

# 三维准层状结构高分子膜的超薄切片制备

李冬梅<sup>1</sup> 郭靖<sup>2</sup> 张艳秋<sup>2</sup> 邵路<sup>2</sup>

(1.哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江省哈尔滨市 150090; 2.哈尔滨工业大学 化工与化学

学院, 黑龙江省哈尔滨市 150001)

**摘要:** 膜分离技术具有低能耗, 低碳排放的特性, 特别适用于目前的低碳分离发展要求。本文针对采用“冰限域”界面聚合技术制备的高度离子化三维准层状聚酰胺纳滤膜, 经过环氧树脂溶液包埋、固化并进行超薄切片获得无化学污染的膜内表面, 利用透射电子显微镜进行观测。我们发现在制备的聚酰胺膜层中有大量的空腔结构, 正是这些丰富的空腔结构使得水分子能够快速渗透通过膜层, 因而赋予了分离膜优秀的透水能力。因此, 在本文的研究工作中, 超薄切片技术为膜结构的观察表征, 为阐述分离膜的构效原理提供了必要的技术支持。

**关键词:** 超薄切片; 高分子膜; “冰限域”界面; 三维准层状结构

**中图分类号:** O634 **文献标识码:**

## Preparation of ultrathin section of three-dimensional quasi-layered

### polymer-based membranes

Li Dongmei<sup>1</sup>, Guo Jing<sup>2</sup>, Zhang Yanqiu<sup>2</sup>, Shao Lu<sup>2</sup>

(1.School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China ;2. School of Chemistry and

Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China )

**Abstract:** Membrane separation technology is particularly suitable for the demand for low-carbon separation because of its low energy consumption and low carbon footprint. Herein, the highly-ionized, three-dimensional, quasi-layered polyamide nanofiltration membrane was fabricated by “ice-confined” interfacial polymerization technology and then embedded in epoxy resin. After the curing of epoxy resin and the ultramicrocut process, the ultrathin section of membrane interior without chemical pollution was obtained and characterized by transmission electron microscopy (TEM). We discovered that abundant voids were contained in the polyamide membrane and endowed the membrane with fast permeability. Therefore, the ultramicrocut technology offers essential technical support for the characterization of membrane structure and the investigation of the structure-property interplay of the membrane.

设置格式[作者]: 字体: (默认)Times New Roman, (中文)宋体, 加粗, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 行距: 1.5 倍行距, 无孤行控制

删除[作者]:

删除[作者]:

删除[作者]:

设置格式[作者]: 字体: (默认)Times New Roman, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 行距: 1.5 倍行距, 无孤行控制

设置格式[作者]: 字体: (默认)Times New Roman, (中文)宋体

删除[作者]:

设置格式[作者]: 字体: (中文)宋体, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 字体: (中文)宋体, 四号, 字距调整: 1 磅

删除[作者]:

删除[作者]:

设置格式[作者]: 行距: 1.5 倍行距

设置格式[作者]: 字体: 非加粗

**Keywords** : ultramicrocut; polymer-based membranes; “ice-confined” interfacial; three-dimensional quasi-layered structure

设置格式[作者]: 两端对齐, 行距: 1.5 倍行距

设置格式[作者]: 字体: 非加粗

目前,用于水高效净化的纳滤分离膜主要是由水相胺类单体和油相单体通过界面聚合反应制备的聚酰胺膜材料。然而,传统的界面聚合制备聚酰胺分离膜过程中,由于两相界面处单体的扩散和反应过程极难控制,因而想要对相界面反应制备的聚酰胺膜结构进行人为的调节十分困难,所得到的聚酰胺膜往往内部结构致密,阻碍了水分子快速渗透。针对上述难题,本文作者受到冰雪融化过程的启发,通过将含有胺单体的水溶液先冷冻成冰相,冰缓慢融化释放的胺单体再和油相中的另一种单体进行反应生产聚酰胺膜层。相比传统的直接在水油界面进行的界面聚合过程,此过程中水相单体需要从冰相中缓慢融化释放后再扩散到界面进行界面聚合反应。因此,冰相起到了对界面聚合扩散和反应过程的限域调控作用。通过冰相的介入,我们得到了具有三维准层状堆积结构的聚酰胺膜材料<sup>[1]</sup>。这种分离膜在水处理应用中表现出优异的性能。但是由于本文制备的聚酰胺膜材料材质软且薄,常规表征手段难以对膜的形貌进行观测。尤其是膜层内部的空间结构,只能通过透射电子显微镜(TEM)才可以进行观察,但又因为膜层是封闭的,常规的TEM无法穿透膜的外层而观察到内部情况。超薄切片则为透射电子显微镜观察超薄高分子膜内部结构提供了专门的技术支撑。针对高分子膜材料,由于电子束穿透能力的限制,必须把样品切成厚度小于100纳米的样品进行观测,这就需要采用超薄切片机进行切片,同时超薄切片获得的切面无化学污染,可以真实表征其结构特征。

设置格式[作者]: 两端对齐

设置格式[作者]: 字体: (中文)宋体, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 两端对齐, 行距: 1.5 倍行距, 无孤行控制

删除[作者]: 、

设置格式[作者]: 字体: (中文)宋体, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 字体: (默认)Times New Roman, (中文)宋体

设置格式[作者]: 两端对齐

设置格式[作者]: 字体: (默认)Times New Roman, (中文)宋体, 五号

设置格式[作者]: 字体: (默认)Times New Roman, (中文)宋体

设置格式[作者]: 两端对齐, 行距: 1.5 倍行距, 无项目符号或编号, 无孤行控制

设置格式[作者]: 字体: (中文)宋体, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 字体: (中文)宋体, 小四, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 字体: (默认)Times New Roman, (中文)宋体

设置格式[作者]: 两端对齐

设置格式[作者]: 字体: (中文)宋体, 小四, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 两端对齐, 行距: 1.5 倍行距, 无孤行控制

删除[作者]: 、

设置格式[作者]: 字体: (中文)宋体, 小四, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 字体: (默认)Times New Roman, (中文)宋体

设置格式[作者]: 两端对齐

## 1 取材

取一定大小的1×2cm的三维准层状聚酰胺纳滤膜, 烘干表面水分。

## 2 树脂渗透

### 2.1 包埋剂的选择

目前常用的包埋剂是环氧树脂, 本实验选择Epon812, 配方如下: Epon812: 20ml (24g), DDSA(十二烷基琥珀酸酐): 16ml (16g), MNA(六甲酸酐): 8ml (10g), DMP-30(二甲基氨基甲基苯酚): 1.3ml (1.5g)。

### 2.2 渗透

渗透就是利用包埋剂渗入到高分子膜材料内, 这种包埋剂在单体状态时(聚合前)为液体, 能够渗入膜材料内。当加入某些催化剂, 并经加温后, 能聚合成固体, 以便进行超薄切

片。树脂渗透通常需要梯度进行，以便更好的渗透和减少膜材料皱缩变形，本实验采用 25%，50%，75%，100%梯度渗透。并且在纯树脂还需要换一到三次，以便更好的渗透，每步渗透数小时。

### 3 包埋聚合

包埋是指将渗透完的高分子膜材料放在包埋模具内，并注入树脂的过程，在此过程中注意不要产生气泡。聚合是将包埋模具放在烘箱内加热，使树脂聚合硬化的过程。通常情况下，Epon812 聚合按照如下程序进行，37℃12 小时，45℃12 小时，60℃48 小时固化。

### 4 超薄切片

超薄切片是指将包埋后高分子膜材料切成纳米级切片，并附在电镜载网，通常是铜网上的过程。该过程一般包括修块、半薄切片定位，超薄切片。

#### 4.1 修块

本实验使用修块机对包埋块进行修整，将包埋块夹在特定的加持器上，并在解剖显微镜下。用锋利的洗刀先削去表面的包埋剂，露出高分子膜，然后在高分子膜的四周已和水平面儿呈 45° 角度削去包埋剂，其侧面修成锥形体，其样品正面修成体形或方形。如需要定位，可对样品面打一个角。其操作过程图图 1 所示。

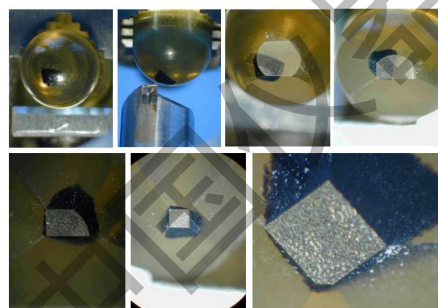


图 1 修块机修块操作示意图

#### 4.2 半薄切片

半薄切片定位，本实验使用现制的玻璃刀，利用莱卡的 EM UC7 超薄切片机切厚度为 1-2 μm 的切片成半薄切片，在洁净的载玻片上滴一滴水。将切下的半薄切片用镊子或睫毛笔转移到水滴上，将载玻片上放在 45℃ 加热板上干燥，使切片展平。干燥后经光学显微镜观察定位。通过光学显微镜观察，确定所要观察的范围，然后保留要用电镜观察部分，修去其余部分。半薄切片定位以后还会对包埋块做进一步的修整，将其顶端修成金字塔形，顶面修成梯形或长方形，每边的长度为 0.2-0.3mm。

设置格式[作者]: 两端对齐, 行距: 1.5 倍行距, 无项目符号或编号, 无孤行控制

设置格式[作者]: 字体: (中文) 宋体, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 字体: (默认) Times New Roman, (中文) 宋体

设置格式[作者]: 两端对齐

设置格式[作者]: 两端对齐, 行距: 1.5 倍行距, 无项目符号或编号, 无孤行控制

设置格式[作者]: 字体: (中文) 宋体, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 字体: (默认) Times New Roman, (中文) 宋体

设置格式[作者]: 两端对齐

设置格式[作者]: 字体: (中文) 宋体, 小四, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 两端对齐, 行距: 1.5 倍行距, 无孤行控制

设置格式[作者]: 字体: (默认) Times New Roman, (中文) 宋体

设置格式[作者]: 两端对齐

设置格式[作者]: 字体: (默认) Times New Roman, (中文) 黑体, 小五, 加粗, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 缩进: 首行缩进: 0 字符, 无孤行控制

设置格式[作者]: 字体: (默认) Times New Roman, (中文) 黑体, 小五, 加粗, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 字体: (中文) 宋体, 小四, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 两端对齐, 行距: 1.5 倍行距, 无孤行控制

设置格式[作者]: 字体: (默认) Times New Roman, (中文) 宋体

设置格式[作者]: 两端对齐

### 4.3 超薄切片

超薄切片需由超薄切片机进行，莱卡的EM UC7是机械推进式切片机，用微动螺旋和微动杠杆来提供微小推进。本实验切片厚度：80nm，切片速度：1mm/s。

### 5 电镜观察

透射电子显微镜对超薄切片后的膜材料进行观测，如图2所示，冰相介入的界面聚合产生的聚酰胺纳滤膜由填充的、互连的微孔层状内部结构组成，具有表面褶皱和内部微孔的3D准层状结构，该结构相比于传统的致密聚酰胺膜层结构其内部具有大量的空洞，其有效膜面积也更高，从而赋予了分离膜更快的水渗透能力。

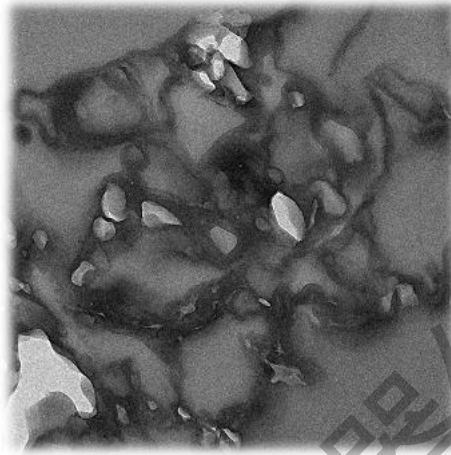


图2 冰相介入的界面聚合产生的聚酰胺膜层内部结构 TEM 照片

### 参考文献

- [1] Yanqiu Zhang, Hao Wang, Jing Guo, et al. Ice-confined synthesis of highly ionized 3D-quasilayered polyamide nanofiltration membranes[J]. Science, 2023, 382, 202-206

设置格式[作者]: 字体: (中文)宋体, 小四, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 两端对齐, 行距: 1.5 倍行距, 无孤行控制

设置格式[作者]: 字体: (默认) Times New Roma

设置格式[作者]: 两端对齐

设置格式[作者]: 字体: (默认) Times New Roman

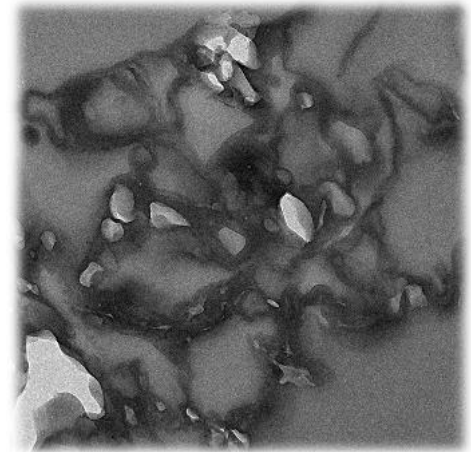
设置格式[作者]: 两端对齐, 行距: 1.5 倍行距, 无

设置格式[作者]: 字体: (中文) 宋体, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 字体: (默认) Times New Roma

设置格式[作者]: 两端对齐

设置格式[作者]: 字体: (默认) Times New Roma



删除[作者]:

设置格式[作者]: 字体: (默认) Times New Roma

设置格式[作者]: 缩进: 首行缩进: 0 字符, 无孤行控制

设置格式[作者]: 字体: (默认) Times New Roma

设置格式[作者]: 字体: (默认) Times New Roma

设置格式[作者]: 两端对齐, 行距: 1.5 倍行距, 无孤行控制

设置格式[作者]: 字体: (中文) 宋体, 加粗, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 字体: 五号, 字距调整: 1 磅

设置格式[作者]: 字体: (中文) 宋体, 字距调整: 1 磅

删除[作者]:

设置格式[作者]: 两端对齐, 缩进: 左侧: 0 毫米,