

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

© 2010 В. М. Поликарпов, С. И. Лазарев, С. А. Вязовов, Ю. М. Головин, В. С. Быстрицкий

Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 08.07.2010 г.

Аннотация. В настоящей работе приводятся результаты исследования и интерпретация экспериментальных данных определения параметров пор методом малоуглового рентгеновского рассеяния для мембран обратного осмоса, изготовленных из полиамида и ацетатцеллюлозы. Полученные данные позволили сделать выводы по относительной однородности распределения пор по толщине активного слоя мембраны, а так же определить конфигурацию сечения пор.

Ключевые слова: мембрана, пористость, обратный осмос, радиус пор, малоугловое рентгеновское рассеяние.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании проницаемых свойств мембран наиболее важными их характеристиками являются общая пористость, размеры, форма пор и их распределение по толщине активного слоя, что позволяет практически оценивать водопроницаемость и коэффициент задержания [1—2]. Известно, что общая пористость ацетатцеллюлозных мембран может колебаться в различных пределах [3]. Она может быть экспериментально определена барометрическими исследованиями (метод проницаемости и весовой метод), однако это довольно затруднительно, и методика не дает практически надежных данных по структуре пор, размерам и их распределению в объеме мембраны [4—5].

Прямой метод определения параметров пор является малоугловое рентгеновское рассеяние

(МУРР). В настоящей работе приводятся результаты исследования и интерпретация экспериментальных данных МУРР для мембран, изготовленных из полиамида типа ESPA и ацетатцеллюлозы МГА-95К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные характеристики исследуемых обратного осмотических композиционных мембран приведены в табл. 1, где (J) — удельный поток растворителя, определяющий поток растворителя в объемных единицах, проходящий за единицу времени через единицу площади мембраны в направлении нормальном к поверхности мембраны ($\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$); (K) — коэффициент задержания, определяемый, как разность единицы и отношения концентрации вещества после и до мембраны (%); рН — это рабочий диапазон мембраны, определяемый по

Таблица 1. Основные характеристики исследуемых обратного осмотических композиционных мембран

Тип мембраны	Основные характеристики				
	Структура	$J \cdot 10^5, \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$K, \%$	рН	$T, \text{К}$
МГА-95К	ацетатцеллюлоз/ посульффон	4,0—5,0	93÷95	5÷8	283÷323
ESPA	полиамид/ посульффон	11—13	72÷86	1÷14	283÷423

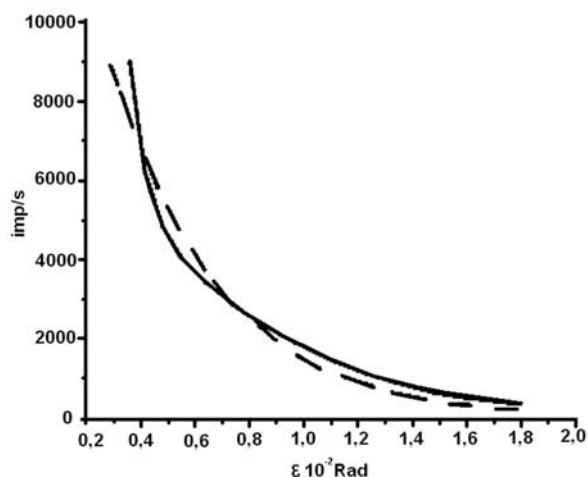


Рис. 1. Исходная дифрактограмма для мембраны ESPA — сплошная линия, модельная кривая — пунктир

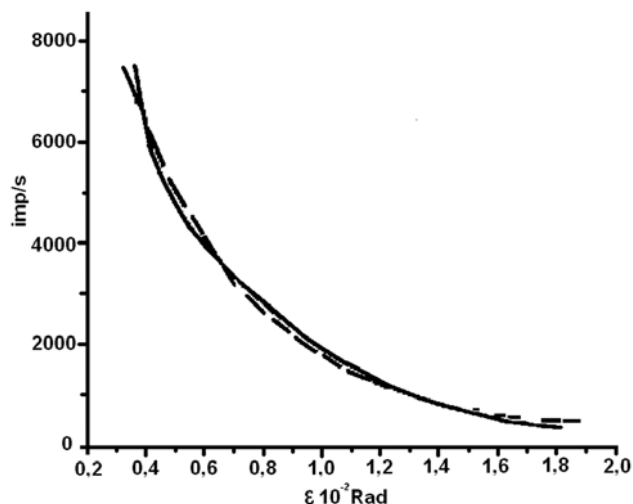


Рис. 2. Исходная дифрактограмма для мембраны МГА-95К — сплошная линия, модельная кривая — пунктир

степени кислотности или щелочности разделяемого раствора.

Измерение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния осуществляли на установке КРМ-1 по методике с применением программ обработки результатов Ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательского физико-химического института имени Л. Я. Карпова. Шаг сканирования составлял 1 мин в автоматическом режиме. Исходные дифрактограммы МУРР для данных мембран представлены на рис. 1, 2.

Экспериментально-расчетную интерпретацию кривых МУРР проводили с использованием аналитической программы ORIGIN.

В качестве координаты брали величину модуля вектора рассеяния $s = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, где θ — угол рассеяния, $\lambda = 0.1542$ нм — длина волны медного рентгеновского излучения. Зависимость интенсивности рассеяния строили в диапазоне значений $s = 0.14\text{—}3.0$ нм⁻¹[3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

При подборе модельных функций типа $I(s) = N^2 \exp(-bs^2)$ и последующей аппроксимации их на построенные зависимости интенсивности рассеяния $I(s) = f(s^2)$ при условии $SR_g < 1$, выявило их подобное поведение. Если считать, что модельные экспоненты это идеальные кривые рассеяния монодисперсных систем со сферически-однородными порами, то построенные кривые можно рассматривать, как суперпозицию минимум трех идеальных экспонент. Это позволяет предположить, что мембраны состоят из пор разных размеров от малых, дающих вклад в рассеяние при больших значениях s , до больших, определяющих рассеяние при малых

s . Также следует обратить внимание на монотонность хода кривых рассеяния для обеих мембран, которая свидетельствует о нерегулярном распределении пор в объеме мембран.

Поскольку форма пор заранее неизвестна, то для анализа кривых МУРР и определения эффективных «радиусов» пор был использован метод касательных [6], согласно которому интенсивность рассеяния в малых углах может быть представлена в виде функции $I(s) = I(0) \exp(-R_g^2 s^2/3)$, где размер пор характеризуется одним универсальным параметром — радиусом инерции R_g .

Перестроив кривые $I(s)$ как функции $\ln I(s) = f(s^2)$, получим зависимость $\ln I(s) = \ln I(0) - R_g^2 s^2/3$ (рис. 3, 4), где $\ln I(0)$ — интенсивность рассеяния в нулевом значении угла дифракции.

Из рис. 3, 4 видно, что на кривых $\ln I(s)$ можно выделить прямолинейные участки с различными углами наклона. Выделяя данные участки и определив их тангенсы угла наклона, были рассчитаны радиусы инерции по формуле $R_{gk} = \sqrt{3 \tan \alpha_k}$, где k — номер соответствующей компоненты. В свою очередь, отрезок $\ln I_k(0)$, отсекаемый прямыми на оси ординат, с учетом фонового рассеяния определяет весовой вклад пор данного сорта в интенсивность рассеяния, что дает, в свою очередь, возможность определения их относительного количества. Для определения количественной величины вклада пор « k » — сорта проводился расчет по формуле $\Delta \ln I_k = \ln I(0) - \ln I_k(0)$.

Последовательное применение данного метода касательных к полученным кривым рассеяния позволило выделить три области и соответствующие им значения радиусов инерции R_{gk} пор и их относительных объемов.

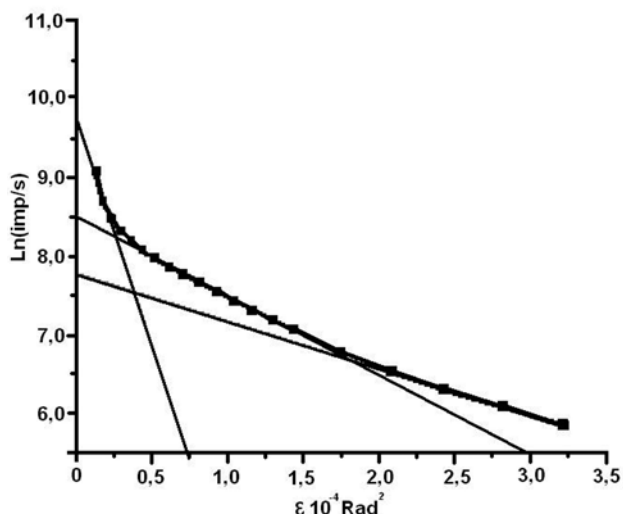


Рис 3. Полулогарифмическая зависимость: мембрана ESPA

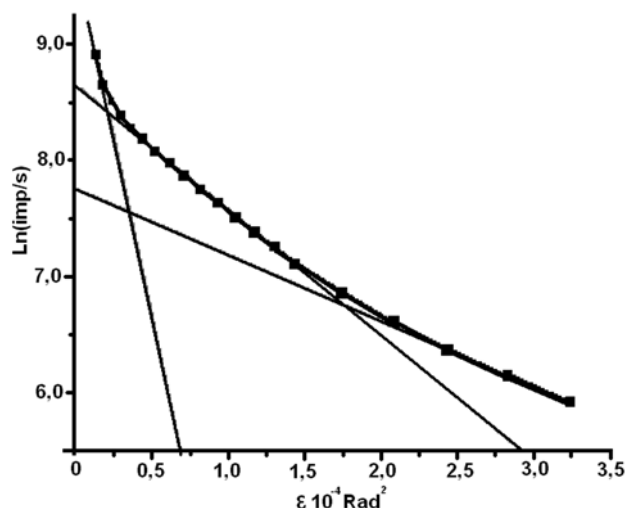


Рис 4. Полулогарифмическая зависимость: мембрана МГА-95К

Таблица 2. Значения радиусов инерции R_{gk} и радиусов пор r_k для мембран

Марка мембраны	R_{g1} (нм)	r_1 (нм)	R_{g2} (нм)	r_2 (нм)	R_{g3} (нм)	r_3 (нм)
ESPA	4,8	6,2	6,4	8,3	19	25
МГА-95К	5,0	6,4	6,7	8,6	16	20

Радиусы инерции R_{gk} позволяют рассчитать радиусы пор r_k по формуле:

$$r_k = \sqrt{(5R_{gk}/3)} \quad (1)$$

Значения радиусов инерции R_{gk} и радиусов пор r_k для мембран сведены в табл. 2.

Относительную долю пор данного размера можно оценить по методу, изложенному в [6—9], который указывает, что энергия рассеяния при нулевом угле дифракции пропорциональна объемной доле m_k рассеивающих частиц (пор), где $m_k = \Delta I_k(0)/R_{gk}^3$.

При обработке экспериментальных данных было определено распределения относительного количества пор $m_k(r_k)$ в мембранах. В результате анализа данных установлено, что в данных мембранах основную долю объема составляют поры с малыми размерами ($r_{\min} \sim 6,0—6,5$ нм).

Средний эффективный радиус инерции и соответственно радиус пор можно найти как $R_{gcp} = \sum m_k R_{gk} / \sum m_k$. Для мембран ESPA $R_{gcp} = 8,9$ нм, МГА-95К $R_{gcp} = 9,0$ нм.

Радиусы пор, в свою очередь, вычисленные из модельных кривых оказались равными для ESPA — $R_{gcp} = 5,7$ нм ($r_{cp} = 7,3$ нм), для МГА-95К — $R_{gcp} = 5,0$ нм ($r_{cp} = 6,5$ нм), что значительно превышает 10%

по отношению к средним радиусам, определенных методом касательных. Такое различие позволяет предположить, что форма сечения пор по отношению к первичному лучу имеет эллиптическую форму.

ВЫВОДЫ

1. Полученные данные МУРР указывают на относительную однородность распределения пор по толщине активного слоя мембраны.

2. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния позволил определить конфигурацию пор эллиптической формы сечения с минимальным радиусом пор 6,2—6,4 нм.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Поликарпов В. М. Переход «порядок — беспорядок» кремний, германий и борсодержащих в полимерах и их органических аналогах. М.: ИНХС РАН, 2003.

10. Лазарев С. И., Абрамов Д. Д. // Вестник ТГУ. Тамбов, 2003. Т. 8. Вып. 1. С. 205—206.

11. *Кесинг Р. Е.* Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, 1991. 336 с.

12. *Лазарев С. И.* // Тез. докл. Всерос. науч. конф. «Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках». Тамбов: ТГТУ, 2001. С. 11.

13. *Лазарев С. И., Абоносимов О. А., Головашин В. Л., Горбачев А. С.* // Тез. докл. VIII конф., ТГТУ. Тамбов, 2003. С. 91—92.

14. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. Пер. с франц. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.

15. *Китайгородский А. И.* Рентгеноструктурный анализ. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. 650 с.

16. *Порай-Кошиц М. А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2: Учебник для ун-тов. М.: МГУ, 1960. 532 с.

17. *Свергун Д. И.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.

Поликарпов Валерий Михайлович — д.х.н., профессор, кафедра «Физики», Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370

Polikarpov Valery M. — grand PhD (chemistry), professor, chair «Physics», Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370

Лазарев Имя Сергей Иванович — д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика», Тамбовский государственный технический университет тел.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Lazarev Sergey I. — grand PhD (technical sciences), professor, chief of the «Department of Applied geometry and computer drawing», Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Вязовов Сергей Александрович — к.т.н., ст. преподаватель, кафедра «Прикладная геометрия и компьютерная графика», Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Vjazovov Sergey A. — PhD (technical sciences), senior lecturer, Department of Applied geometry and computer drawing, Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Головин Юрий Михайлович — к.х.н., доцент, кафедра «Физики», Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370

Golovin Yury M. — PhD (chemistry), senior lecturer, chair «Physics», Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370

Быстрицкий Владислав Сергеевич — аспирант, ассистент, кафедра «Физики», Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370, e-mail: bystritsky_vs@mail.ru

Bystritsky Vladislav S. — post-graduate student, assistant, chair «Physics», Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: bystritsky_vs@mail.ru