



УДК 66.081.6

Исследования морфологии поровой поверхности полупроницаемых мембран ESPA и МГА-95 рентгенодифрактометрическим методом

Лазарев С.И., Головин Ю.М., Яновская Э.Ю., Полянский К.К.

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Поступила в редакцию 3.02.2015 г.

Проведены исследования по морфологии поровой поверхности полупроницаемых мембран, где отмечается, что сорбционное пространство мембран МГА-95, ESPA образовано порами нескольких видов с различной морфологией поверхности - меньшего радиуса с более гладкой поверхностью, а крупные поры с изрезанной поверхностями. Определены рассчитанные значения удельных поверхностей мембран МГА-95 и ESPA.

Ключевые слова: морфология, поры, мембрана, сорбция, удельная поверхность.

Researches of morphology of a steam surface of semipermeable membranes of ESPA and MGA-95 by a X-ray diffraction method

Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Yanovskaya E.Y., Polansky K.K.

Tambov State Technical University, Tambov

The study was reverse-osmosis semi-permeable membrane type MGA - 95 and ESPA . The aim of this work was to study the morphology of the pore surface of semi-permeable membranes MGA - 95 and ESPA. As a method of research chosen method of small-angle x-ray scattering. The obtained experimental curves, rebuilt in double logarithmic coordinates, which indicate the fractal nature of scattering from electronic inhomogeneities at least three sizes. Determined the numerical values of the radii of the pores. The morphology of the pore surface with a smaller radius have a smoother surface, and large pores, form a meandering channels with a jagged surface. The number of pores larger radii - 12.9 nm. for MGA - 95 is 20%, and for radii 16.8 nm. membrane ESPA make up 35.6 %. Defined values of specific surfaces: for membrane MGA-95 - $court=9.15 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$; for membrane ESPA - $court=5.95 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. Investigated the morphology of the pore surface and the obtained values of the radii of the pores and the specific surfaces, allow the calculation of the coefficient of permeability and the specific flow of the solvent to permeate the processes of reverse osmosis purification and concentration of industrial solutions and effluents.

Keywords: morphology, time, membrane, sorption, specific surface.

Введение

Вопросы, связанные с изучением транспортных характеристик полупроницаемых мембран с учетом их неоднородной структуры, в течение некоторого времени являются предметом многочисленных дискуссий исследователей. Известно, что одной из транспортной характеристик является

пористость ацетатцеллюлозных и полиамидных мембран которая может быть экспериментально определена барометрическими исследованиями, однако, морфологию пор, их размеры и удельную поверхность оценить этим способом довольно затруднительно [1,7].

Одним из прямых методов определения размеров пор и их морфологических параметров, является рентгенодифрактометрический метод, собственно, метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) [2-4].

Эксперимент

Исследования проводили на стандартной установке КРМ-1 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом и Ni-фильтром при шаге сканирования $\theta=1$ мин. по стандартной методике в автоматическом режиме. Экспозиция составляла 100с. в интервале значений волнового вектора рассеяния $s=0.147-0.98 \text{ nm}^{-1}$, $s = 4\pi\sin\Theta/\lambda$ (2Θ – угол рассеяния, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$).

В качестве объектов исследования использовались полупроницаемые мембраны ESPA и МГА-95. Кривые МУРР обрабатывались с применением аналитической программы «Origin 6.0». Для согласования теоретических и экспериментальных результатов, а также сглаживания значений, использовалось быстрое преобразование Фурье [8].

Обсуждение результатов

Зависимости интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от модуля волнового вектора (s) приведены на рис.1

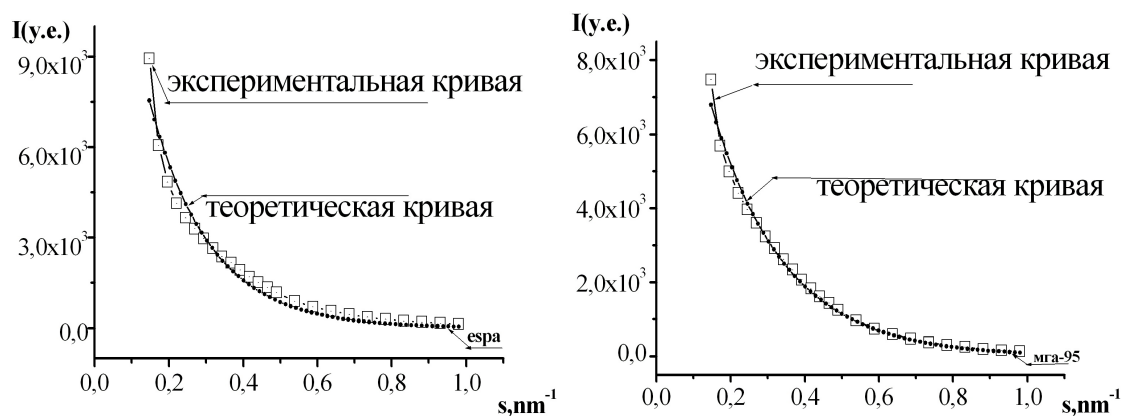


Рис. 1. Зависимость интенсивности МУРР от модуля волнового вектора рассеяния (s).

Интервал зависимости интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от модуля волнового вектора (s), определяемой формулой Вульфа-Брегга

$$d \cdot s = 2\pi \quad (1)$$

Эта формула связывает линейные характеристики прямого и обратного пространств, позволяет получить достоверную информацию о размерах пор в интервале от 40 до 6 nm. При рассмотрении зависимости $I(s) \approx f(s)$ (рис. 1), отметим, монотонность хода кривых рассеяния и отсутствие интерференции

вызванной межчастичными взаимодействиями [2,3]. Однако если график кривой для каждого образца аппроксимировать с помощью экспоненциальной функции, то ход теоретической экспоненты не совпадает с экспериментальной кривой (рис.1)

Следовательно, характер экспериментальных кривых рассеяния $I(s)$ свидетельствует, что исследуемые образцы мембран содержат рассеивающие локализованные электронные неоднородности (поры) разных размеров.

На кривых зависимости $I(s)$ в двойных логарифмических координатах $\lg I(s) - \lg(s)$ (рис. 2) выделяются три прямолинейных участка, с различными угловыми коэффициентами.

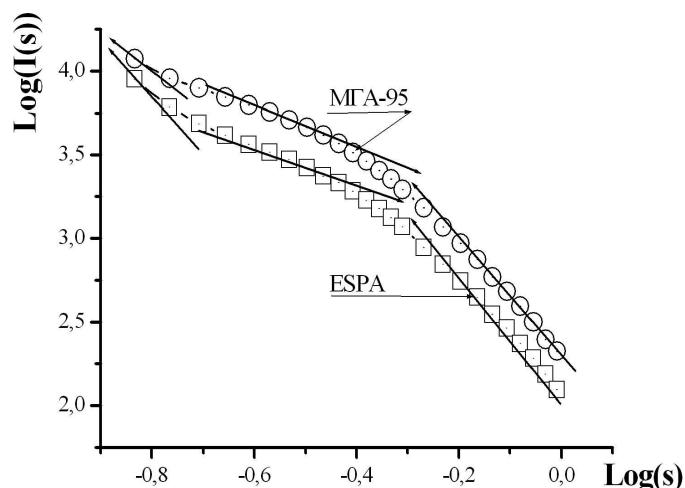


Рис. 2. Зависимость интенсивностей МУРР от угла рассеяния в координатах $\lg I(s) - \lg(s)$ для мембран МГА-95, ESPA.

Это подтверждает степенной закон рассеяния, формула которого выглядит в следующем виде

$$I(s) \sim s^{-a} \quad (2)$$

Что свидетельствует о признаке фрактального характера рассеивающих объектов (пор) [5-6]. Индекс рассеяния a в диапазоне значений s от $0.539-0.98 \text{ нм}^{-1}$ равен -3.5 , от $0.136-0.36 \text{ нм}^{-1}$ - равен -1.2 , от $0.147-0.1715 \text{ нм}^{-1}$ - 1.8 для мембраны МГА-95. Для мембраны ESPA $a=-3.6$ в диапазоне s от $0.585-0.98 \text{ нм}^{-1}$, $a=-1.32$ в диапазоне s от $0.2205-0.39 \text{ нм}^{-1}$ и $a=-2.25$ в диапазоне s от $0.147-0.1715 \text{ нм}^{-1}$. Как видно из приведенных данных в исследованном масштабном диапазоне для изучаемых мембран поровое пространство сформировано, в основном, из пор трех размеров с множественностью уровней пространственного строения.

Величины $a=-3.5$ для мембраны МГА 95 и $a=-3.6$ для-ESPA, согласно теории,[2,6] соответствует рассеянию от поверхности пор радиусами $r_1=5,6 \text{ нм}$, $r_1=5,5 \text{ нм}$ близкой к гладкой (для идеальной топологической поверхности $a=4$). Уменьшение значений a , указывает на рассеяние всех объемов сложных извилистых (для прямых каналов $a=1$) с изрезанной поверхностью [5,6]. Поры с радиусами 9.3 нм и 9.54 нм можно считать малой извилистостью. В то же время поры радиусом 12.9 нм и 16.8 нм образуют более извилистые каналы.

Величины радиусов инерции пор находили по методике, описанной в работах [2, 3], т.е. опытная кривая рассматривается как сумма кривых, соответствующих

отдельным сортам рассеивающих пор с характерным универсальным параметром- радиусом инерции R_g .

Перестроив кривые $I(s)$ как функции $\ln(I(s)) \approx (s^2)$ получим полулогарифмическую зависимость - $\ln(I(s)) = \ln I(0) - s^2 R^2 g / 3$ (рис 3.), где $I(0)$ - интенсивность рассеяния, экстраполированная на значение $s = 0$.

Выделяя прямолинейный участок кривой рассеяния $\ln I(s) \approx (s^2)$, и определив тангенс угла наклона прямой, рассчитаем радиус инерции по формуле [3]

$$R_{gk} = (3(\text{tg}(\alpha)))^{1/2} \quad (3)$$

Дальнейшая процедура расчета R_{gk} повторяется для следующего прямолинейного участка кривой. Радиусы инерции и радиусы пор связаны соотношением [3].

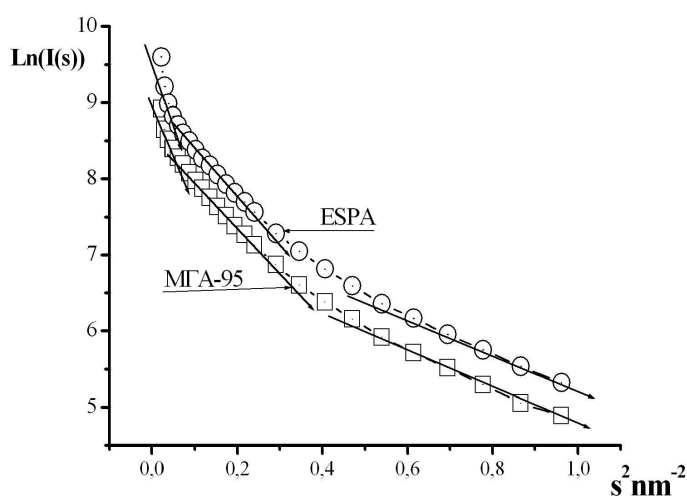


Рис.3. Зависимости интенсивностей МУРР от угла рассеяния в координатах

$\ln(I(s)) \approx (s^2)$ для мембран МГА-95, ESPA.

$$5R_g^2 = 3r^2 \quad (4)$$

Значения радиусов инерции и радиусов пор для мембран сведены в таблицу.

Таблица. Величины радиусов инерции R_{gk} и радиусов пор r_k .

Марка мембраны	R_{g1} (нм)	r_1 (нм)	R_{g2} (нм)	r_2 (нм)	R_{g3} (нм)	r_3 (нм)
МГА-95	4.3	5.6	7.1	9.3	9.94	12.9
ESPA	4.3	5.5	7.3	9.54	12.9	16.8

Отрезок $\ln I(0)$, отсекаемый прямой на оси ординат при $s = 0$, с учетом фонового рассеяния определяет вклад пор данного сорта в интенсивность рассеяния, что дает, в свою очередь, возможность определения их относительного количества [4].

Относительную долю пор данного размера определяли по методу изложенному в работах [3,4], указывающему, что энергия рассеяния в нулевом угле дифракции пропорциональна объемной доле m_k рассеивающих частиц (пор) тогда

$$m_k \approx I_k(0) / R_{gk}^3$$

Средний радиус инерции и соответственно радиус пор можно найти по следующей зависимости

$$R_{g\phi} = \frac{\sum m_k R_{gn}}{\sum m_k} \quad (5)$$

Для мембран ESPA $r_{cp}=8.7$ нм, ($d_{cp}=17.4$ нм) МГА-95 $r_{cp}=7.05$ нм ($d_{cp}=14.1$ нм).

Значения удельной поверхности порового пространства S/V . рассчитывали из условий рассеяния на неоднородностях, как совокупности частиц в твердой матрице по формуле [3]

$$S_{y\theta} = 3.14m(1-m)C_4 / Q, \quad (6)$$

где m равна сумме $m_1 + m_2 + m_3$ объемных долей пор радиусов r_1, r_2, r_3 $m_1 = 0.09, m_2 = 0.23, m_3 = 0.356$ для мембраны ESPA, $m_1 = 0.147, m_2 = 0.395, m_3 = 0.2$ для мембраны МГА-95, Q - инвариант, C_4 - константа Порода [3].

Инвариант Порода определяется как площадь под кривой МУРР в координатах $s^2 I(s) \approx f(s)$ (рис.4) и он равен $Q = 192.75$ нм⁻³ для МГА-95, а для ESPA - $Q = 181.2$ нм⁻³.

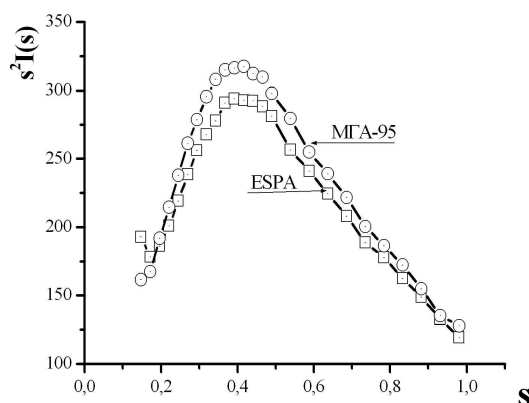


Рис.4. Зависимость интенсивности МУРР от угла рассеяния в координатах $s^2 I(s) \approx f(s)$

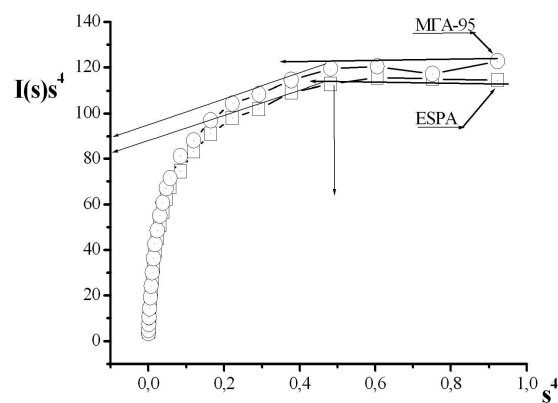


Рис.5. Зависимость интенсивности МУРР от угла рассеяния в координатах $s^4 I(s) \approx s^4$

Определение константы Порода основано на построении зависимости $s^4 I(s) \approx f(s^4)$. При $s > 0.83$ уже наблюдается плато Порода (рис.5). Из соотношения

$$I(s)s^4 - I_p s^4 = C_4 \quad (7)$$

Далее путем экстраполяции к $s=0$ получаем значение C_4 [3]. Для мембран МГА-95 $C_4 = 29.2$ нм⁻⁴, - ESPA-15 нм⁻⁴.

Заключение

Полученные экспериментальные данные методом МУРР показывают, что сорбционное пространство мембран МГА-95, ESPA фактически, образовано порами

трех видов с различной морфологией поверхности - поры меньшего радиуса с более гладкой поверхностью, крупные поры образуются извилистыми каналами «изрезанной поверхностью». Количество пор больших радиусов - 12.9 нм для МГА-95 составляет 20%, а для радиусов 16.8 нм мембраны ESPA составляют 35.6%. Рассчитаны значения удельных поверхностей, оказались равными для мембраны МГА-95 - $c_{уд} = 9.15 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ и для ESPA - $c_{уд} = 5.95 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы №1222 в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию № 2014/219

Список литературы

1. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, 1991. 336 с.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
3. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.
4. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М.: МГУ, 1960. Т. 2. 632 с.
5. Олемской А.И., Флат А.Я. // Успехи физических наук. 1993. Т.163. №12. С. 1-50.
6. Лазарев С.И. Быстрицкий В.С. Головин Ю.М. и др. // Вестник ДГУ. 2012. Вып.6. С. 234-239.
7. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Мицул И.П. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 4. Вып. 3. С. 232-236.
8. Поликарпов В.М., Ушаков И.В., Головин Ю.М. Современные методы компьютерной обработки экспериментальных данных. Тамбов: ТГТУ, 2006. 84 с.

References

1. Kesting R.E. Sinteticheskie polimernye membrany (Synthetic polymeric membranes), M., Khimiya, 1991, 336 p.
2. Gin'e A. Rentgenografiya kristallov (X-ray crystal). M., Fizmatgiz, 1961, 604 p.
3. Svergun D.I., Feigin L.A. Rentgenovskoe i neitronnoe malouglovoe rasseyanie (X-ray and neutron small-angle scattering), M., Nauka, 1986, 280 p.
4. Porai-Koshits M.A. Prakticheskii kurs rentgenostrukturnogo analiza (Practical course in x-ray analysis), M., MGU, 1960, T. 2, 632 p.
5. Olemskoi A.I., Flat A.Ya., Uspekhi fizicheskikh nauk, 1993, Vol. 163, No 12, pp. 1-50.
6. Lazarev S.I. Bystritskii V.S. Golovin Yu.M. et al., Vestnik DGU, 2012, No 6, pp. 234-239.
7. Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Mitsul I.P. et al., Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy, 2014, Vol. 4, No 3, pp.232-236.
8. Polikarpov C.M., Ushakov I.C., Golovin Y.M. Modern methods of computer processing of experimental data, Tambov, TSTU, 2006,84 p.

Лазарев Сергей Иванович – д.т.н., профессор, зав. кафедрой каф. прикладной геометрии и компьютерной графики, ТГТУ, Тамбов

Головин Юрий Михайлович - к.х.н., доцент, каф. физика, ТГТУ, Тамбов

Lazarev Sergey I. - Dr.Sci.Tech., the professor Head of the Department TSTU, chair Applied geometry and a computer drawing, Tambov, E-mail geometry@mail.nnn.tstu.ru

Golovin Yuri M. - Ph.D. in Chemistry, Associate Professor, Associate Professor, chair Physics, TSTU, Tambov