

ности для эффективного регулирования гидратации и макроскопической структуры полиамидных мембран.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М. М., 1984. 556 с.
2. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 675.
3. Брык М. Т., Атаманенко И. Д. // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 5. С. 398.
4. Брык М. Т., Нигматуллин Р. Р., Атаманенко И. Д. // Докл. АН УССР. Б. 1987. № 9. С. 39.
5. Ржевский А. М., Буслов Д. К., Макаревич Н. И. // Журн. прикл. спектрофотометрии. 1986. Т. 45. № 2. С. 257.
6. Ke B., Sisko A. W. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 153. P. 87.
7. Разумовский Л. П., Арцис М. И., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2419.
8. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1718.
9. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 414 с.
10. Дехант И., Даукц Р., Киймер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 472 с.
11. Берг Л. Г. Введение в термографию. М., 1969. 395 с.
12. Allegre G., Ganazzoli F. // Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. 1986. V. 27. № 1. P. 85.
13. Артамонов В. А., Коршунова Т. А., Мостовлянский О. А., Солдатов В. С. // Весії АН БССР. Сер. хім. науки. 1984. № 5. С. 87.

Институт физико-органической химии  
Академии наук Беларусь, Минск

Поступила в редакцию  
17.08.91

Институт коллоидной химии и химии воды  
Академии наук Украины, Киев

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. Б. Н. Зайцев, О. М. Ильинич, Г. Л. Семин

#### СТРУКТУРА СЕЛЕКТИВНОГО СЛОЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

С помощью сканирующей электронной микроскопии исследована структура приповерхностного слоя обратноосмотических полiamидных мембран. Методика основана на получении реплик с криоскопов (криофрактография) и дает информацию о морфологических особенностях делящего слоя мембранны и позволяет оценивать размеры пор.

Газоразделительные, ультрафильтрационные и обратноосмотические полимерные мембранны находят все большее применение в различных химических технологиях. Большое значение как для производителя, так и для пользователя имеет знание морфологии таких мембран. Поэтому работам по изучению их структуры уделяют значительное внимание [1, 2]. Традиционно морфологию мембран исследуют методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изучая строение разломов, получают ценную информацию о макроструктуре: расположении пор, строении тела мембранны и т. д. К сожалению, разрешение метода не позволяет исследовать структуру селективного слоя, определяющего главные рабочие характеристики мембранны. Теоретически лучшее разрешение можно полу-

чить методом ультратонких срезов, однако трудности с заливкой, возможные деформации при резке и проблемы с контрастированием затрудняют применение метода.

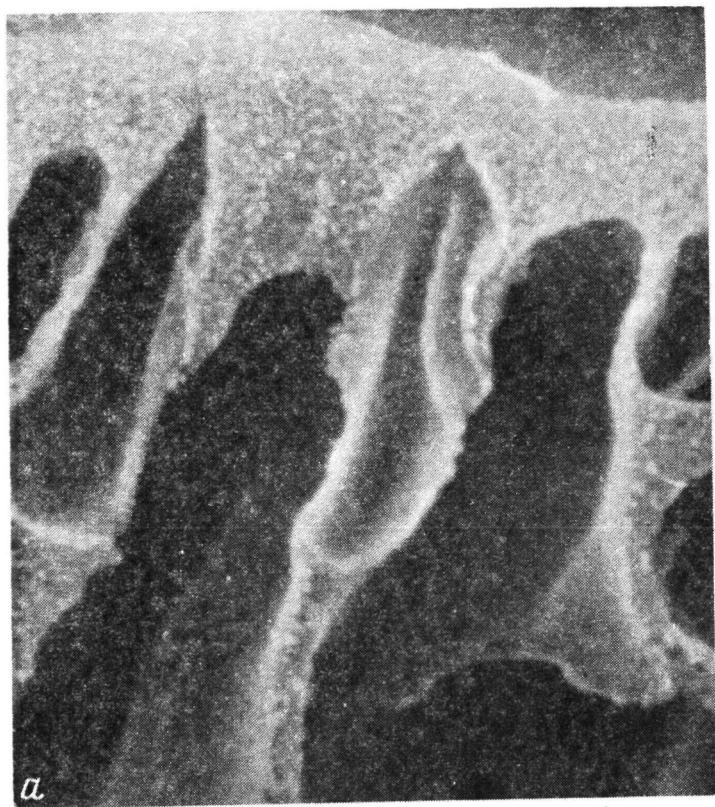
Для исследования тонкой структуры приповерхностного слоя обратноосмотических мембран применяли метод реплик в модификации, известной в биологической электронной микроскопии как криофрактография [3]. Ранее мы успешно использовали его для изучения структурообразования в процессах химической технологии и биотехнологии [4, 5]. Применение подобного метода для исследования строения барьераного слоя асимметричных мембран описано в работах [2, 6]. Как и при использовании метода СЭМ, информацию о структуре дает изучение поверхности разлома замороженной мембранны. Для этого на поверхности проведенного в вакууме разлома формируется отображающая рельеф платино-углеродная реплика. Так как между процедурами разлома и получения реплики вакуум не нарушается, значительно уменьшается вероятность загрязнения образца. Разрешение метода определяется величиной зерна платины, которая и формирует контраст. По литературным данным [3], при оптимальных условиях достигается разрешение  $\sim 2$  нм.

Мы исследовали структуру образцов<sup>1</sup> композитных обратноосмотических мембран марки ОПМК в родственных им, которые выпускаются опытными партиями в НПО «Полимерсинтез» (г. Владимир). Мембранны получены методом межфазной поликонденсации с использованием аминного компонента и хлорангидрида фталевой кислоты [7]. Подложкой служил полиамидный или полисульфоновый ультрафильтр. Толщина разных образцов мембран 40–70 мкм.

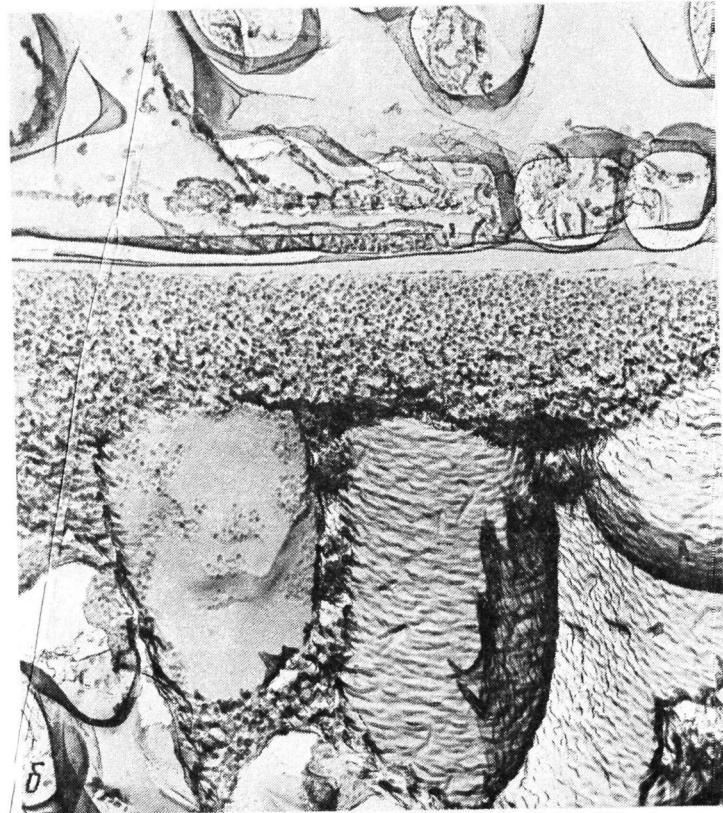
Для получения качественного разлома мембрану отделяли от подложки, сворачивали в трубку рабочей поверхностью вовнутрь и пропитывали водным раствором сахарозы и желатины, жидким при  $60^\circ$  и об разующим гель при комнатной температуре. Это необходимо для создания плавного перехода на внешней границе селективного слоя и предохранения реплики от разрушения в процессе препарирования. Образец замораживали в жидком азоте и разламывали в вакуумной камере установки ВАР-400 при давлении  $10^{-5}$  мм рт. ст. и температуре  $-100^\circ$ . Без нарушения вакуума на поверхности скола формировали платино-углеродную реплику последовательным напылением слоя платины под углом  $45^\circ$  толщиной 2 нм и углеродного слоя под углом  $90^\circ$  толщиной 20 нм. Реплику отделяли от образца травлением в хромовой смеси, дважды промывали в дистиллированной воде, помещали на электронно-микроскопическую сетку и исследовали в электронном микроскопе Н-600 в просвечивающем режиме.

На рис. 1 показаны изображения подобных участков мембраны марки ОФМ, полученные методами СЭМ и реплик с криоскопов. Мембрана расположена в нижней части снимка. Наблюдаются характерные пальцеобразные пустоты, хорошо различим общий глобулярный характер структуры. Верхнюю часть рис. 1, б занимает желатино-сахарозный гель. Пустоты соответствуют кристаллам льда. В отличие от снимков, полученных методом СЭМ, на репликах с криоскопов рельеф проявляется и в области делящего слоя. На рис. 2, а показан разлом той же мембраны. Можно различить два типа рельефа. Начиная от рабочего края мембранны, вглубь на расстояние  $\sim 70$  нм наблюдается достаточно гладкая плотная структура с размером гранул 10–20 нм. Дальше от края выявляются глобулы размерами около 40 нм, а также сеть тонких гребней толщиной 10–20 нм.

<sup>1</sup> Образцы любезно предоставлены А. И. Боном, за что авторы выражают ему признательность.



*a*

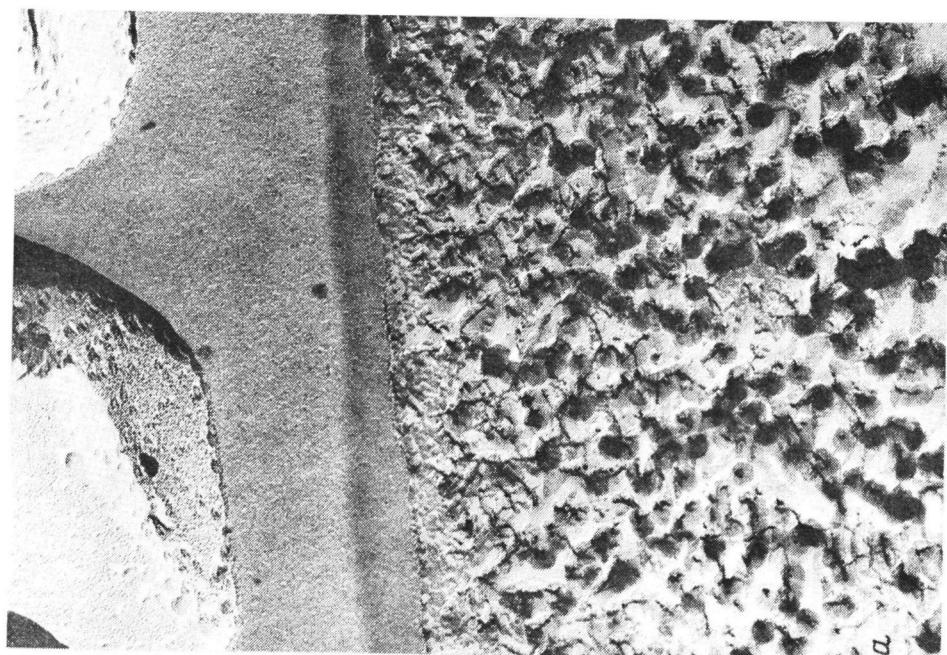


*б*

Рис. 1. Структура разлома мембранны ОФМ: *а* – сканирующая электронная микроскопия; *б* – реплика с криоскопа.  $\times 15\,000$



Fig. 2*a*, *b*



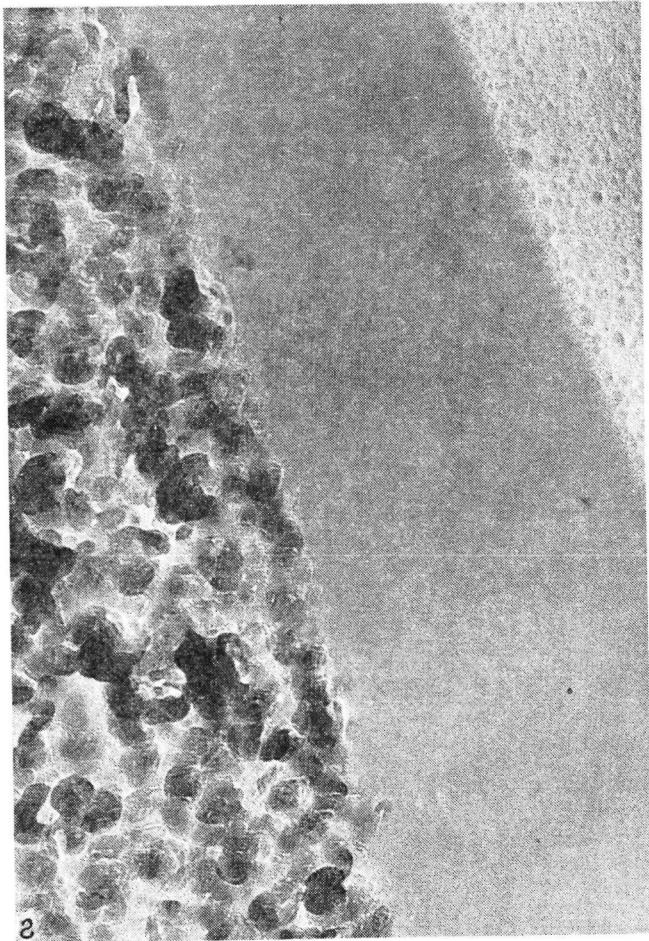
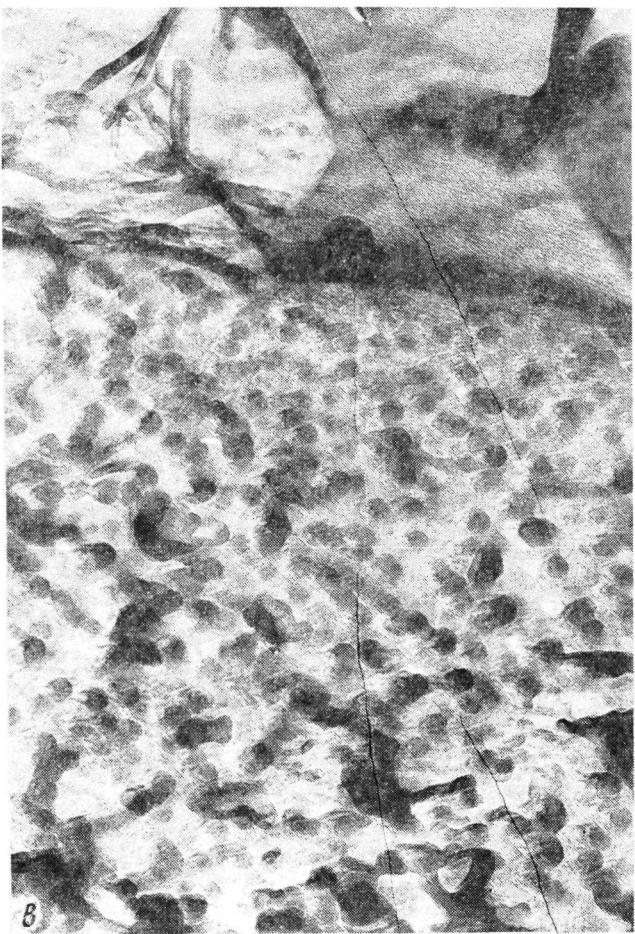


Рис. 2. Строение селективного слоя мембран: а - ОФМ; б - ОПАМ-К-29; в - ОПАМ-К-39 (мембранны в нижней части снимка); г - ОПМ-К-59 (мембра на слева).  $\times 100\,000$

На криоскопах выявляются различия в строении делящего слоя для разных мембран. На рисунках 2, б-г показан рельеф криоскопов для мембран ОПАМ-К-29, ОПАМ-К-39, ОПМ-К-59. В первой из них глобулы размерами 60 нм наблюдаются не ближе 0,15 мкм до края. В прилегающем к поверхности слое рельеф более гладкий, однако выявляются гранулы размерами 5–10 нм. У двух других мембран глобулы размерами 30–40 нм наблюдаются до самого края образцов. При этом у мембраны ОПАМ-К-39 имеется достаточно гладкая, хорошо выраженная граница, глобулы как бы погружены в бесструктурный матрикс. У мембранны ОПМ-К-59 граница образуется поверхностью глобул. Аппроксимируя форму этих глобул сферой и предположив их плотную упаковку, размер пор можно оценить в 60–70 Å.

Следует отметить, что все описанные выше особенности строения не могут возникать при разломе образца, как описано в работе [8], и, следовательно, не являются артефактами метода. Таким образом, метод криофрактографии может успешно применяться для исследования структуры делящего слоя не только асимметричных, но и композитных мембран.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Начинкин О. И. Полимерные микрофильтры. М., 1985.
2. Кестинг Р. Е. Синтетические полимерные мембранны, 1991.
3. Freeze-Fracture: Methods, Artifacts and Interpretation/Ed by Rash J. E., Hudson C. S. N. Y., 1979.
4. Зайцев Б. Н., Кандрушин Е. В. // Биотехнология. 1990. № 2. С. 74.
5. Зайцев Б. Н., Кандрушин Е. В. Новосибирск, 1990. 13 с.– Деп. в ВИНТИ 04.10.90. № 5249–В90.
6. Panar M., Hoehn H. H., Hebert R. R. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 6. P. 777.
7. Поляков С. В., Карелин Ф. Н., Аскерния А. А., Милованов С. Б., Бон А. И., Беляев Н. С. // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 5. С. 424.
8. Kireenko O. Ph., Marichin V. A., Miasnikova L. P., Regel V. R. // J. Polymer Sci. C. 1972. V. 38. P. 363.

Институт катализа Сибирского отделения  
Российской Академии наук, Новосибирск

Поступила в редакцию  
23.08.91

Научно-производственное объединение «Вектор».  
п. Кольцово, Новосибирская обл.