

05;11

## Трековые лавсановые мембраны, модифицированные фуллеренами, и сорбция на них нитроксильного радикала

© Ю.Ф. Бирюлин, Ю.Ю. Костецкий, М.Ф. Кудояров,  
М.Я. Патрова, Д.А. Сыкманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: biryulin@mail.ioffe.ru  
„НПФ ТРЕМ“ С.-Петербург  
National University of Singapore, 10 Kent Ridge Crescent, Singapore 119260

Поступило в Редакцию 1 февраля 2005 г.

Созданы фуллеренсодержащие трековые мембраны на основе лавсановой пленки с физическим методом „закрепления фуллеренов“  $C_{60}$  на их поверхности. Мембраны охарактеризованы методами: ИК-спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии, атомно-силовой микроскопии, электронного парамагнитного резонанса. Показано наличие агрегатов фуллерена  $C_{60}$  на поверхности таких мембран. Изучены сорбционные свойства фуллеренсодержащих трековых лавсановых мембран в экспериментах по сорбции нитроксильного радикала Тетро. Установлено значительное превосходство сорбционной способности лавсановых мембран, модифицированных фуллеренами, по сравнению с исходными трековыми мембранами.

**Введение.** В настоящее время хорошо известны и используются на практике полимерные мембраны для разного рода задач. В их ряду занимают свое место и трековые мембраны, отличающиеся высокой селективностью. Известны способы изготовления трековых мембран на основе полиэтилентерефталатной (ПЭТФ, лавсан) пленки и их успешные применения [1,2]. В данной работе, используя высокую адсорбционную способность собственно фуллеренов в водных растворах [3], показана возможность резкого повышения сорбционной способности полимерных мембран, модифицированных фуллеренами. В нашем случае, учитывая высокую химическую стойкость лавсана, был использован физический способ „прививки“ фуллеренов на его поверхность.

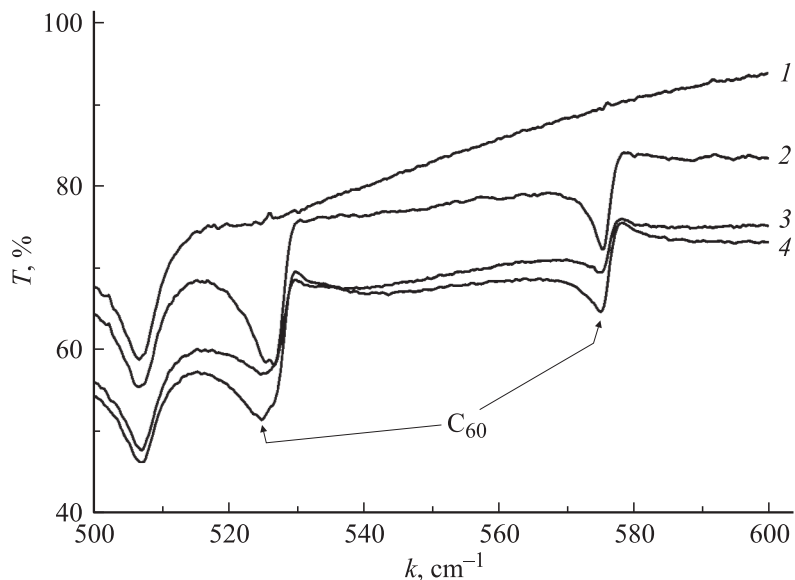
**Материалы и методы.** Для изготовления трековых мембран (ТМ) использовалась ПЭТФ-пленка толщиной  $10\ \mu\text{m}$ , которая облучалась тяжелыми ионами, ускоренными на циклотроне ФТИ РАН на оборудовании ЗАО „НПФ ТРЕМ“ [4]. В результате последующей физико-химической обработки получались ТМ с диаметрами пор около  $0.4\ \mu\text{m}$  и пористостью около 8%, при этом общая площадь поверхности ТМ с учетом внутренней поверхности пор на порядок больше внешней поверхности ПЭТФ-пленки.

Трековая мембрана покрывалась агрегатами фуллеренов  $\text{C}_{60}$ . Отдельные образцы ТМ в процессе осаждения фуллеренов из раствора облучались ультрафиолетом (УФ). Предполагалось, что УФ-облучение инициирует процесс образования связей между фуллеренами и ПЭТФ-пленкой и „закрепит“ фуллерен на поверхности мембран. Во всех экспериментах для сравнения использовался исходный лавсан. Образцы были охарактеризованы методами: ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Для проверки сорбирующей способности изготовленных и модифицированных ТМ в качестве адсорбента использовался нитроксильный радикал (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxil) [Темро]. Это соединение имеет циклическую структуру, близкую к фуллереновым кольцам, и дает характерный сигнал ЭПР, позволяющий легко его идентифицировать.

Модифицированные и исходные лавсановые ТМ погружались в  $1\ \text{mmole}$  раствор Темро на 2 суток, затем высушивались в комнатных условиях без нагрева в течение 1 суток. Количество адсорбированного Темро оценивалось по сигналу ЭПР.

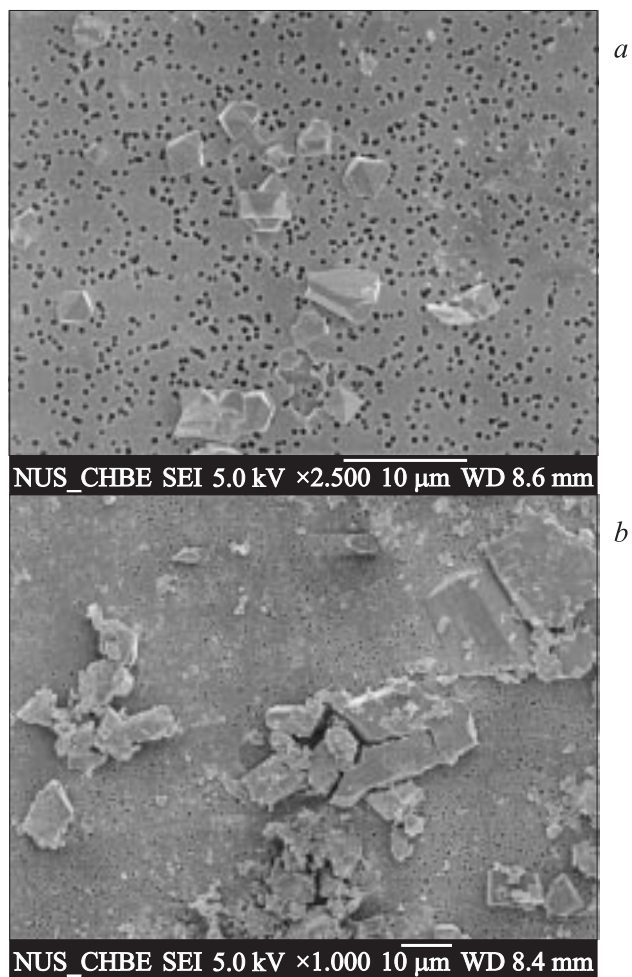
**Результаты.** Наличие фуллеренов в ТМ подтверждено спектрами ИК-поглощения (рис. 1). На нем видны отчетливые характеристические полосы поглощения фуллерена  $527$  и  $576\ \text{cm}^{-1}$  [5]. Образец 1 — исходная лавсановая ТМ. Образцы 2–4 представляли собой модифицированные ТМ с разным временем УФ-экспозиции. Образец 2 — без экспозиции, 3 — с экспозицией, эквивалентной дозе УФ для сенсibilизации латентных треков при получении ТМ, 4 — с экспозицией в два раза большей, чем для образца 3. Образцы 2–4 имеют характеристические полосы поглощения  $\text{C}_{60}$ , тогда как исходная лавсановая ТМ — нет. С увеличением времени экспозиции происходит сдвиг полос  $\text{C}_{60}$  в область меньших волновых чисел, что может указывать на фотополимеризацию фуллерена [6].



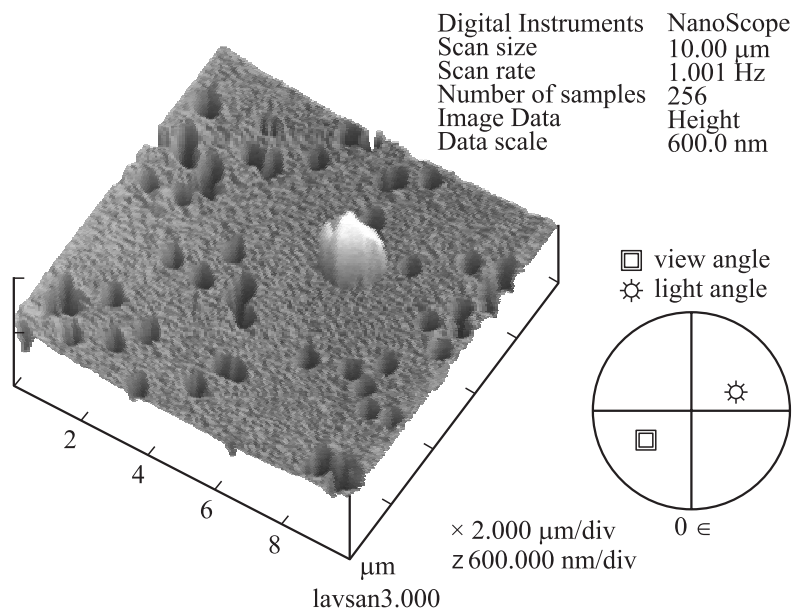
**Рис. 1.** Спектр ИК-пропускания исходной (1) и модифицированных фуллеренами (2–4) лавсановых ТМ.

Типичные СЭМ изображения поверхности мембран показаны на рис. 2, *a, b*. На рис. 2, *a* приведена поверхность мембраны, не подвергавшейся УФ-облучению. Видны микрокристаллы фуллерена правильной формы с соответствующей огранкой. Средний размер кристаллитов составляет 4–5  $\mu\text{m}$ , что на порядок больше диаметра пор ТМ. На рис. 2, *b* показана поверхность мембраны после УФ-облучения. В данном случае кристаллиты не имеют четкой огранки, как на рис. 2, *a*, и выглядят разрушенными. Предположительно, УФ-облучение частично фотополимеризовало кристаллы фуллерена и, в результате, возникшие внутренние напряжения разрушили кристаллиты.

На рис. 3 показано изображение поверхности, модифицированной фуллеренами ТМ, полученное методом АСМ. Видны поры и кристалл фуллерена. Характерная высота рельефа поверхности существенно меньше размера видимого кристаллита и составляет 50 nm. Высота рельефа не модифицированной лавсановой ТМ несколько меньше —



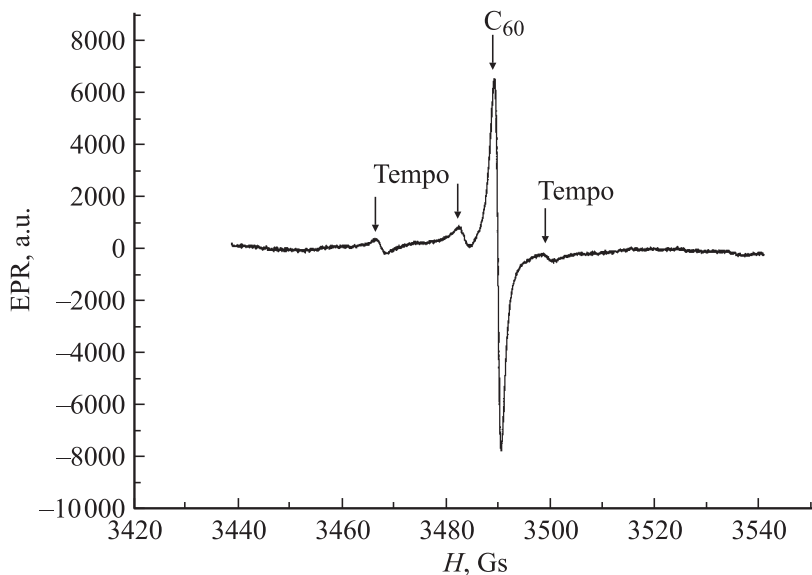
**Рис. 2.** Изображение поверхности модифицированной лавсановой ТМ: *a* — без УФ-облучения, полученное на сканирующем электронном микроскопе. Видны микрокристаллы фуллерена; *b* — после УФ-облучения (микрокристаллы фуллерена частично фотополимеризовались и разрушены внутренними напряжениями).



**Рис. 3.** Изображение поверхности модифицированной лавсановой ТМ без УФ-облучения, полученное на атомно-силовом микроскопе. Виден микро рельеф поверхности и микрокристалл фуллерена.

30 nm. Увеличение высоты рельефа может указывать на образование фуллереновой пленки на поверхности ТМ.

Спектр ЭПР модифицированной лавсановой ТМ после выдержки в водном растворе Темро и последующей сушки показан на рис. 4. Центральный пик в спектре принадлежит фуллерену, боковые сигналы — Темро. Оценочные концентрации спинов для фуллерена и Темро составляют  $6 \cdot 10^{15}$  и  $2 \cdot 10^{14}$  spin/g соответственно. Измеренный  $g$ -фактор фуллерена — 2.0041. Отчетливый сигнал Темро был обнаружен только в модифицированных фуллереном ТМ, в то время как образец исходной лавсановой ТМ имел сигнал Темро, по величине сравнимый с уровнем шумов, и количественная оценка числа спинов в этом случае не представлялась возможной. Верхняя граница concentra-



**Рис. 4.** Спектр ЭПР модифицированной фуллереном лавсановой ТМ после выдержки в водном растворе Темпро и сушки.

ции спинов Темпро в исходной лавсановой ТМ как минимум на порядок меньше концентрации спинов Темпро в модифицированной мембране.

**Выводы.** На основании изложенных результатов можно утверждать, что полученные таким способом модифицированные фуллеренами ТМ обладают высокой сорбционной способностью (и пригодны для экспериментов по адсорбции органических примесей). Характеризация мембран различными физическими методами позволила установить наличие агрегатов фуллерена  $C_{60}$  на их поверхности. Эксперименты по сорбции нитроксильного радикала Темпро дали однозначный результат, заключающийся в значительном превосходстве сорбционной способности фуллеренсодержащих лавсановых мембран перед не модифицированным ТМ. Это свойство фуллеренсодержащих лавсановых мембран может быть использовано при фильтрации водных растворов от органических примесей как дополнительный метод очистки.

Работа выполнена в рамках Программы ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ проект „Механизмы формирования и свойства мембран, изготовленных из полимер-фуллереновых композиций“ и федеральной целевой научно-технической программы „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники“.

## Список литературы

- [1] *Флеров Г.Н., Барашенков В.С.* // УФН. 1974. Т. 114. В. 2. С. 351–373.
- [2] *Мчедlishvili Б.В.* // Трековые мембраны новых типов и их применение в биотехнологии. Выставка-семинар. Варшава, 2003. Тез. докл. М.: Изд. РХТУ, 2004. С. 33.
- [3] *Березкин В.И., Викторовский И.В., Вуль А.Я.* и др. // ФТП. 2003. Т. 37. В. 7. С. 802–810.
- [4] *Гусинский Г.М., Кудозаров М.Ф., Матюков А.В.* и др. // Комплект оборудования для производства трековых мембран в ФТИ. Тез. докл. российской конференции по мембранам и мембранным технологиям. М., 1995. С. 47.
- [5] *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // УФН. 1991. Т. 161. В. 7. С. 173–191.
- [6] *Макарова Т.Л.* // ФТП. 2001. Т. 35. В. 3. С. 257–293.