

原子力显微镜在聚合物膜研究中的应用

樊文玲 陆晓峰

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

摘要 原子力显微镜(AFM)已被用来研究膜的孔径和孔径分布、膜孔的结构、表面粗糙度、表面接点结构、膜的表面整体形态、膜污染机制和膜材料的选择等7个方面。原子力显微镜作为一种崭新的、有效的物理观测工具,在聚合物膜研究方面仍具有应用潜力。

关键词 原子力显微镜, 聚合物膜

中图分类号 TQ 028.8

膜过滤是一种高效的分离技术,它被广泛地用于环保(处理放射废水和印钞水等)、生物、电子等许多领域,且具有较好的应用前景。在长期的膜应用过程中,人们发现膜结构与膜性能存在着密切的联系,因此,对膜结构的研究工作具有非常重要的意义。

1986年, Binning、Quate 和 Gerber 发明了原子力显微镜(AFM)。1988年, Albrecht 等人首次用它观测聚合物膜的表面,从此 AFM 为聚合物膜的研究敞开了一扇崭新的大门。AFM 的工作原理是使用一个固定在微制造悬梁臂末端的尖锐的探针从坐标轴的 X、Y、Z 方向来扫描样品。探针与样品表面作用时,悬梁臂在三个方向上出现偏斜,压电转换器通过反射的激光测量偏斜的程度,得到它的表面图象。图上亮点表示膜表面的最高点,暗点表示膜表面的凹陷或膜孔,这样膜的表面整体形态在图象上一目了然。在 AFM 聚合物膜研究中所表现的优点是:分辨率能达到原子分辨水平;样品不需复杂的预处理,避免了由此所带来的测量误差;对操作环境的要求较宽松,在空气或液体(水、氯化钠溶液等)中观测都可以;操作力很小,能成功地观测软的物质表面。上述这些优点使 AFM 能在聚合物膜表面的研究中较好地发挥作用。

用 AFM 研究膜表面主要采取接触模式、非接触模式和轻敲模式。在接触模式(Contacting mode)中,探针与样品之间紧密接触,作用力为斥力,其强度为 10^{-8} — 10^{-7} N。该模式作用力比较大,不太适宜聚合物膜的表面观测;另外,在扫描过程中,探针与样品之间存在较大侧向力,影响测量结果。在

非接触模式(Non-contacting mode)中,探针与样品之间的距离较大,通常为 5—10 nm,作用力为引力(范德瓦耳斯力),强度为 10^{-12} N。这种模式特别适合研究软的物质表面(聚合物膜等),但在室温下操作起来较困难,原因是在样品表面积聚了薄薄的一层水,干扰了探针与样品表面间的作用,因此要特别注意保持操作环境干燥。在轻敲模式(Tapping mode)中,探针快速地振动,样品与探针之间保持短暂的、间歇的接触,防止了无弹性表面的变形,大大降低了侧面力的产生,这种模式比较适宜于聚合物膜和生物膜的研究。Yoshiaki Hayashi^[1] 在水中使用的交替接触模式(Alternative contacting mode, AC),与轻敲模式类似,适合在水中观测聚合物膜表面。此外 W. Richard Bowen 等^[2] 研究出一种双电层模式,这种模式很少使用,但对膜的研究非常有用。

1 孔径和孔径分布研究

在空气中, Bowen 等^[3] 采用非接触模式观测了 Cyclopore 微滤膜和 Anopore 微滤膜的表面孔,给出了孔结构特别是孔径分布的定量信息,并得到单个孔的图象(如图1)。

从 Cyclopore 膜的 AFM 图中能清楚地看到孔的圆形入口,并且看到孔的大小随膜的截留分子量(MWCO)的增加而增大;对于毛细管状孔膜,由 AFM 观测到的结果和渗透法测得的 Cyclopore 膜孔径之间有非常好的一致性。孔径分别为 0.1、0.2、0.4 μm 的 Cyclopore 膜,用 AFM 测得的孔径分布分别为 0.0824—0.165 μm 、0.117—0.273 μm 、0.312—0.546 μm ;孔径分布的标准偏差分别为 0.017、0.033、

0.056 μm 。孔径分布值比较小,表明孔径分布比较窄。平均孔径的大小分别为 0.109、0.184、0.412 μm ,与已知值较一致。比较 Anopore 膜与 Cyclopore 膜的 AFM 图,发现 Anopore 膜孔隙率大,孔的形状较不规则且不易成象。已测得孔径为 0.02、0.1、0.2 μm 的 3 张 Anopore 膜的孔径分布范围分别是 0.0121—0.523 μm 、0.056—0.201 μm 、0.118—0.278 μm ,其标准偏差分别为 0.0082、0.026、0.035 μm ,孔径分布也比较窄。平均孔径分别为 0.0279、0.108、0.188 μm ,与已知值也较符合。

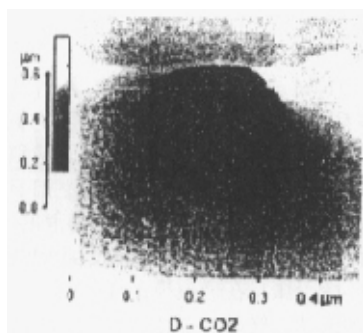


图 1 CO₂ Cyclopore 微滤膜的单个孔图象

Fig.1 Non-contact AFM surface image of CO₂ Cyclopore microfiltration membrane

Singh^[4]使用 AFM 对一批 MWCO 在 3500—98000 的超滤膜及纳滤膜进行了表征,发现 MWCO 小的膜孔密度大,平均孔径为 0.7—11.12 nm,几何平均偏差为 1.68—3.31 nm。由 AFM 测的孔径比用溶质传输数据得到的数值大 3.5 倍,原因可能是实际孔并不是标准的柱状孔(可能是漏斗状的孔)。Bessieres 等认为从介质截留得到的孔径是由孔的最窄部分的尺寸计算出来的,而用 AFM 测得的是漏斗状的入口处的尺寸,是孔的最大的部分。

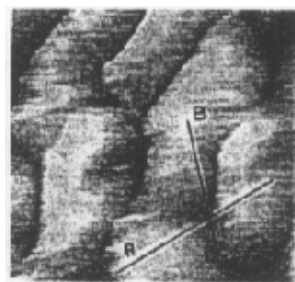
Bessieres^[5]等认为通过 AFM 测量磺化聚砜超滤膜 (SPS UF) 的孔径能被用来预测膜对聚乙二醇的截留率,他们测得 MWCO 为 40000—200000 的 SPS UF 孔径范围为 11—114 nm。图 2 为在空气中观测的 40000 SPS UF 表面原子力显微镜 (AFM) 图,其中 (b) 为 (a) 中所标记孔的轮廓图,测得在 A 方向孔径 $D_p = 41\text{nm}$,在 B 方向孔径 $D_p = 81\text{nm}$ 。

Kim 等指出不可能使用 AFM 测出 MWCO 小于 30000—40000 的膜的孔径。但是,由于表面平整是影响 AFM 分辨率的重要因素,所以,如果膜的表面比较平整,也有可能测出 MWCO 较小的膜的

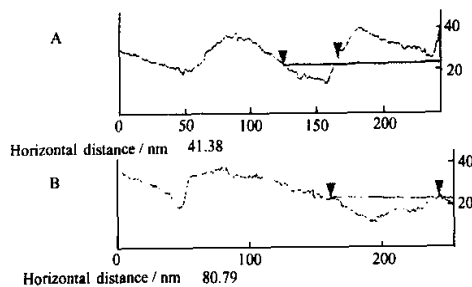
孔径。另外,随着 AFM 精度的提高,分辨率也大为改善。Bowen^[6]等在空气中使用接触模式测得了 5 张 MWCO ≤ 10000 G 系列的超滤膜孔径。Bowen^[7]等采用双电层模式测定了 PES5 纳滤膜的表面平均孔径为 (0.59 ± 0.06) nm。清华大学环境科学与工程系的罗敏等^[9]应用 AFM 对 DOW 公司 NF45 芳香聚酰胺复合纳滤膜的孔径分布和粗糙度进行了分析研究,结果显示:膜孔径平均值小于 0.5 nm;新膜、污染膜的平均粗糙度分别为 9.4 nm 和 439.7 nm。

2 表面孔结构研究

Bowen 等^[9]使用 AFM 观测了 Diaflo 超滤膜、再生纤维膜 YM 系列、聚砜膜 PM10 与 PM30、聚丙烯腈和聚氯乙烯的共聚物膜 XM50 与 XM300 等 8 张膜。结果表明:YM 系列膜的孔径随 MWCO 的增加而增大,但孔在膜表面分布是不均匀的;有一些膜的表面图中有些孔成簇状存在;PM10 和 PM30 膜孔径分别为 16.4、30.6 nm;相同分子量的 YM10



(a)



(b)

图 2 40000 SPS UF 的 AFM 图

Fig.2 AFM surface image of a 40000 SPS UM membrane and YM30 的孔径却分别为 11.3、13.2 nm(相比之下,

YM10 的孔径较小,这是因为膜对溶质的截留不仅与孔径有关,且与溶质的特点,如电荷、扩散力也有关);XM300 的孔径为 $0.147\mu\text{m}$,按孔径尺寸应属于微滤膜。

Bowen^[6] 等使用接触模式研究了 5 张 $\text{MWCO} \leq 10000$ G 系列的超滤膜,观测到圆形的小孔,并测得 $\text{MWCO}=1000$ 的 GE、 $\text{MWCO}=2500$ 的 GH、 $\text{MWCO}=3500$ 的 GK、 $\text{MWCO}=8000$ 的 GM、 $\text{MWCO}=10000$ 的 GN 这 5 种膜的平均孔径分别为 $(1.83 \pm 0.35)\text{nm}$ 、 $(2.23 \pm 0.46)\text{nm}$ 、 $(2.52 \pm 0.51)\text{nm}$ 、 $(2.82 \pm 0.69)\text{nm}$ 、 $(3.14 \pm 0.93)\text{nm}$,比由 MWCO 计算的孔径要小一些。两者之间的比值在 1.04—2.42 的范围内,结果比较一致(对于 MWCO 最小的膜,结果符合得最好)。其原因一是采用了高纵横比超微针尖;二是采用 FFT 技术处理所得到的图象,消除了由于人工所引起的干扰或由针尖引起的孔的变形,修正了孔的形状,从而得到高分辨率(尤其是对小孔而言)。

3 粗糙度研究

粗糙度 (Surface roughness) 表示膜表面形态间的差异,影响着膜的物理和化学性能、膜表面的污染程度^[10]和膜的水通量。通过 AFM 可测出膜表面的粗糙度值。目前,它主要有 3 种表示方法,即 R_a 、 R_q 和 R_z 值。 R_a 为平均粗糙度(The mean roughness),即膜表面相对于中心平面的平均值); R_q 为 Z 值平方和的均方根; R_z 为 5 个最高点与 5 个最低点的平均差值。膜表面的粗糙情况影响 AFM 观测效果,越粗糙,越难观测到清晰的孔。

Gould 等通过 AFM 研究乙烯对苯二酸酯膜,发现粗糙度可区分出表面的非晶型和晶型区域。

Ken Riedal^[10]等测得尼龙(Nylon)、聚砜(PS)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚醚砜(PES)的粗糙度分别为 $(73 \pm 22)\text{nm}$ 、 $(71 \pm 11)\text{nm}$ 、 $(117 \pm 15)\text{nm}$ 、 $(226 \pm 45)\text{nm}$ 。由 AFM 观察 4 种膜的表面形态后发现膜表面的粗糙情况对污染层的形态有重要影响。

Ali Hamza^[11] 等发现,在聚醚砜超滤膜上复合一层磺化聚 2,6-二甲基-1,4-苯撑氧化物(Sulfonated poly 2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide, SPPO)后,与基膜比,表面粗糙度降低,这是由于基膜凹陷处被复合膜液充填的结果。复合膜液中聚合物的浓度越低,皮层上的接点越少,粗糙度也越低。反之,粗糙度增加。对基膜来说, MWCO 越大,表面越粗糙。

我们用 Nano Scope IIIa Multimode™ AFM 对

自制的聚丙烯酸钠复合超滤膜 UPANA-2 (MWCO 为 2000)和基膜 PES 超滤膜(MWCO 为 70000)表面进行观测。所得的结果如图 3—6。

图 3—6 是 UPANA-2 复合超滤膜和 PES 超滤膜的表面三维立体图及表面轮廓图,膜面积为 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 。图中颜色的深浅亮度表示了膜表面纵向的轮廓,真实反映了膜表面的整体形貌。从图 3—6 可以看出,UPANA2 的表面比较致密,表面的波动不大;而 PES 基膜表面存在清晰的接点结构,波动较大。表 1 中的 AFM 结果表明,UPANA2 膜表面的粗糙度比基膜的低得多,具有较小的膜污染潜势。

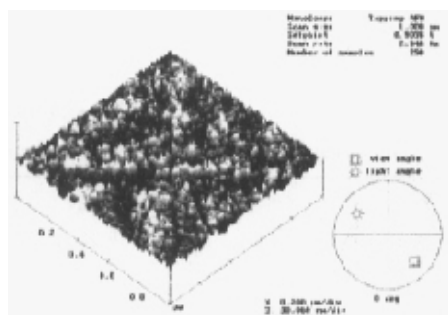


图 3 PES 膜表面的原子力显微镜图

Fig.3 AFM surface image of PES membrane

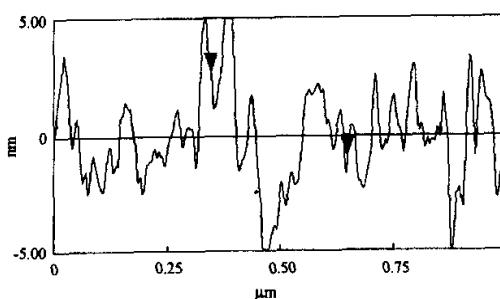


图 4 PES 膜的表面轮廓图

Fig.4 Surface profile of PES membrane

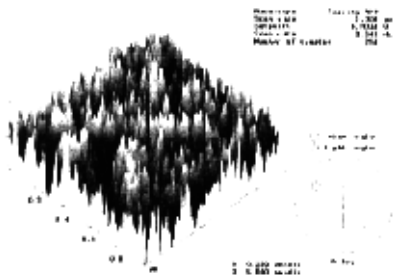


图 5 UPANA-2 复合膜的原子力显微镜图
Fig.5 AFM surface image of UPANA-2 composite membrane

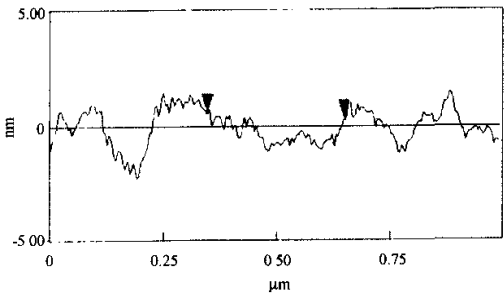


图 6 UPANA-2 复合膜的表面轮廓图
Fig.6 Surface profile of UPANA-2 composite membrane

表 1 UPANA2 和 PES 表面粗糙度的 AFM 结果比较

Table1 Comparison of roughness of UPANA2 membrane surface and PES membrane surface obtained from AFM

膜 Membrane	峰值 Peak value / nm	R_a / nm	R_z / nm
UPANA2	1.855	0.302	1.012
PES	12.534	2.241	6.547

4 节点结构研究

Ali Hamza 等^[11] 使用轻敲模式对 SPPO-PES 复合反渗透膜的表面进行观察,研究了复合膜液的溶剂的组成对复合膜表面形态的影响,并观测到膜表面的节点结构;他们发现聚合物的溶剂甲醇和氯仿比例不同,所得到的复合膜的表面形态不同:随着甲醇含量的增加,聚合物溶液的粘度增大,表面上的节点也较大。

Seung-Yeop Kwak 等^[12]将苯环上取代基不同的二酚通过界面缩聚制备了一系列的复合反渗透膜。使用非接触模式观测膜的表面形态,研究了由苯环上带有甲基或卤素取代基的二酚的化学性质及由其所得膜的表面特点与膜的性能之间的关系。发现由带有甲基取代基的二酚得到膜的表面的节点结构不规则,不清晰,节点尺寸小,表面平滑。结果是水通量高但膜截留低。当取代基为卤素时,膜的截留高。同时还发现尺寸均一、清晰的节点结构有利于膜获得较高的截留率。

Khulbe 等认为,如果膜的表面具有单一尺寸的节点,那么,膜的选择性将随着涂布温度的降低而增加。

至于膜的表面形态是否与膜的溶胀性能有关,节点的大小是否与膜的粗糙度有关,还有待于进一步研究。

5 表面整体形态研究

Ali Hamza 等^[11] 把离子交换容量为 1.93mEq/g 的 SPPO 涂到多孔的聚醚砜(PES)基膜上制得了 SPPO-PES 复合反渗透膜,并采用轻敲模式对膜表面进行观察,研究复合膜液溶剂的组成对复合膜表面形态的影响。结果发现,如果甲醇和氯仿的比例不同,所得到的复合膜的表面形态也不同:随着甲醇含量的增加,皮层的结构更为疏松,水通量增加,且增加的程度较大;而随着甲醇含量的减少,结果也相反。这个结论与测量聚合物溶液的特性粘度所得到的结论是一致的,即随着溶液的 η 增加,聚合物与溶剂之间的作用力也增大,溶液中聚合物的结

构较敞开。反之,聚合物卷绕得紧密。这表明膜液中聚合物的形态在溶剂蒸发后在基膜的表面仍保持原态。

梁雪梅等^[13]使用 AFM 对自制的 NF-1 复合膜及它的基膜表面形态进行了观察,并分析、对比了所得到的膜表面 AFM 图。结果发现复合膜表面图的深色区域变小,变均匀,他们推测是生成致密化层的作用。

6 膜污染研究

膜污染是指处理物料中的微粒、胶体粒子或溶质大分子,由于与膜存在物理化学相互作用或机械作用而引起的在膜表面或膜孔内吸附,沉积造成膜孔径变小或堵塞,使膜产生透过流量与分离特性的不可逆变化^[14]。

原子力显微镜 (AFM) 已被用来进行膜污染分析研究。Ken Riedl 等^[11]分别用尼龙 (Nylon)、聚砜 (PS)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚醚砜 (PES) 微滤膜过滤苹果汁,由 AFM 观测膜表面的形态,结果发现在膜的表面形成一层较厚的、疏松的、具有各向异性的聚集的胶体颗粒污染层。污染层在尼龙膜表面和聚砜膜表面形成得较快,在聚醚砜膜表面和聚偏氟乙烯膜表面形成得较慢,且结构比较疏松,对通量的影响小。然而表面污染层的密度(密实)与膜表面的憎水性或纯水通量没有直接的关系。用 AFM 观察 4 种膜的表面形态,发现膜表面的粗糙程度对污染层的形态有重要影响。膜表面好象为污染做了一块模板,结果膜表面光滑的(如尼龙和聚砜)形成的污染层比较致密,然而,对表面较粗糙的膜来说,表面污染层结构较敞开,对通量的影响也较小。

另外,在一篇综述文章^[15]中提到原子力显微镜 (AFM) 在测量渗透液和膜表面之间的作用力方面的应用。Bowen^[16]等则利用原子力显微镜 (AFM) 来测量单个粒子与膜的相互作用,并测了这些粒子的污染性。

7 结论

在对聚合物膜表面没有干扰的条件下,原子力显微镜 (AFM) 不仅可用于观察膜表面的整体形态,还可以研究膜表面孔的结构特点。因此,原子力显微镜 (AFM) 作为一种非常有效的工具,可为膜的精确形成提供崭新的技术指导;可用来帮助选择低污染或零污染膜材料,扩大膜材料的范围。待观测

的分辨率进一步提高后,我们有可能得到纳滤膜、气体分离膜乃至反渗透膜表面的清晰图象以及它们的孔径,这也将有助于我们解答纳滤膜的传输机制和截留机理,以及关于气体怎样传输这些有争论性的理论问题。

参考文献

- Hayashi Y, Murata T, Akihiko Tanioka, 1996, **52** (12): 660—663
- Bowen W R, Hilal N, Lovitt R W, *et al.* *J Membr Sci*, 1997, **126**: 77—89
- Bowen W R, Hilal N, Lovitt R W, *et al.* *J Membr Sci*, 1996, **110**: 233—238
- Singh S, Khulbe K C, Matsuura T, *et al.* *J Membr Sci*, 1998, **142**: 111—127
- Bessieres A, Meireles M, Coratger R, *et al.* *J Membr Sci*, 1996, **109**: 271—271
- Bowen W R, Doneva T A. *Surf Interface Anal*, 2000, **29**: 544—547
- Bowen R W, Mohammad A W, Hidal N. *J Membr Sci*, 1997, **126**: 91—105
- 罗敏, 王浪, 王占生. *膜科学与技术*, 2001, **21** (5): 20—24
LUO Min, WANG Lang, WANG Zhansheng. *Membr Sci Technol*, 2001, **21** (5): 20—24
- Bowen W R, Hilal N, Lovitt R W, *et al.* *J Colloid Interface Sci*, 1996, **180**: 350—359
- Riedl K, Girard B, W. Lencki R. *J Membr Sci*, 1998, **139**: 155—166
- Hamza A, Chowdhury G, Matsuura T, *et al.* *J Membr Sci*, 1997, **129**: 55—64
- Seung Y K, Min O Y, Il Juhn Roh, *et al.* *J Membr Sci*, 1997, **132**: 183—191
- 梁雪梅, 陆晓峰, 梁国明, 等. *华东理工大学学报*, 1999, **25**(5): 485—488
LIANG Xuemei, LU Xiaofeng, LIANG Guoming, *et al.* *East China University of Science and Technology Proc*, 1999, **25** (5): 485—488
- 王湛. *膜分离技术基础*. 北京: 化学工业出版社, 2000. 242—242
WANG Zhan. *Base of Membrane Separation Technology*. Beijing: Chemical Industry Press, 2000. 242—242
- Khulbe K C, Matsuura T. *Polymer*, 2000, **41**: 1933—1933
- Bowen W R, Doneva T A. *Desalination*, 2000, **129**: 163—172

A review of studying polymeric membranes by atomic force microscopy

FAN Wenling LU Xiaofeng

(*Shanghai Institute of Nuclear Research , Chinese Academy of Science, Shanghai 201800*)

Abstract Papers concerning the application of atomic force microscope (AFM) to the study of polymeric membranes were reviewed. AFM has been used to study such characteristics of membranes as pore size, pore size distribution, pore structure, surface roughness, nodules on the membrane surface, surface general morphology, mechanism of membrane fouling and the choice of membrane material. AFM, as a novel and effective physical method, still has potential on the examination of polymeric membranes.

Key words Atomic force microscopy, Polymeric membranes

CLC TQ 028.8