



УДК 543

Анализ морфологии поверхности микрофильтрационных мембран МФФК, МПС методом атомной силовой микроскопии

Ковалева О.А.¹, Лазарев С.И.¹, Осипова И.А.¹,
Ковалев С.В.¹, Полянский К.К.²

¹Тамбовский государственный технический университет, 392000 Тамбов,
²Воронежский филиал РЭУ им. Г.В. Плеханова, Воронеж

Поступила в редакцию 15.02.2017 г.

Методом атомной силовой микроскопии исследована морфология поверхности полимерных микрофильтрационных мембран МФФК, МПС. Анализ полученных результатов позволил установить различия морфологии поверхности исходных коммерческих пористых микрофильтрационных материалов и образцов после проведения процесса микрофильтрационного разделения растворов зрелой мелассной бражки, подвергшихся эксплуатации при избыточном трансмембранном давлении 0,05 МПа. В работе выделены и рассчитаны площади эллиптических глобул полимера, показаны межпоровые участки на выбранных областях сканирования и поровые участки (поры) щелевой формы, являющиеся проводящими участками для проникновения растворителя.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, поверхность, морфология, микрофильтрационная мембрана, поровое пространство.

Analysis of the morphology of the surface of microfiltration membranes MFFK, MPS by atomic force microscopy

Kovaleva O.A., Lazarev S.I., Osipova I.A., Kovalev S.V., Polyansky K.K.

¹Tambov State Technical University, Tambov

²Voronezhsky branch Russian University of Economics G.V. Plekhanov, Voronezh

The surface morphology of the polymeric microfiltration membranes was investigated by atomic-force microscopy. Manufactured new and used (which were got after technological solution separation by microfiltration process) microfiltration membranes MFFK 0.45 μm (fine-pored white film on a nonwoven substrate based on the hydrophobic PTFE composite membrane) and MPS 0.45 μm (white film based on polyethersulfone) are produced by LLC «Scientific-production enterprise «Technofilter». The mature molasses mash from OJSC «БИОНИМ» (Rasskazovo) was used in the microfiltration process as process liquid for used membranes MFFK and MPS. The study of the surface morphology of the microfiltration membranes was carried out in the flat and topographic mode (for the study of surface topography) and phase contrast (for recognition of areas differing in porous composition (relative proportion of voids), the adhesion and elastic properties). Analysis of the results obtained by atomic-force microscopy allowed to establish morphology differences of the original porous microfiltration materials and samples after solutions separation of the mature molasses mash by microfiltration with excessive transmembrane pressure 0.05 MPa. The surface contrast of the flat 2D and the visual 3D images of the new and used MFFK and MPS membranes were used to identify porous and interporous sections of membranes before and after the microfiltration process. It is observed in comparison of obtained contrast images of the membranes surfaces that the pores plots of new MFFK and MPS membranes with the selected scan area 100 μm^2 have wider mixed form pores (length and width are 0.4-0.6 μm), and used membrane have mixed form pores with domination of elongated slits (length

is 0.3-0.5 μm and width is 0.2-0.3 μm). Reducing of the pores size of the membranes, which were used, shows that membrane is clogged with particles of yeast and polysaccharides that are present in the treated vinasse solution.

Keywords: atomic force microscopy, surface morphology, membrane.

Введение

Применение методов сканирующей зондовой микроскопии является активно развивающимся направлением для исследования морфологии поверхности органических и неорганических мембранных материалов [1-3]. В работе [4] представлено исследование морфологии поверхности мембран МФ-4СК и модифицированной полианилином МФ-4СК. В источнике указывается, что АСМ (атомно-силовая микроскопия) позволяет характеризовать качественные и количественные изменения рельефа исследуемой поверхности, что является важной информацией для моделирования течения растворов через эти поверхности. Исследование состояния поверхности анионообменных мембран МА-40 и МА-41 сорбирующих пектин методом сканирующей силовой микроскопии представлено в источнике [5]. В работе отмечается, что сорбция пектина на мембранах МА-40 и МА-41 повышает и понижает, соответственно, однородность поверхности, что связано с различной химической природой ионообменного материала мембран. В работе [6], рассмотрено применения АСМ для изучения пористой структуры катионообменных мембран, на основании экспериментальных данных авторами рассчитываются пористость и распределение пор по радиусам.

Механические свойства новых и отработанных засоренных мембран для обратного осмоса из композитного полиамида, используемых для процессов очистки и опреснения морской воды были исследованы с применением методов атомно-силовой микроскопии (АСМ) в источнике [7]. В работе отмечается, что на величину отложения на мембранах бактерий влияет гладкость поверхности, которую можно исследовать методом атомно-силовой микроскопии для оценки биологического обрастания мембран. Данный метод использовался для определения механических свойств (сил сцепления, работы когезии) исходной и использованной в промышленности мембран. В источнике отмечается, что использование метода (АСМ) для исследования изображения поверхности мембран исходных и бывших в употреблении перегородок облегчает анализ системы применения промышленных мембран. В работе [8] представлен обзор по современному состоянию исследований наночистых мембран методом атомно-силовой микроскопии, по материалам работы приводится заключение, что широкий диапазон использования данного метода является универсальным инструментом для определения и изучения характеристик поверхности. Имеются и другие работы зарубежных ученых исследующих проницаемые, структурные и морфологические характеристики мембран методом силовой микроскопии [9-15], основное внимание которых уделено обратноосмотическим и наночистыми пористыми перегородкам.

Проведенный обзор по использованию методов сканирующей силовой микроскопии для исследования структуры поверхности органических и неорганических мембран позволил сформулировать утверждение, что адекватное использование процесса мембранного разделения растворов различных производств связано не только со структурой мембран, но и морфологией поверхности, для расширения представлений о механизме переноса веществ через поровое пространство. Поэтому целью данной работы явилось исследование методом атомно-силовой микроскопии морфологии поверхности микрофильтрационных мембран МФФК, МПС.

Эксперимент

Применение для биохимических производств высокопроизводительных пористых полимерных материалов, используемых при высоких температурах эксплуатации до 100°C, обладающих хорошей механической прочностью и задерживающей способностью по белкам и полисахаридам, является перспективной задачей, которая может решаться при использовании микрофльтрационных материалов типа МФФК и МПС.

Объектами исследования являлись промышленно выпускаемые исходные и отработанные (полученные после проведения процесса микрофльтрационного разделения технологического раствора) микрофльтрационные мембраны МФФК – 0.45 (мелкопористая пленка белого цвета на нетканой подложке на основе гидрофобной фторопластовой композиционной мембраны) и МПС – 0.45 (пленка белого цвета на основе полиэфирсульфона) (ООО НПП «Технофильтр», Владимир) [16, 17]. В качестве технологической жидкости используемой для образцов МФФК, МПС при проведении процесса микрофльтрации, выступала зрелая мелассная бражка ОАО «Биохим» г. Рассказово, основные характеристики которой представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики зрелой мелассной бражки (ОАО «Биохим», Рассказово)

Основные показатели и характеристики	Единица измерения	Значение
Бражной чан № 3		
Цвет	-	Темно-коричневый мутный раствор
pH среды	-	5.25 ± 0.15
Содержание спирта	% об.	9.20
Содержание биомассы дрожжей	кг/м ³	11.50
Несброженные сахара	г/см ³	0.525

Поверхности исходных и отработанных образцов мембран МФФК и МПС подвергались сканированию при помощи зондового микроскопа NanoEducator корпорации NT-MDT (Россия, Зеленоград) в автоматическом режиме на воздухе при температуре 22±1°C на основе рекомендаций представленных в руководстве [18]. Размер скана (масштаб сканирования) при исследовании морфологии поверхности исследуемых образцов исходной и отработанной мембран МФФК, МПА выбирался одинаковым для двух типов пористых перегородок 10.0x10.0 мкм. Компьютерное моделирование результатов проводилось средствами программы Scan Viewer.

Для визуализации поверхности микрофльтрационных мембран был использован градиентный фильтр Превита, позволяющий подчеркивать и усиливать неоднородности изображения посредством выделения границ объектов. Для выравнивания поверхности и устранения наклона и искажений изображения образцов полимерных перегородок применено вычитание поверхности, заключающееся в очистке изображения от проявления различных шумов (от полученного первоначального скана изображения поверхности мембран вычитался скан изображения поверхности отработанной с применением фильтра).

Исследование морфологии поверхности микрофльтрационных мембран осуществлялось в плоском и топографическом режиме (для изучения рельефа поверхности) и фазового контраста (для распознавания областей отличающихся по порозностному составу (относительной доле пустот), адгезионным и упругим свойствам).

Обсуждение результатов

В ходе исследования были получены плоские - 2D (рис. 1, 2 а, б) и наглядные - 3D (рис. 1, 2 в, г) изображения поверхности исходной (а, в) и отработанной (б, г) мембран МФФК и МПС до (слева) и после (справа) проведения процесса микрофильтрационного разделения технологического раствора.

По плоским и наглядным изображениям мембран МФФК и МПС (рис. 1, 2) выполненным методом атомно-силовой микроскопии можно заметить, что поверхности этих перегородок имеют различную морфологическую структуру, из которой выделяются участки глобул полимера (активно проявляющихся на отработанных образцах мембран при заданном разрешении сканирования), пор и межпоровые области [19].

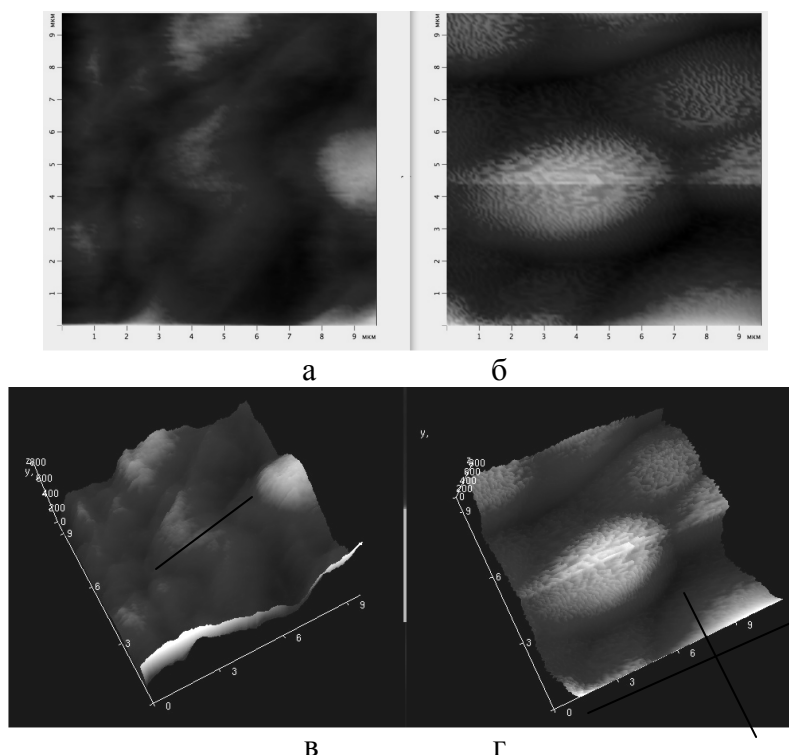


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности микрофильтрационной мембраны МФФК: плоские - 2D (а, б) и наглядные - 3D (в, г) изображения исходной (а, в) и отработанной (б, г) мембран

Анализируя АСМ-изображения поверхности микрофильтрационной мембраны МФФК и МПС представленных на рис. 1 и 2 можно отметить, что глобулы полимера на плоских - 2D (а) и наглядных - 3D (в) изображениях исходных мембран менее выражены, причем при указанном разрешении сканирования эти глобулы, на наш взгляд, имели эллиптическую форму и только частично попадали во фрейм сканированного участка, а глобулы полимера для плоских - 2D (б) и наглядных - 3D (г) изображений отработанных мембран, только подтверждали наше предположение об их эллиптической форме.

Площадь эллиптических глобул полимера рассчитывалась по (1):

$$S_{эл} = \pi \cdot a \cdot b, \quad (1)$$

где $S_{эл}$ - площадь эллиптической глобулы полимера, мкм²; π - число пи; a - длина большой полуоси, мкм; b - длина малой полуоси, мкм.

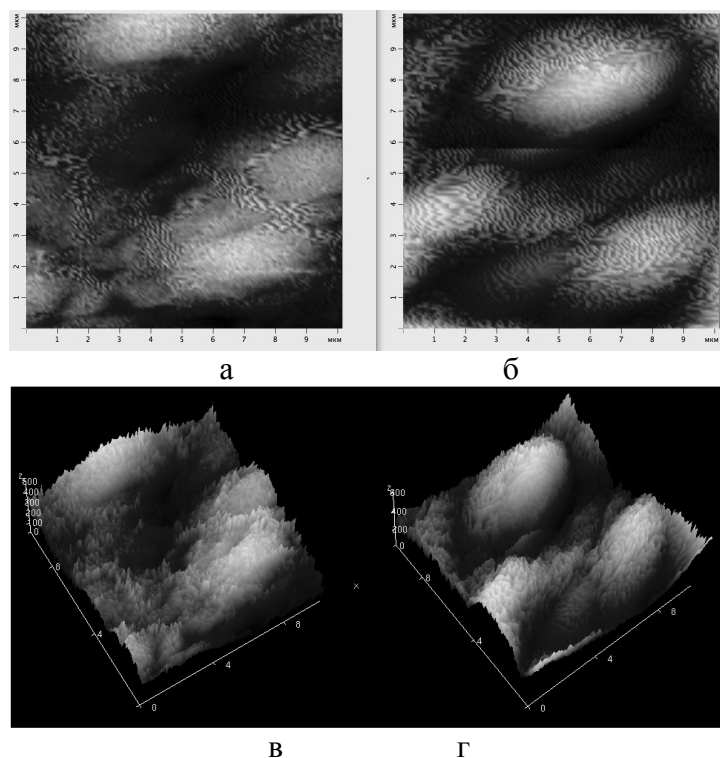


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности микрофильтрационной мембраны МПС: плоские - 2D (а, б) и наглядные - 3D (в, г) изображения исходной (а, в) и отработанной (б, г) мембран

Отработанные образцы мембран (рис. 1, 2 б, г), полученные после микрофильтрационного разделения мелассной бражки, лишь подчеркивали рельефность глобул полимера, пор и межпоровых участков, что является предсказуемым состоянием в результате действия на полимерную мембрану рабочего давления (обжатое состояние мембраны). Расчетная площадь глобул при измеренных большей a , малой b полуоси эллипса соответственно составляли

$$S_{\text{глМФФК}} = \pi \cdot a \cdot b = \pi \cdot 4 \text{ мкм} \cdot 7.9 \text{ мкм} = 90.43 \text{ мкм}^2$$

и $S_{\text{глМПС}} = \pi \cdot \sqrt{a_1 + a_2} \cdot \sqrt{b_1 + b_2} = \pi \cdot 3.94 \text{ мкм} \cdot 7.54 \text{ мкм} = 93.28 \text{ мкм}^2$ (в случае наклонного расположения глобулы).

В литературе [20] отмечается, что глобулы полимеров – аморфны, имеют неодинаковые размеры вследствие различной длины макромолекул, что обуславливает их рыхлую упаковку с неравномерной плотностью, что на наш взгляд, также говорит о способности этих участков мембраны пропускать растворитель наряду с поровыми областями (порами).

Для дальнейшей идентификации межпоровых и поровых участков мембран принималось решение использовать контрастирование поверхности плоских - 2D (рис. 3, 4 а, б) и наглядных - 3D (рис. 3, 4 в, г) изображений исходной (а, в) и отработанной (б, г) мембран МФФК и МПС до (слева) и после (справа) проведения процесса микрофильтрационного разделения технологического раствора.

Сравнивая полученные контрастные изображения поверхностей мембран (рис. 3, 4) можно отметить, что участки пор исходных мембран МФФК и МПС при выбранной площади сканирования (100 мкм^2) имеют более широкие поры смешанной формы (длиной и шириной 0.4-0.6 мкм, а отработанные мембраны - поры смешанной формы, где преобладают вытянутые щели (длиной 0.3-0.5 мкм, шириной 0.2-0.3 мкм). Уменьшение размеров пор обработанных мембран показывает, что мем-

браны засоряются частицами дрожжей и полисахаридов, которые присутствуют в растворе обрабатываемой бражки.

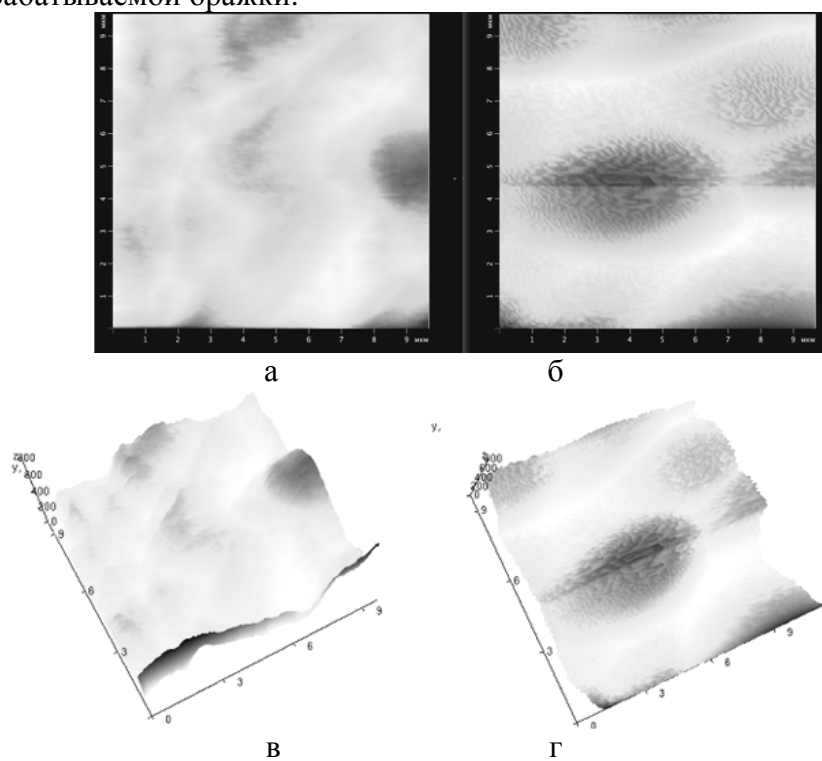


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности микрофльтрационной мембраны МФК: плоские - 2D (а, б) и наглядные - 3D (в, г) контрастные изображения исходной (а, в) и отработанной (б, г) мембран

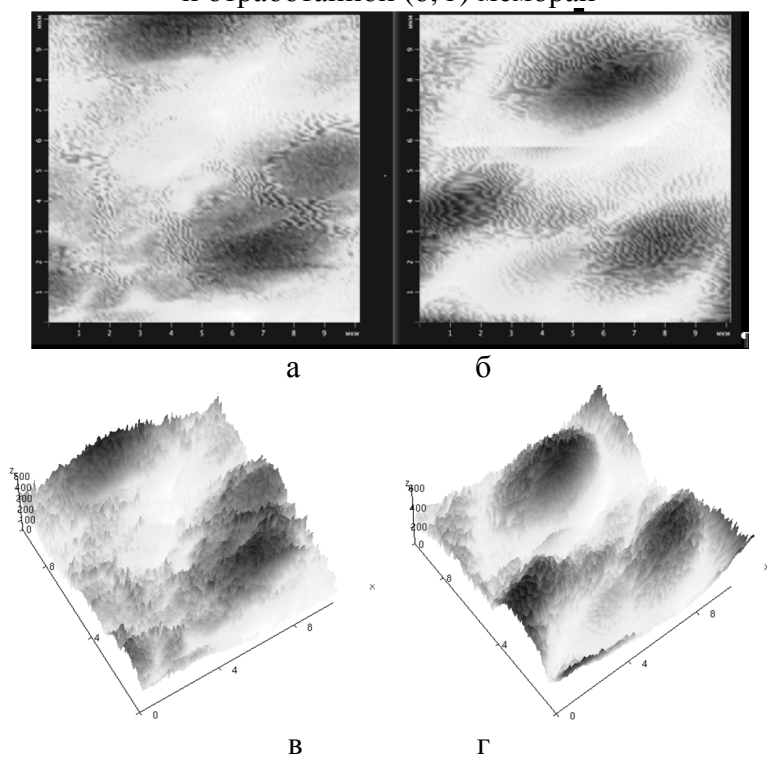


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности микрофльтрационной мембраны МФС: плоские - 2D (а, б) и наглядные - 3D (в, г) контрастные изображения исходной (а, в) и отработанной (б, г) мембран

Межпоровые участки являются связующими областями между глобулами полимера мембран и порами. При контрастировании поверхности исходных (а, в) и отработанных мембран (б, г) (рис. 3, 4) отмечается, что окраска поровых (пор) и межпоровых участков мембраны МФФК более светлая, что говорит о хорошей рыхлости (пористости) данной мембраны по сравнению с менее осветленными образцами поверхности полимерной перегородки МПС.

Заключение

Проведенный анализ морфологии поверхности микрофльтрационных мембран МФФК и МПС методом атомно-силовой микроскопии позволил получить новые знания о поверхностной структуре мембран с выделением участков расположения глобул полимера, пор и межпорового связующего участка, что углубляет научное описание механизма переноса веществ через полимерные области пористого материала.

Полученные экспериментальные и расчетные данные по морфологии поверхности микрофльтрационных исходных и отработанных мембран МФФК и МПС методом атомно-силовой микроскопии позволят адекватно моделировать работу полупромышленных установок с применением пористых перегородок, так как исследование структуры поверхностного слоя мембраны необходимо для выяснения механизма обрастания мембран при разделении биохимических и биологических растворов.

Список литературы

1. Васильева В.И., Битюцкая Л.А., Зайченко Н.А., Гречкина М.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. № 2. С. 260-271.
2. Дьяконова О.В., Соколова С.А., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. № 5. С. 863-868.
3. Wyart Y., Georges G., Deumie C., Amra C., Moulina P. // *Journal of Membrane Science*. 2008. Vol. 315. pp. 82-92.
4. Калинин В.В., Филиппов А.Н., Ханукаева Д.Ю. // *Труды РГУ Нефти и газа им. И.М. Губкина. Автоматизация, моделирование и энергообеспечение*. 2012. № 1(266). С. 129-136.
5. Котов В.В., Гречкина М.В., Перегончая О.В., Зяблов А.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 1. С. 118-122.
6. Зайченко Н.А., Васильева В.И., Григорчук О.В., Зяблов А.Н. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. № 5. С. 745-749
7. Powell L.C., Hilal N., Wright C.J. // *Desalination*. 2017. Vol. 404. pp. 313-321.
8. Johnson D., Hilal N. // *Desalination*. 2015. Vol. 356, pp. 149-164.
9. Boussu K., Van der Bruggen B., Volodin A., Van Haesendonck C. et al. // *Desalination*. 2006. Vol. 191. pp. 245-253.
10. Vrijenhoek E.M., Hong S., Elimelech M. // *Journal of Membrane Science*. 2001. Vol. 188. pp. 115-128.
11. Boussu K., Van der Bruggen B., Volodin A. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. Vol. 286. pp. 632-638.
12. Lee H.S., Im S.J., Kim J.H. // *Desalination*. 2008. Vol. 219. pp. 48-56.
13. Xindong L., Lei W., Wanfu H., Juan L., et al. // *Journal of Engineering Science and Technology Review*. 2016. Vol. 9 (3) pp. 74-79.
14. Quanfu A., Feng L., Yanli J., Huanlin C. // *Journal of Membrane Science*. 2011. Vol. 367. No 1-2. pp. 158-165.
15. Gizli N. // *Chemistry & Chemical Technology*. 2011. Vol. 5. No 3. pp. 327-331.
16. Паспорт № 81 на мембранный диск МФФК – 0,45, номер партии 52. дата выпуска - 03.2016. ООО НПП «Технофильтр». г. Владимир.
17. Паспорт № 79 на мембранный диск МПС – 0,45, номер партии 15. дата выпуска - 03.2016. ООО НПП «Технофильтр». г. Владимир.
18. Сканирующий зондовый микроскоп NanoEducator. Руководство пользователя. Зеленоград. НТ-МДТ. 2008. 137 с.
19. Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Гречкина М.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. № 1. С. 103-107.

20. Капкин В.Д., Савинецкая Г.А., Чапурин В.И. Технология органического синтеза. М. Химия. 1987. 400 с.

References

1. Vasil'eva V.I., Bitjuckaja L.A., Zajchenko N.A., Grechkina M.V. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* 2008, Vol. 8, No. 2, pp. 260-271.
2. D'jakonova O.V., Sokolova S.A., Zjablov A.N., Zhibrova Ju.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* 2008, Vol. 8, No. 5, pp. 863-868.
3. Wyart Y., Georges G., Deumie C., Amra C. et al., *J. of Membrane Science*, 2008, Vol. 315, pp 82-92.
4. Kalinin V.V., Filippov A.N., Hanukaeva D.Ju., *Trudy RGU Nefti i gaza im. I.M. Gubkina. Avtomatizacija, modelirovanie i jenergoobespechenie*, 2012, No 1(266), pp. 129-136.
5. Kotov V.V., Grechkina M.V., Peregonchaja O.V., Zjablov A.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* 2016, Vol. 16, No 1, pp. 118-122.
6. Zajchenko N.A., Vasil'eva V.I., Grigorjuk O.V., Zjablov A.N. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* 2010, Vol. 10, No 5, pp. 745-749.
7. Powell L.C., Hilal N., Wright C.J., *Desalination*, 2017, Vol. 404, pp. 313-321.
8. Johnson D., Hilal N., *Desalination*, 2015, Vol. 356, pp. 149-164.
9. Boussu K., Van der Bruggen B., Volodin A., Van Haesendonck C. et al., *Desalination*, 2006, Vol. 191, pp. 245-253.
10. Vrijenhoek E.M., Hong S., Elimelech M., *J. of Membrane Science*, 2001, Vol. 188, pp. 115-128.
11. Boussu K., Van der Bruggen B., Volodin A., *J. of Colloid and Interface Science*, 2005, Vol. 286, pp. 632-638.
12. Lee H.S., Im S.J., Kim J.H., *Desalination*, 2008, Vol. 219, pp. 48-56.
13. Xindong L., Lei W., Wanfu H., Juan L. et al., *J. of Engineering Science and Technology Review*, 2016, Vol. 9 (3), pp. 74-79.
14. Quanfu A., Feng L., Yanli J., Huanlin C., *J. of Membrane Science*, 2011, Vol. 367, No 1-2, pp. 158-165.
15. Gizli N., *Chemistry & Chemical Technology*, 2011, Vol. 5, No 3, pp. 327-331.
16. Passport № 81 na membrannyj disk MFFK – 0.45, nomer partii 52. data vypuska - 03.2016. OOO NPP «Tehnofil'tr», g. Vladimir.
17. Passport № 79 na membrannyj disk MPS – 0.45, nomer partii 15. data vypuska - 03.2016. OOO NPP «Tehnofil'tr», g. Vladimir.
18. Skanirujushhij zondovyy mikroskop NanoEducator. Rukovodstvo pol'zovatelja. Zelenograd, NT-MDT, 2008, 137 p.
19. Krisilova E.V., Eliseeva T.V., Grechkina M.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, Vol. 10, No 1, pp. 103-107.
20. Kapkin V.D., Savineckaja G.A., Chapurin V.I. Tehnologija organicheskogo sinteza. Moskow, Himija, 1987. 400 p.

Ковалева Ольга Александровна – доцент кафедры прикладная геометрия и компьютерная графика, к.т.н., Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Лазарев Сергей Иванович – профессор кафедры прикладная геометрия и компьютерная графика, д.т.н., Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Осипова Ирина Анатольевна – доцент кафедры физика, к.п.н., Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Ковалев Сергей Владимирович – доцент кафедры прикладная геометрия и компьютерная графика, д.т.н., Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Полянский Константин Константинович - профессор кафедры коммерции и товароведения, д.т.н., Воронежский филиал "РЭУ им. Г.В. Плеханова", Воронеж

Kovaleva Olga A. – Associate professor of applied geometry and computer graphics, Ph.D., Tambov State Technical University, Tambov

Lazarev Sergey I. – professor of applied geometry and computer graphics, grand Ph.D, Tambov State Technical University, Tambov

Osipova Irina A. – Associate professor of Physics, Ph.D., Tambov State Technical University, Tambov

Kovalev Sergey V. – Associate professor of applied geometry and computer graphics, grand Ph.D, Tambov State Technical University, Tambov, e-mail: sseedd@mail.ru

Polyansky Konstantin K. – professor of the department of commerce and commodity, grand Ph.D, Voronezhsky branch "Russian University of Economics. G.V. Plekhanov", Voronezh