 2000. В171, p.448-454.
3. *Пронин В.А., Горнов В.Н., Липин А.В., Лобода П.А., Мчедливили Б.В., Нечаев А.Н., Сергеев А.В.* Ионно-лучевой метод модификации поверхности трековых мембран // Журнал технической физики. 2001. Т.71. № 11, с.96-100.
4. *Сергеев А.В., Хатайбе Е.В., Березкин В.В., Нечаев А.Н., Чихачева И.П., Зубов В.П., Мчедливили Б.В.* Газофазная модификация поверхности полимерных пленок, облученных тяжелыми ионами, и трековых наночастиц дифторидом ксенона. // Коллоид. журн. 2003. Т.65. №1, с.93-97.
5. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. – М.: Мир, 1999. с.513.
6. *Хохлова Т.Д., Виленский А.И., Мчедливили Б.В.* Адсорбционные свойства ультрафильтрационных трековых мембран из полиэтилентерефталата и поликарбоната // Коллоид. журн. 1998. Т.60. № 4, с.574-575.
7. *Cherkasov A.N., Tsareva S.V., Polotsky A.E.* Selective properties of ultrafiltration membranes from the standpoint of concentration polarization and adsorption phenomena // J. Membr. Sci. 1995. V.104, p.157-164.
8. *Черкасов А.Н.* Экспресс-анализ структуры ультрафильтрационных мембран в ходе их разработки // Мембраны. 2002. № 14, с.3-17.
9. *Черкасов А.Н., Власова О.Л., Царева С.В. и др.* Ультрафильтрация на ядерных фильтрах // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. № 2, с.323-328.
10. *Кабанов В.Я.* Получение полимерных биоматериалов с использованием радиационно-химических методов // Успехи химии. 1998. Т.9. № 67, с.861-895.
11. *Кочкодан В.М., Брык М.Т., Мчедливили Б.В. и др.* Привитая полимеризация стирола на поверхности полиэтилентерефталатных ядерных фильтров // Укр. хим. журн. 1987. Т.53. № 1, с.29-31.
12. *Шатаева Л.К., Ряднова И.Ю., Нечаев А.Н., Сергеев А.В., Чихачева И.П., Мчедливили Б.В.* Особенности смачивания и адсорбционных свойств трековых мембран на основе полиэтилентерефталата. // Коллоид. журн. 2000. Т.62. № 1, с.126-132.
13. *Shue F., Clarotti G., Sledz J., Mas A., Geckeler K.E., Gopel W., Orsetti A.* Possibilities offered by plasma modification and polymerization to enhance the bio- and hemocompatibility of polyester membranes. // Makromol. Chem. 1993. V.73, p.217-236.
14. *Кочкодан В.М., Брык М.Т.* Привитая полимеризация акриловой кислоты на поверхности полиэтилентерефталатных ядерных фильтров // Докл. АН УССР. Серия Б. 1986. № 8, с.29-31.
15. *Yoshida, M., Asano, M., Omichi, H., Spohr, R., Kata-kai, R.* Substrate-specific functional membranes based on etched ion tracks. // Radiat. Meas. 1997. V.28, p.799-810.
16. *Shtanko N.I., Kabanov V.Ya., Apel P.Yu. et al.* Preparation of permeability-controlled track membranes on the basis of "smart" polymers. // J. of Membrane Science. 2000. V.179, p.155-161.
17. *Хохлова Т.Д., Мчедливили Б.В.* Адсорбция белков на трековых полиэтилентерефталатных мембранах, модифицированных γ -алюминопропилтриэтоксидом. // Коллоид. журн. 1996. Т.58. № 6, с.846-849.
18. *Хохлова Т.Д.* Адсорбция дифильных ионогенных веществ из воды и природа поверхности. Диссертационная работа на соискание ученой степени доктора химических наук. М., 2001. 249 с.
19. *Коликов В.М., Мчедливили Б.В.* Хроматография биополимеров на макропористых кремнеземах. – Л.: Наука, 1986. 190 с.
20. *Виленский А.И., Олейников В.А., Мчедливили Б.В.* // Химия высоких энергий. 1992. Т.26. № 4, с.300.
21. *Иммобилизованные ферменты.* Под ред. И.В. Березина. М.: МГУ, 1976, с.147-160.
22. *Kirsh Y. E.* Water soluble poly-N-vinylamides. Synthesis and physicochemical properties.// John Wiley and Sons, Chichester, N. Y., Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto. 1998. p.233.
23. *Григорьев О.Н.* Электрокинетические явления. Изд. ЛГУ, 1973.
24. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974. С. 192.
25. *Черкасов А.Н., Пасечник В.А.* Мембраны и сорбенты в биотехнологии. – Л.: Химия. 1991.
26. *Кири Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. – М.: Наука, 1998. 252 с.
27. *Нечаев А.Н., Березкин В.В., Виленский А.И. и др.* Асимметричные трековые мембраны // Мембраны. 2000. № 6, с.17-25.
28. 1994-1995 Millipore Direct – каталог фирмы "Миллипоре", Millipore Corporation, Bedford, MA U.S.A., 93-235, 1993, p. 24-26.