

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Г. Б. Мельникова

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. В статье представлен обзор методов, основанных на определении структурно-морфологических параметров полимерных ультра- и микрофильтрационных мембран. Особое внимание уделено атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а именно определению размера пор и пористости на внутренней и внешней поверхности мембран и сравнению с результатами, полученными на основании определения параметров проницаемости. Кратко представлена сравнительная характеристика морфологии мембран и размера пор на их поверхности, полученных автором статьи методами АСМ и СЭМ.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, полимерные ультра- и микрофильтрационные мембраны.

Введение. Основные преимущества полимерных мембран – высокая технологичность и большие возможности по управлению свойствами и структурой мембран путем небольших химических и технологических изменений в ходе процесса изготовления.

При создании высокоэффективных мембран остается актуальной задача исследования структуры и функциональных свойств мембран для решения физико-химических и материаловедческих проблем. Структура поверхности мембраны является одним из определяющих факторов в мембранных процессах и технологиях. Мембрана должна быть разработана на основе материала со структурой, обладающей необходимыми функциональными свойствами с достаточной механической прочностью, химической и термической устойчивостью. Структура и физические свойства мембран зависят как от химической природы полимера, размеров и гибкости макромолекул, их взаимного расположения, надмолекулярной структуры, так и от способа получения мембраны.

Также необходимо учитывать особенности транспортных явлений в синтетических мембранах разного типа: ионообменных, газоразделительных, обратноосмотических, нано-, ультра- и микрофильтрационных. Комплекс методов исследования должен включать методики, позволяющие определить, насколько данная мембрана подходит для осуществления тех или иных процессов разделения. В настоящей работе остановимся на методах исследования структуры поверхности пористых ультра- и микрофильтрационных полимерных синтетических (УФ и МФ) мембран.

Сравнительный анализ методов. Для определения характеристик пористых мембран используют две группы методов:

– методы, основанные на определении структурно-морфологических параметров (размера пор, распределения их по размерам, толщины верхнего слоя и поверхностной пористости);

– методы, основанные на определении параметров проницаемости (параметры разделения реальных смесей с использованием растворенных веществ, в большей или меньшей степени задерживаемых мембраной, – оценка «отсечения» мембраны) [1].

Микрофильтрация используется для разделения частиц размером от 0,5 до 10 мкм при давлении до 5 атм. В случае ультрафильтрации – от 0,01 до 1,5 мкм при избыточном давлении от 5 до 10 атм. Разделение растворов и коллоидных систем этими способами фильтрации основано на различии в молекулярной массе или размерах частиц компонентов разделяемой системы [2]. Частицы, задерживаемые в процессах УФ и МФ, соизмеримы с размерами элементов надмолекулярной структуры полимера. Распределение размера пор задается некоторой функцией распределения, которая представлена в книге М. Мулдера [1]. Разделяющая способность определяется порами большего диаметра. Поэтому для полимерных МФ- и УФ-мембран главной характеристикой является размер пор или распределение пор по размерам. Другим важным параметром мембран выступает их поверхностная пористость, поскольку именно этот параметр в комбинации с толщиной верхнего слоя или длиной поры определяет поток через мембрану. Различные МФ-мембраны имеют широкий диапазон поверхностной пористости: от 5 до 70 %. В противоположность этому УФ-мембраны обычно имеют очень низкую поверхностную пористость, не превышающую 0,1–1 % [3].

Однако не всегда используемые в простейших моделях конфигурации пор (цилиндрические поры или плотно упакованные) соответствуют реальным порам мембраны (рис. 1).

Использование нескольких методов позволяет получить информацию о морфологии мембраны, которая помогает определить возможные области ее применения.

Несмотря на то что УФ-мембраны относят к пористым, они имеют асимметричную поверхность и состоят из тонкого верхнего слоя и пористой

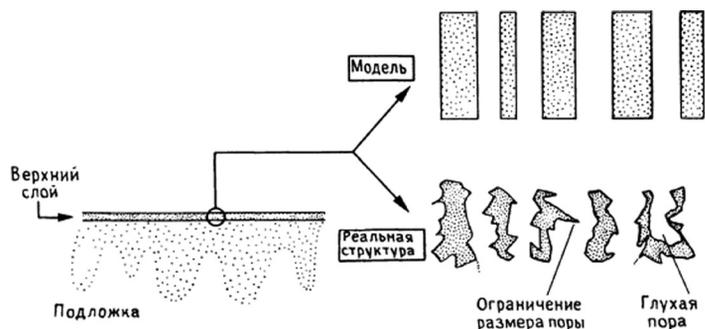


Рис. 1. Сравнение идеальной и реальной структуры верхнего слоя ультрафильтрационной мембраны [1]

подложки. Поэтому для исследования МФ- и УФ-мембран используют различные методы исследования: для УФ – адсорбция-десорбция газов, термометрия, пермпопорометрия, измерение «задержания» частиц различного размера; для МФ – метод точки кипения, ртутной порометрии, термометрии, пермпорометрии и газовой адсорбции. Общими являются два метода для описания структуры поверхности мембран и распределения пор по размерам: СЭМ и АСМ.

Применение СЭМ позволяет оценить структуру мембраны: верхней и нижней поверхностей и поперечного сечения, пористость и распределение пор по размерам. Принцип работы сканирующего электронного микроскопа заключается в следующем: узкий пучок электронов с кинетической энергией порядка 1–25 кэВ попадает на образец мембраны. Электроны падающего пучка называют первичными или высокоэнергетическими электронами, а электроны отраженного пучка – вторичными. Вторичные электроны – не отраженные, а высвобожденные атомами, находящимися на поверхности – формируют изображение, которое регистрируется на экране или микрофотографии [4].

АСМ позволяет изучать поверхность материалов на нанометровом уровне. Преимущество метода АСМ перед СЭМ: АСМ не требует предварительной специальной подготовки образцов и может давать изображения как на воздухе, так и в жидкости, а также позволяет получить трехмерное изображение [5]. АСМ может быть использована для количественного определения трех параметров, которые могут влиять на разделение мембран: размера пор, электрических свойств поверхности мембран и адгезии мембран (загрязнения). В настоящее время АСМ – основной инструмент для характеристики синтетических мембран [3]. Однако он позволяет получать значения распределения пор по размерам только на исследуемой поверхности мембраны [6].

Для измерения размера пор методом АСМ важен радиус кривизны зонда и геометрия его острия. В работе [7] приведены сравнительные данные определения размера пор полволоконной мембраны APS-150 тремя методами: СЭМ, АСМ и методом Хагена – Пуазеля. Значения, полученные последним методом, являются минимальными, так как измерение проводится в точках траектории прохождения воды через поры, а также тем, что методом АСМ можно определить размер пор только на внешней поверхности мембраны. Как правило, методом АСМ получают значения пор в несколько раз выше. Так, Khube и др. [3] показали, что размер пор, определенный методом АСМ, в 2 раза больше рассчитанного согласно транспортным характеристикам. По данным Singh [8], для УФ- и нанофильтрационных мембран получено расхождение со значениями, определенными по транспортным характеристикам, в 3,5 раза, что можно обосновать ошибкой, которая возникает при описании зондом границ поры мембраны. В работе [9] определяли значения диаметра пор полисульфоновых мембран методами АСМ и СЭМ. Показано, что средний диаметр пор, полученный методом СЭМ, составляет 112 нм, в случае АСМ – 146 нм. Различие данных объясняется тремя факторами: АСМ-измерения проводят по профилю, расположенному вертикально, который отражает поры и их окру-

жение. В отличие от этого, СЭМ дает значения диаметра пор и минимальных впадин в их окружении. Также данное несоответствие может быть вызвано напылением металла на внутреннюю поверхность мембраны при проведении исследований СЭМ, а также структурными изменениями в случае облучения электронами.

В дополнение рассмотрим работу [10]. В качестве объектов исследования были выбраны: перфторированные сульфокатионные мембраны МФ-4СК с обменной емкостью $0,97$ ммоль/см³; пленки на основе ароматических полиамидов с обменной емкостью от $0,5$ – $2,5$ ммоль/см³; пленки на основе сополимера диаминодифенилоксида и диаминофениламидсульфонокислоты (ДАДФО : ДАДФАСК) в мольном соотношении $30\% : 70\%$; мембраны на основе хитозана с $M_w = 80\,000$ – $100\,000$; пленки на основе сополимера полиамидосульфокислоты и полиэтиленамина (ПАСК : ПЭА) в соотношении $1:1$. Все пленки по способу получения относят к гомогенным непористым материалам. Однако, согласно результатам АСМ, установлено, что для них характерны неоднородности поверхности со значительным количеством глобул полимера. Считается, что углубления между глобулами представляют собой «поры», составляющие гелевую часть ионообменного материала, содержащую проводящие каналы. Наличие подобных пор облегчает преодоление поверхностного барьера при переносе целевого компонента через мембрану. В структуре мембраны на основе природного хитозана содержатся преимущественно «мезопоры», порядка 65% от всей поверхности, что объясняется увеличением доли аморфных областей матрицы в процессе сшивания. Наличие «мезопор», содержащих функциональные группы, не только облегчает преодоление поверхностного барьера, но и обуславливает высокие значения коэффициентов самодиффузии воды ($8 \cdot 10^{-10}$ м²/с) в данных мембранах. Аналогичный результат был получен и в работе [11]. Мембраны из триацетата целлюлозы марок FB-150E, FB-150F, FB-150UH обычно относят к гомогенным полволоконным диализным мембранам. Определение размера пор на поверхности мембраны и внутренней пористости проводили весовым анализом и методом АСМ. Показано, что диаметр пор на внутренней поверхности значительно больше размера пор на внешней поверхности в случае применения диффузионной модели. Методом АСМ получены значения размера пор на внутренней поверхности значительно меньше, чем рассчитанные с применением трехслойной модели для пористой диффузии. На этом основании можно сделать заключение о наличии внутреннего промежуточного слоя, характерного для таких мембран.

Таким образом, метод АСМ позволяет более детально описать структуру внешней поверхности мембраны и определить количественно ее характеристики без предварительной подготовки образцов.

Автором статьи был проведен сравнительный анализ изображений структуры поверхности плоских полисульфоновых МФ-мембран, полученных методами СЭМ и АСМ. Структуру плоских мембран методом АСМ исследовали в динамическом режиме сканирования на приборе NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) с использованием стандартных кремниевых зондов

Размер пор, нм	
АСМ	СЭМ
200	300

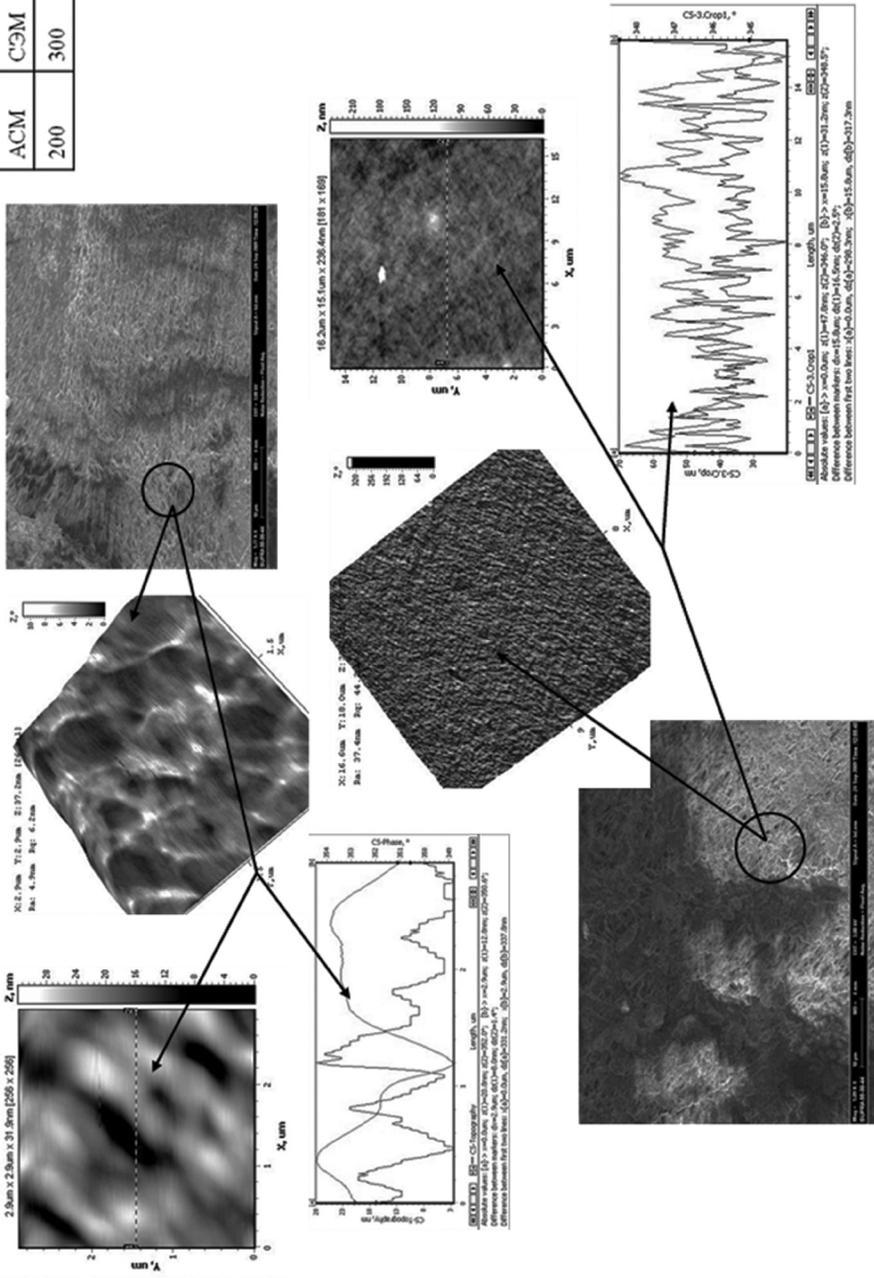


Рис. 2. Изображения топографии поверхности полисульфоновых мембран, полученные методами АСМ и СЭМ

NSC 11 («Micromash Co.») жесткостью 3 Н/м. Размер пор определяли по профилю поверхности в программе обработки АСМ-изображений. Структура поверхности мембраны методом СЭМ получена на приборе «Supra™ 55» (Карл Цейс, Германия).

На рис. 2 приведены наиболее ярко выраженные различия в структуре плоских полисульфоновых мембран. Размер пор на внешней поверхности мембраны, определенный методом АСМ, может быть как меньше, так и больше значений, полученных по изображениям СЭМ. Метод СЭМ позволяет проанализировать морфологию мембраны в целом. Используя АСМ, можно получить более подробный анализ морфологии поверхности: детально очертить границы пор и проанализировать их взаимное расположение.

Заключение. В статье проведен сравнительный анализ методов АСМ и СЭМ применительно к исследованию структуры и характеристик УМ- и МФ-мембран. Также показана разница значений размера пор мембран, полученных этими методами и рассчитанных согласно транспортным характеристикам. Указанные данные о морфологии и структуре мембран позволяют корректировать условия проведения технологического процесса получения мембран с заданными эксплуатационными свойствами.

Список использованных источников

1. *Мулдер, М.* Введение в мембранную технологию: пер. с англ. / М. Мулдер. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
2. Transport properties of silmethylene homo-polymers and random copolymers: experimental measurements and molecular simulation / A. Alentiev [et al.] // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45, N 20. – P. 6933–6944.
3. *Kailash, C.* Synthetic Polymeric Membranes. Characterization by atomic force microscopy / C. Kailash, C. Y. Khulbe, Takeshi Matsuura. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. – 208 p.
4. *Шиммель, Г.* Методика электронной микроскопии: пер. с нем. / Г. Шиммель. – М.: Мир, 1972. – 300 с.
5. The surface structure and morphology of polyacrylonitrile membranes by atomic force microscopy / A. K. Fritzsche [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 1993. – Vol. 81. – P. 109–120.
6. Анализ структуры поверхности перфторированной сульфокатионообменной мембраны в водородной и изиновой формах методом атомно-силовой микроскопии / Е. В. Крисилова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, вып. 1. – С. 103–107.
7. *Bowen, W. R.* Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes – Use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy / W. R. Bowen, A. W. Mohammad, N. Hilal // *J. Membr. Sci.* – 1997. – Vol. 126, N 1. – P. 91–105.
8. Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy / S. Singh, [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 1998. – Vol. 142, N 1. – P. 111–127.
9. *Kim, J. Y.* Surface structure and phase separation mechanism of polysulfone membranes by atomic force microscopy / J. Y. Kim, H. K. Lee, S. Ch. Kim // *J. Membr. Sci.* – 1999. – Vol. 163. – P. 159–166.
10. *Дьяконова, О. В.* Исследование состояния поверхности мембранных материалов методом сканирующей зондовой микроскопии / О. В. Дьяконова, С. А. Соколова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып. 5. – С. 863–868.
11. Internal and surface structure characterization of cellulose triacetate hollow-fiber dialysis membranes / K. Yamazaki [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2011. – Vol. 368. – P. 34–40.