

УДК 543.456+542.816

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

*О.А. Коновалова<sup>1</sup>, А.Р. Хайдарова<sup>1</sup>, Р.Г. Ибрагимов<sup>1</sup>,  
М.Х. Салахов<sup>2,3</sup>*

<sup>1</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
г. Казань, 420015, Россия*

<sup>2</sup>*Академия наук Республики Татарстан, г. Казань, 420111, Россия*

<sup>3</sup>*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия*

### Аннотация

В работе исследованы полимерные мембраны, используемые в медицине и биотехнологиях, например в гемодиализе и газоразделении, и их модификация. Объектом исследования служили полисульфоновые пористые мембраны, характеризующиеся воспроизводимыми свойствами и контролируемым размером пор. Модификация мембран проводилась в высокочастотном емкостном разряде низкого давления (18.4 Па) при частоте 13.56 МГц в среде Ar и CF<sub>4</sub> и мощности разряда 1500 Вт. Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности пористых полисульфоновых мембран до и после их обработки низкотемпературной плазмой. Применяли атомно-силовой микроскоп Solver P47H (NT-MDT) с кантелеверами типа NSG20 в контактном и полуконтактном режимах. Выявлены различия в структуре, измерены и проанализированы феноменологические параметры поверхности (зависимости среднеквадратичной шероховатости поверхности, размаха высот, средней арифметической шероховатости от масштаба сканирования) полисульфоновых мембран до и после плазменной модификации. Установлено, что воздействие высокочастотной плазмой пониженного давления на полисульфоновые мембраны приводит к сглаживанию рельефа их поверхности, что свидетельствует об уменьшении поверхностной пористости этих мембран, и объясняет снижение водопроницаемости и возрастание ее задерживающей способности. Показано, что плазменная обработка улучшает гидрофильные поверхностные свойства внутренних поверхностей полисульфоновых мембран из полых волокон. Установлены значительные изменения в адгезионных характеристиках для контрольных и модифицированных поверхностей полисульфоновых мембран.

**Ключевые слова:** полисульфоновые мембраны, атомно-силовая микроскопия, пористые мембраны, полые волокна, высокочастотная плазма пониженного давления

### Введение

Одним из главных направлений в современной медицине считается усовершенствование существующих способов применения разнообразных мембран. Реализация данного направления способствует разработке новых многофункциональных свойств мембран, которая ведется в двух вариантах: создание новейших полимерных материалов и модификация уже существующих полимерных мембран [1, 2].

Модификация мембран является в настоящее время актуальной задачей, так как не требует дополнительных затрат на освоение производства новых полимеров

и мембран. В значительной степени развитие этого направления обеспечивается возрастающим спросом на новые мембранные материалы, предназначенные для биотехнологии и медико-биологического использования.

В последние годы низкотемпературная плазменная обработка газами использовалась в качестве полезного инструмента для изменения поверхностных свойств различных материалов, в том числе пористых полисульфоновых мембран [3–6]. Этот метод является более полезным и эффективным, чем большинство химических и термических методов. Активные вещества, генерируемые в плазме, могут активировать верхние молекулярные слои на поверхности, улучшая таким образом смачиваемость или адгезию поверхности, не влияя на большую часть полимера. Обработка высокочастотной плазмой дает возможность получить новый полимер, сохранивший исходные свойства, но с изменившимися поверхностными характеристиками, которые в итоге влияют на производительные и эксплуатационные свойства мембраны.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) дает возможность получить трехмерное изображение с молекулярным и субмолекулярным разрешением, что весьма немаловажно при исследовании мембран [7,8]. Результаты, полученные благодаря АСМ, предоставляют возможность исследовать наиболее детально данные о характере поверхности полисульфоновых мембран [9,10]. Шероховатость поверхности является одним из основных ее характеристик и оказывает существенное воздействие на проницаемость мембраны и её загрязнение. Обнаружение силовых взаимодействий между зондом и поверхностью образца локализуется в нанометровом масштабе, что обеспечивает уникальную чувствительность и пространственное разрешение измерений, характеризующих адгезионные свойства поверхности.

Целью настоящей работы является исследование методом АСМ влияния модификации высокочастотной плазмы пониженного давления на свойства мембран медицинского назначения, а именно полисульфоновых мембран, применяемых в гемодиализе.

## 1. Методика исследования

Низкотемпературная плазменная обработка газами исследуемых мембран проводилась при следующих условиях: Ar – 5 мин, SF<sub>4</sub> – 15 мин, мощность  $P = 1500$  Вт, давление  $p = 18.4$  Па. Скорость травления находилась в зависимости как и от вида газа, в атмосфере которого оно проводится, так и от структуры и свойств полимера. Формирование групп –NH<sub>2</sub>, –ОН, –COOH способствует фиксации гепариноподобных веществ антитромботического действия [11].

Исследования феноменологических параметров поверхности полисульфоновых мембран медицинского назначения проводили методом АСМ с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47H (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме. Сканирование осуществляли кантилеверами типа NSG11 с резонансной частотой 190–315 кГц и радиусом кривизны острия зонда 10 нм. Поля сканирования достигали от  $3 \times 3$  до  $40 \times 40$  мкм<sup>2</sup>. Чувствительность зонда и точность сканера атомно-силового микроскопа позволили получить изображения поверхности с латеральным разрешением до 10 нм и вертикальным до 1 нм [8]. АСМ-исследования проводились в режимах: с постоянной амплитудой колебаний кантилевера (Height); сигнала рассогласования (Mag); фазового контраста (Phase).

Адгезионные свойства поверхности исследовались в контактном режиме. Сканирование осуществляли с помощью кантилевера типа CSG11 с радиусом кривизны острия зонда 10 нм. Эксперименты проводили на воздухе при температуре 25 °С и влажности воздуха 53%. Обработка полученных АСМ-изображений

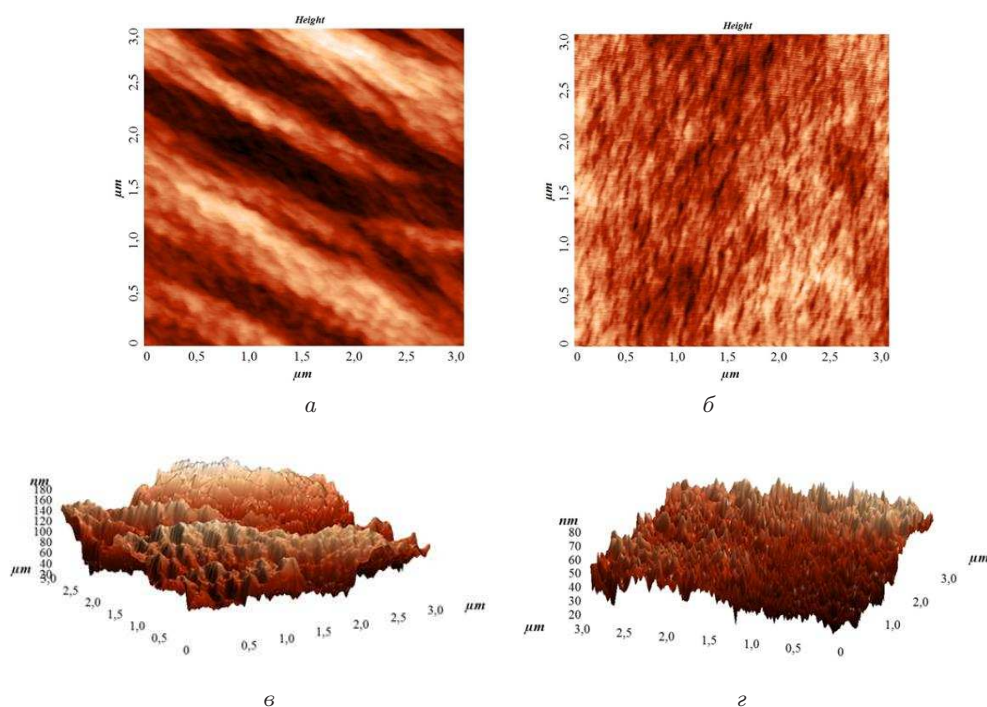


Рис. 1. Двумерные (*а, б*) и трехмерные (*в, г*) АСМ-изображения поверхности полисульфоновой мембраны, размер скана  $3 \times 3$  мкм<sup>2</sup>: *а, в* – контрольный образец, *б, г* – модифицированный образец

осуществлялась с помощью программного обеспечения АСМ Nova 1.0.26.1113 и заключалась в анализе следующих амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности в соответствии с международными стандартами:  $R_y$  – размах высот (максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности профиля,  $R_a$  – средняя арифметическая шероховатость,  $R_q$  – средняя квадратичная шероховатость,  $R_z$  – шероховатость поверхности – по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам (среднее абсолютное значение пяти высочайших пиков и пяти самых глубоких впадин).

## 2. Результаты эксперимента

Направленная модификация поверхностных и структурных свойств полимерных мембран вследствие обработки их высокочастотной плазмой пониженного давления дает возможность управлять технологическими параметрами мембранных процессов. Использование фторсодержащих газов и паров ( $CF_4$ ) приводит к формированию на плоскости полимерных структур. Толщина получаемых покрытий способна изменяться от некоторых микрон до сотых их долей. Поверхность обретает либо гидрофобность в случае обработки во фторсодержащих газах, либо гидрофильность, а вновь возникший полимер обладает высокой степенью сшивок. С помощью АСМ для исследования изменения морфологии поверхности полисульфоновых мембран были не только качественно, но и количественно проанализированы контрольные и модифицированные образцы. На рис. 1, *а, б* представлены АСМ-изображения топографической поверхности полисульфоновых мембран в режиме “Height”, размеры сканов составили  $3 \times 3$  мкм<sup>2</sup>.

Табл. 1

Феноменологические параметры поверхности для контрольных и модифицированных образцов, размер скана  $3 \times 3$  мкм<sup>2</sup>

Параметры	Ry, нм	Rz, нм	Ra, нм	Rq, нм
Контрольный	172.2 ± 11.1	115.2 ± 14.8	28.3 ± 4.1	33.7 ± 4.2
Модифицированный	75.3 ± 6.4	42.1 ± 5.2	8.2 ± 1.1	10.2 ± 1.3

Значения всех феноменологических параметров для контрольного образца в несколько раз превышают показатели для модифицированных образцов независимо от масштабов сканирования (табл. 1).

Сравнение АСМ-изображений поверхностей контрольных и модифицированных образцов позволяет сделать вывод об уменьшении пор на поверхности образцов после модификации, структура становится более однородной, поверхность модифицированных образцов сглаживается. На АСМ-изображениях контрольных образцов можно наблюдать нити полимеров, из которых получены мембраны медицинского назначения.

В ходе исследования были получены характерные значения силы адгезии между исследуемой поверхностью и зондом, в среднем у контрольного образца они составили 0.02 нН, у модифицированного образца – 0.4 нН, то есть наблюдается очевидная разница в силе взаимодействия зонда с поверхностью образца после модификации последним методом воздушно-плазменной обработки. Об этом свидетельствуют результаты, по которым можно также оценить силу взаимодействия зонда с поверхностью образца по параметру DFL, который определяет зависимость силы, действующей на зонд, от расстояния зонд – образец. Значения DFL для контрольного образца изменяются от 10 до 30 рА, у модифицированного образца от 200 до 800 рА. Проанализировав зависимости силы, действующей на зонд, от расстояния зонд – образец контрольных и модифицированных образцов, можно сделать вывод, что обработка Ag приводит к увеличению гидрофильности и адгезии модифицированной поверхности полисульфоновой мембраны.

Это можно объяснить следующим образом. При обработке плазменными ионами образуются радикалы, которые могут взаимодействовать с молекулами газа. Анализ свойств поверхности мембран полых волокон показывает, что при воздушной плазменной обработке кислородсодержащие функциональные группы появляются на поверхности мембраны, образование которых связано с окислением концевых групп при разрушении химических связей. Это указывает на то, что плазменная обработка улучшает гидрофильные поверхностные свойства внутренних поверхностей полисульфоновых мембран из полых волокон.

### Заключение

Методами сканирующей атомно-силовой микроскопии в соответствии с международными стандартами измерены и проанализированы феноменологические параметры поверхности (зависимости среднеквадратичной шероховатости поверхности, размаха высот, средней арифметической шероховатости от масштаба сканирования) полисульфоновых мембран до и после модификации высокочастотной плазмой пониженного давления.

Значения всех параметров для контрольного образца в несколько раз превосходят показатели для модифицированных образцов независимо от масштаба сканирования. Установлено, что воздействие высокочастотной плазмой пониженного давления на полисульфоновые мембраны приводит к сглаживанию рельефа поверхности мембраны после ее модифицирования. Это свидетельствует об уменьшении поверхностной пористости этих мембран, и объясняет снижение водопроницаемо-

сти и возрастание задерживающей способности. При этом происходит улучшение гидрофильных поверхностных свойств внутренних поверхностей полисульфоновых мембран из полых волокон. Это подтверждается полученными адгезионными характеристиками контрольных и модифицированных поверхностей полисульфоновых мембран.

#### Литература

1. Zhao C., Xue J., Ran F., Sun S. Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods // Prog. Mater. Sci. – 2013. – V. 58, No 1. – P. 76–150. – doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.07.002.
2. Borisov I., Ovcharova A., Bakhtin D., Bazhenov S., Volkov A., Ibragimov R., Gallyamov R., Bondarenko G., Mozhchil R., Bildyukevich A., Volkov V. Development of polysulfone hollow fiber porous supports for high flux composite membranes: Air plasma and piranha etching // Fibers. – 2017. – V. 5, No 1. – P. 2–19. – doi: 10.3390/fib5010006.
3. Bryjak M., Gancarz I., Pozniak G., Tylus W. Modification of polysulfone membranes 4. Ammonia plasma treatment // Eur. Polym. J. – 2002. – V. 38, No 4. – P. 717–726. – doi: 10.1016/S0014-3057(01)00236-1.
4. Gancarz I., Pozniak G., Bryjak M. Modification of polysulfone membranes 1. CO<sub>2</sub> plasma treatment // Eur. Polym. J. – 1995. – V. 35, No 8. – P. 1419–1428. – doi: 10.1016/S0014-3057(98)00240-7.
5. Kim K.S., Lee K.H., Cho K., Park C.E. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment // J. Membr. Sci. – 2002. – V. 199, No 1–2. – P. 135–145. – doi: 10.1016/S0376-7388(01)00686-X.
6. Zhang X., Zhang Sh., Wang Yu., Zheng Yi, Han Yu., Lu Yin. Polysulfone membrane treated with NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> plasma and its property // High Perform. Polym. – 2017. – P. 1–6. – doi: 10.1177/0954008317737358.
7. Mohammad A.W., Hilal N., Pei L.Y., Amin I.N.H.M., Raslan R. Atomic force microscopy as a tool for asymmetric polymeric membrane characterization // Sains Malays. – 2011. – V. 40, No 3. – P. 237–244.
8. Konovalova O.A., Nalimov D.S., Zamaleev A.Z. Salakhov M.Kh. Biocompatibility investigation of polypropylene endoprosthesis using atomic force microscopy // World Appl. Sci. J. – 2013. – V. 21, No 7. – P. 1089–1095. – doi: 10.5829/idosi.wasj.2013.21.7.2875.
9. Kasper K., Herrmann K.-H., Dietz P., Hansma P.K., Inacker O., Lehmann H.-D., Rintelen Th. Investigation of dialysis membranes with atomic force microscopy // Ultramicroscopy. – 1992. – V. 42–44, Pt. 2. – P. 1181–1188. – doi: 10.1016/0304-3991(92)90421-F.
10. Barzin J., Feng C., Khulbe K.C., Matsuura T., Madaeni S.S., Mirzadeh H. Characterization of polyethersulfone hemodialysis membrane by ultrafiltration and atomic force microscopy // J. Membr. Sci. – 2002. – V. 237, No 1–2. – P. 77–85. – doi: 10.1016/j.memsci.2004.02.029.
11. Volkov V.V., Ibragimov R.G., Abdullin I.Sh., Gallyamov R.T., Ovcharova A.A., Bildyukevich A.V. Modification of polysulfone porous hollow fiber membranes by air plasma treatment // J. Phys.: Conf. Ser. – 2016. – V. 751, No 1. – Art. 012028, P. 1–5. – doi: 10.1088/1742-6596/751/1/012028.

Поступила в редакцию  
01.12.17

**Коновалова Ольга Анатольевна**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Технологическое оборудование медицинской и легкой промышленности»

Казанский национальный исследовательский технологический университет  
ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, 420015, Россия  
E-mail: *olga.konovalova@bk.ru*

**Хайдарова Альбина Ринатовна**, студент кафедры «Технологическое оборудование медицинской и легкой промышленности»

Казанский национальный исследовательский технологический университет  
ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, 420015, Россия  
E-mail: *xajdarova.alya@bk.ru*

**Ибрагимов Рустэм Гарифович**, кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологическое оборудование медицинской и легкой промышленности»

Казанский национальный исследовательский технологический университет  
ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, 420015, Россия  
E-mail: *modif@inbox.ru*

**Салахов Мякзюм Халимулович**, доктор физико-математических наук, профессор, Президент АН РТ; заведующий кафедрой оптики и нанофотоники

Академия наук Республики Татарстан  
ул. Баумана, д. 20, г. Казань, 420111, Россия  
Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *president@kpfu.ru*

---



---

ISSN 2541-7746 (Print)

ISSN 2500-2198 (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA.  
SERIYA FIZIKO-MATEMATICHESKIE NAUKI  
(Proceedings of Kazan University. Physics and Mathematics Series)

2018, vol. 160, no. 1, pp. 81–88

---



---

### Studying Modified Porous Medical Membranes by Atomic Force Microscopy

*O.A. Konovalova<sup>a\*</sup>, A.R. Khajdarova<sup>a\*\*</sup>,  
R.G. Ibragimov<sup>a\*\*\*</sup>, M.Kh. Salakhov<sup>b,c\*\*\*\*</sup>*

<sup>a</sup>*Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia*

<sup>b</sup>*Tatarstan Academy of Sciences, Kazan, 420111 Russia*

<sup>c</sup>*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

E-mail: *\*olga.konovalova@bk.ru, \*\*xajdarova.alya@bk.ru,*

*\*\*\*equus.meteores@gmail.com, \*\*\*\*equus.meteores@gmail.com*

Received December 1, 2017

#### Abstract

Polymeric membranes used in medicine and biotechnology, for example in hemodialysis and gas separation, and their modification have been studied. The object of the study is polysulfone porous membranes characterized by reproducible physical properties and well-controlled porosity. Modification of the membranes has been performed in a high-frequency electric discharge at low-pressure (18.4 Pa) in Ar and CF<sub>4</sub> medium with an operating frequency of 13.56 MHz

and a power of 1500 W. The morphology of the surface of porous polysulfone membranes before and after their treatment by low-temperature plasma has been studied by means of atomic-force microscopy. A Solver P47H (NT-MDT) atomic force microscope with NSG20-type cantilevers has been used in contact and semi-contact operating modes. The following differences in the structure and measured and analyzed phenomenological parameters of polysulfone membranes before and after plasma-based modification have been evolved: dependence of the RMS of roughness of the surface, amplitude of the heights, average arithmetic roughness on the scan scale. It has been revealed that the influence of a high-frequency plasma wave on polysulfone membranes smoothes its surface that indicates a decrease of surface porosity of these membranes and explains the decrease of water permeability and the subsequent increase of retention capacity. It has been shown that plasma treatment improves the hydrophilic surface properties of the internal surfaces of hollow fiber polysulfone membranes. Significant changes have been established in adhesion characteristics of a control set surfaces of polysulfone membranes and the modified ones.

**Keywords:** polysulfone membranes, atomic force microscopy, porous membranes, hollow fibers, high-frequency low-pressure plasma

#### Figure Captions

Fig. 1. 2D (*a, b*) and 3D (*c, d*) AFM image of the polysulfone membrane surface, scan size  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ : *a, c* – control sample, *b, d* – modified sample.

#### References

1. Zhao C., Xue J., Ran F., Sun S. Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods. *Prog. Mater. Sci.*, 2013, vol. 58, no. 1, pp. 76–150. doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.07.002.
2. Borisov I., Ovcharova A., Bakhtin D., Bazhenov S., Volkov A., Ibragimov R., Gallyamov R., Bondarenko G., Mozhchil R., Bildyukevich A., Volkov V. Development of polysulfone hollow fiber porous supports for high flux composite membranes: Air plasma and piranha etching. *Fibers*, 2017, vol. 5, no. 1, pp. 2–19. doi: 10.3390/fib5010006.
3. Bryjak M., Gancarz I., Pozniak G., Tylus W. Modification of polysulfone membranes 4. Ammonia plasma treatment. *Eur. Polym. J.*, 2002, vol. 38, no. 4, pp. 717–726. doi: 10.1016/S0014-3057(01)00236-1.
4. Gancarz I., Pozniak G., Bryjak M. Modification of polysulfone membranes 1. CO<sub>2</sub> plasma treatment. *Eur. Polym. J.*, 1995, vol. 35, no. 8, pp. 1419–1428. doi: 10.1016/S0014-3057(98)00240-7.
5. Kim K.S., Lee K.H., Cho K., Park C.E. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment. *J. Membr. Sci.*, 2002, vol. 199, no. 1–2, pp. 135–145. doi: 10.1016/S0376-7388(01)00686-X.
6. Zhang X., Zhang Sh., Wang Yu., Zheng Yi, Han Yu., Lu Yin. Polysulfone membrane treated with NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> plasma and its property. *High Perform. Polym.*, 2017, pp. 1–6. doi: 10.1177/0954008317737358.
7. Mohammad A.W., Hilal N., Pei L.Y., Amin I.N.H.M., Raslan R. Atomic force microscopy as a tool for asymmetric polymeric membrane characterization. *Sains Malays.*, 2011, vol. 40, no. 3, pp. 237–244.
8. Konovalova O.A., Nalimov D.S., Zamaleev A.Z. Salakhov M.Kh. Biocompatibility investigation of polypropylene endoprosthesis using atomic force microscopy. *World Appl. Sci. J.*, 2013, vol. 21, no. 7, pp. 1089–1095. doi: 10.5829/idosi.wasj.2013.21.7.2875.
9. Kasper K., Herrmann K.-H., Dietz P., Hansma P.K., Inacker O., Lehmann H.-D., Rintelen Th. Investigation of dialysis membranes with atomic force microscopy. *Ultramicroscopy*, 1992, vol. 42–44, pt. 2, pp. 1181–1188. doi: 10.1016/0304-3991(92)90421-F.

10. Barzin J., Feng C., Khulbe K.C., Matsuura T., Madaeni S.S., Mirzadeh H. Characterization of polyethersulfone hemodialysis membrane by ultrafiltration and atomic force microscopy. *J. Membr. Sci.*, 2002, vol. 237, nos. 1–2, pp. 77–85. doi: 10.1016/j.memsci.2004.02.029.
11. Volkov V.V., Ibragimov R.G., Abdullin I.Sh., Gallyamov R.T., Ovcharova A.A., Bildyukovich A.V. Modification of polysulfone porous hollow fiber membranes by air plasma treatment. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2016, vol. 751, no. 1, art. 012028, pp. 1–5. doi: 10.1088/1742-6596/751/1/012028.

---

*Для цитирования:* Коновалова О.А., Хайдарова А.Р., Ибрагимов Р.Г., Салахов М.Х. Исследование модифицированных пористых мембран методом атомно-силовой микроскопии // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2018. – Т. 160, кн. 1. – С. 81–88.

*For citation:* Konovalova O.A., Khajdarova A.R., Ibragimov R.G., Salakhov M.Kh. Studying modified porous medical membranes by atomic force microscopy. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki*, 2018, vol. 160, no. 1, pp. 81–88. (In Russian)