



УДК 544.725

Исследование состояния поверхности мембранных материалов методом сканирующей зондовой микроскопии

Дьяконова О.В., Соколова С.А.

Воронежский государственный аграрный университет

Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Аннотация

С помощью сканирующего силового микроскопа (ССМ) FemtoScan-001 получены изображения поверхности мембранных материалов синтетического и природного происхождения. На основании экспериментальных данных были рассчитаны основные структурные характеристики: пористость и средний радиус пор. Проведен анализ состояния поверхности пленок различной химической природы

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия, мембраны, поры, проводящие каналы

The images of surface synthetical and natural membranace stuffs by Scanning Force Microscope FemtoScan-001 were obtained. The main structural characteristics: porosity and average radius pores were calculated based on experimental data. The analisis of excistence surface films of different chemical nature was made

Введение

Получение новых мембранных материалов, обладающих высокой селективностью, термостойкостью, механической прочностью, является необходимым условием для широкого использования мембранных процессов разделения в решении актуальных технологических и экологических задач. Для выявления механизмов функционирования мембран в различных процессах разделения необходима информация о структурных особенностях не только объемной фазы, но и поверхности мембран, которая может быть получена методом сканирующей зондовой микроскопии.

Метод исследования

Микроскопия является основным методом определения размера наночастиц и получения информации о состоянии поверхности [1, 2, 3]. Прорыв в микроскопии связан с созданием сканирующего зонда, который приводится в контакт с поверхностью, при этом между зондом и образцом устанавливается баланс взаимодействий, который включает силы притяжения и отталкивания (электрические, магнитные, вандерваальсовы). После установления баланса начинается сканирование. Зонд движется строка за строкой над определенным участком поверхности заданной площади, которая определяется числом строк-сканов, их длиной и расстоянием между строками. Движение осуществляется с помощью пьезоманипулятора. Сканирующий зондовый микроскоп характеризуется наличием определенного типа взаимодействия между зондом и образцом, которое используется системой обратной связи для фиксации расстояния зонд – образец при сканировании. Для обеспечения высокой разрешающей способности прибора интенсивность данного взаимодействия должна достаточно резко зависеть от расстояния. Для атомно-силового микроскопа этому условию удовлетворяют силы отталкивания крайних атомов зонда и образца, что позволяет достигать субнанометрового разрешения $\sim 10^{-2}$ нм. Таким образом, зондовая микроскопия позволяет получать топографию поверхности в режиме постоянного взаимодействия.

Методом сканирующей зондовой микроскопии проведено исследование состояния поверхности исследуемых мембран. В работе использовали разновидность сканирующего зондового микроскопа - сканирующий силовой микроскоп ФемтоСкан-001. Исследование образцов проводили на воздухе, в контактном режиме. Мембраны закрепляли в держателе в горизонтальном положении. Сканирование осуществляли зондом фирмы MikroMasch модели CSC-12 длиной 300 ± 5 мкм, жесткость 0.05 Н/м. Зонд устанавливался на не закрепленном конце гибкой консоли – кантилевера. При сближении и контакте зонда с образцом силовое взаимодействие приводило к изгибу кантилевера, величина изгиба фиксировалась прецизионным датчиком. Изгиб определяет контактную силу, а поддержание его величины на заданном уровне в процессе сканирования позволяет «прописать» профиль поверхности.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования в работе выбраны следующие мембраны и мембранные материалы:

1. Перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК с обменной емкостью 0.97 ммоль/см³, полученные щелочным гидролизом 6М раствором *NaOH* сополимера тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диоксо-5-метил-8-сульфонилфторид-октена-1 [4].

2. Пленки на основе ароматических полиамидов (ПА), синтезируемых поликонденсацией натриевой соли 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты и μ -фенилендиамина с хлорангидридом изофталевой кислоты. Пленки готовили из механических смесей в различном соотношении компонентов из растворов в диметилформамиде. Обменная емкость варьировалась от 0.5 - 2.5 ммоль/см³ [5].

3. Пленки на основе сополимера диаминодифенилоксида и диаминдифениламидсульфокислоты (ДАДФО:ДАДФАСК) в мольном соотношении 30%:70% [6].

4. Мембраны на основе хитозана с молекулярным весом $8 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ (Япония). Степень дегидратации $\sim 87\%$. 1% раствор хитозана в воде и уксусной кислоте наносился на стеклянную подложку и выдерживался в течение 24 ч при комнатной температуре, затем в течение 6 ч при 60°C . Полученная пленка обрабатывалась 4% раствором NaOH . Сшивка мембран производилась 0.49% раствором H_2SO_4 , $\text{pH}=1$ [7].

5. Пленки на основе сополимера полиамидосульфокислоты и полиэтиленамина (ПАСК:ПЭА) в соотношении 1:1 [6].

Обсуждение результатов

На рис.1-5 представлены изображения поверхностей исследуемых мембран. Все мембраны по способу получения относят к гомогенным непористым материалам. Однако, как видно из представленных рисунков, 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.

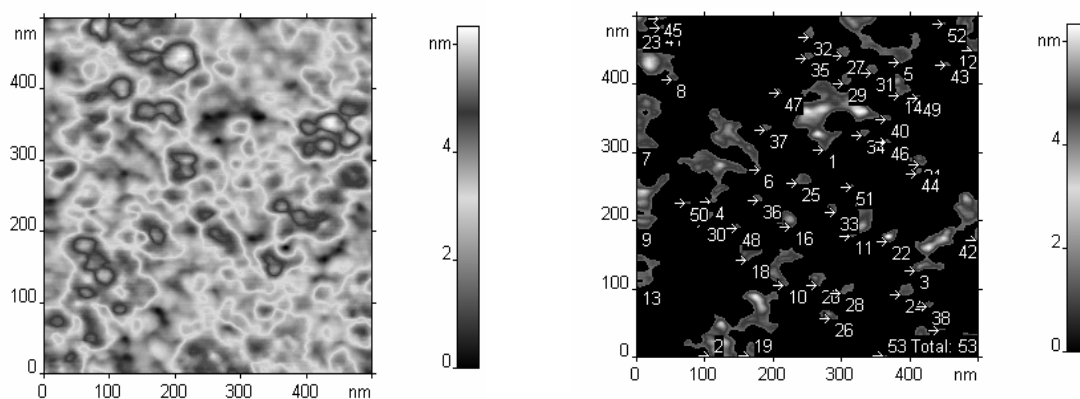


Рис. 1. ССМ-изображение поверхности мембраны МФ-4СК

На основании полученных данных были рассчитаны структурные характеристики поверхности мембран – пористость и средний радиус пор (табл. 1). Наиболее однородными поверхностями обладают промышленные мембраны МФ-4СК и пленки на основе ароматического полиамида, размеры “пор” которых различаются не более чем в 6–7 раз и варьируются от 4 до 30 нм.

Пленки на основе сополимеров ДАДФО:ДАДФАСК и ПАСК:ПЭА характеризуются наличием дефектов – “макропор” средним радиусом 70-90 нм, содержание которых изменяется от 4 до 6% от всей площади поверхности образца. Как было показано ранее [8], подобные дефектные области, вероятно, представляют собой крупные межгелевые фрагменты, не содержащие функциональных групп, и поэтому не могут рассматриваться как проводящие каналы, несмотря на высокую диффузионную подвижность малых молекул воды или спиртов в них [3].

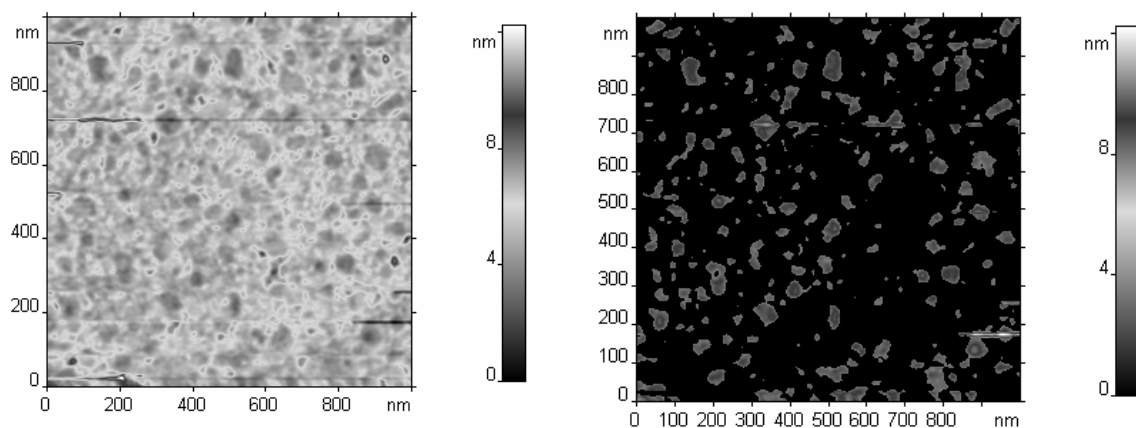


Рис. 2. ССМ-изображение поверхности мембраны на основе сульфосодержащего ароматического ПА

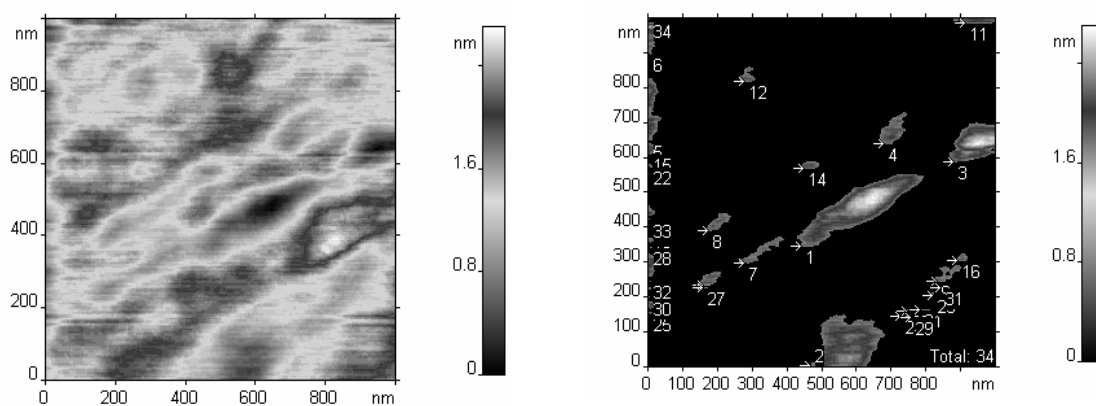


Рис. 3. ССМ-изображение поверхности мембраны на основе сополимера ДАДФО:ДАДФАСК в мольном соотношении 30%:70%

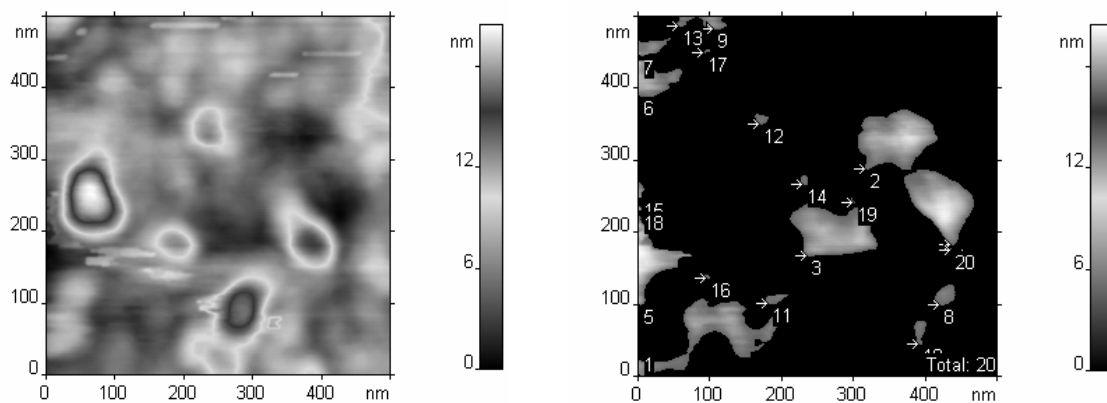


Рис. 4. ССМ-изображение поверхности гомогенной мембраны на основе хитозана

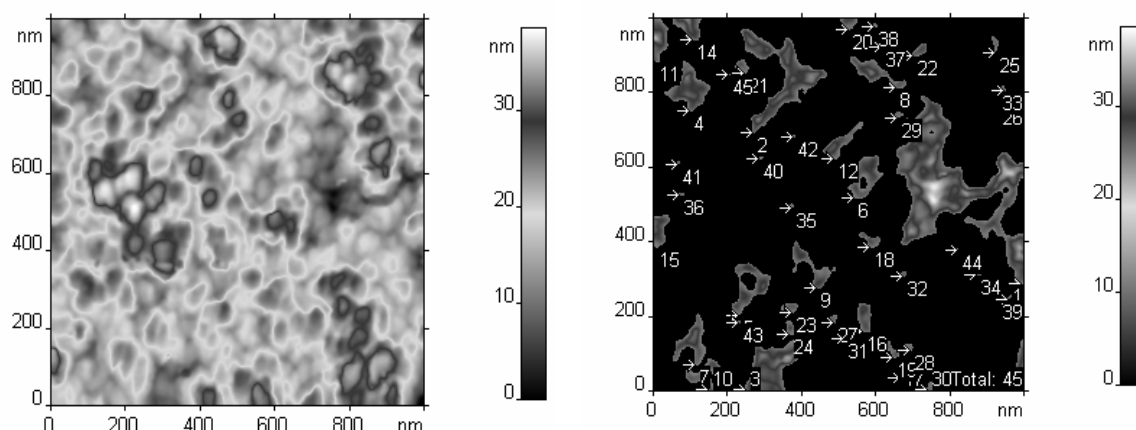


Рис. 5. ССМ-изображение поверхности мембраны на основе сополимера ПАСК:ПЭА

В структуре мембраны на основе природного хитозана содержатся преимущественно “мезопоры”, содержание которых составляет 65% от всей поверхности. Этот факт объясняется увеличением доли аморфных областей матрицы в процессе сшивания серной кислотой, а также возрастанием гидрофильности цепи за счет появления ионизированных аминогрупп. 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 [7].

Таблица 1. Структурные характеристики мембран различной химической природы

Мембрана	“Пористость” P, %	Доля пор, %			
		Крупные 50-100нм	Средние		Мелкие (нанопоры) < 10нм
			50- 25нм	25- 10нм	
МФ-4-СК	15,3	-	15,1	37,7	39,5
Мембрана на основе сульфосодержащего ароматического ПА	19,9	-	30,1	34,8	24,4
Мембрана на основе сополимера ДАФФО:ДАДФАСК	8,7	5,9	32,4	14,7	44,1
Мембрана на основе хитозана	13,4	20,0	10,0	35,0	30,0
Мембрана на основе сополимера ПАСК:ПЭА	16,4	4,4	29,9	12,3	42,3

Заключение

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о неоднородности синтетических мембранных материалов и позволяют сделать вывод о необходимости дальнейшего совершенствования методов синтеза полимерных мембран с целью

исключения процессов дефектообразования и формирования проводящих “мезопор”, содержащих функциональные группы.

Список литературы

1. Сергеев. Г. Б. Нанохимия. М.: КДУ, 2007.- 336с.
2. Зяблов А.Н., Дьяконова О.В., Котов В.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Состояние поверхности частично и полностью имидизированных мембран на основе полиамидокислоты/ Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж, 2004.- Т.4.-С.244-248.
3. Соколова С.А., Дьяконова О.В., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. Особенности структуры ионообменных полиамидокислотных мембран, синтезированных при различной температуре/ Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж, 2007.-Вып.5-С.873-877.
4. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.:Химия, 1988, 238 с.
5. Кирш Ю.Э., Малкина И. М., Федотов Ю.А. и др./Высокомолекулярные соединения, 1993.- Т.35.-№3.-С.320-324.
6. Yu.E.Kirsh, Yu.A.Fedotov, V.A.Vdovin, V.V.Valuev, O.Yu.Zemlianova, S.F.Timashev. Sulfonate containing aromatic polyamides as materials of pervaporation membranes for dehydration of organic solvents: hydration, sorption, diffusion and functioning/Journal of Membrane Science, 1995.-V.103(1-2).-P.95-103.
7. V.I.Volkov, V.D.Skirda, E.N.Vasina, S.A.Korotchkova, H.Ohya, K.Soontarapa. Self-diffusion of water-ethanol mixture in chitosan membranes obtained by pulsed field gradient nuclear magnetic resonance technique/Journal of Membrane Science, 1998.- V.138.-P.221-225.
8. Котов В.В., Дьяконова О.В., Соколова С.А., Волков В.И. Структура и электрохимические свойства катионообменных мембран на основе частично имидизированной полиамидокислоты/ Электрохимия. М., 2002.- Т.38.- № 8.- С. 994-997.