

## 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 обратноосмотического типа, 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].

Прямым методом 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 обратноосмотических 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 обратноосмотических 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/ посульфон	4,0—5,0	93÷95	5÷8	283÷323
ESPA	полиамид/ посульфон	11—13	72÷86	1÷14	283÷423

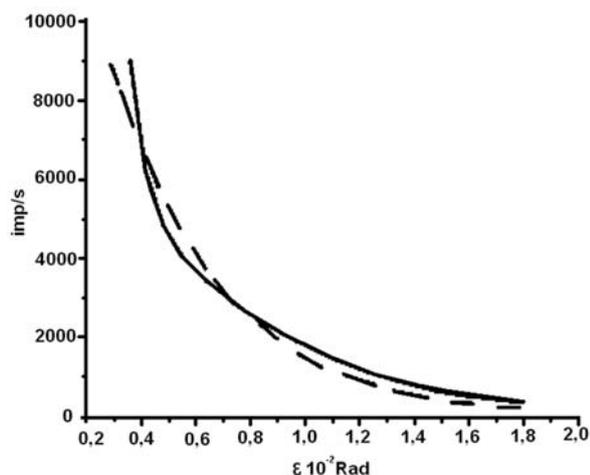


Рис. 1. Исходная дифрактограмма для мембраны ESPA — сплошная линия, модельная кривая — пунктир

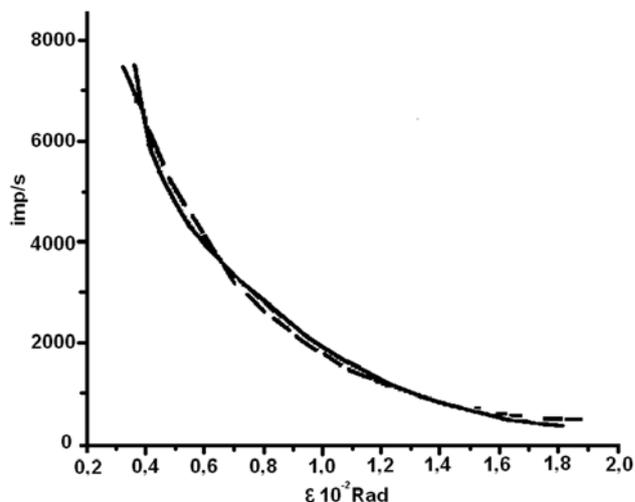


Рис. 2. Исходная дифрактограмма для мембраны МГА-95К — сплошная линия, модельная кривая — пунктир

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  $\theta$  — 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<sup>-1</sup>[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  $R_{gk} = \sqrt{3 \operatorname{tg} \alpha_k}$ , 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.

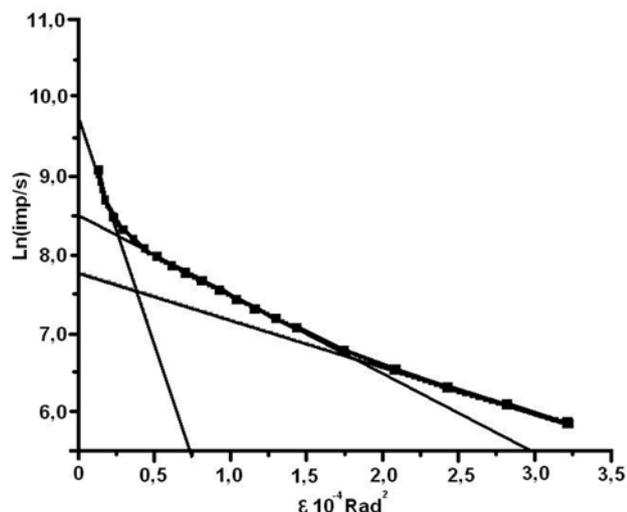


Рис 3. Полулогарифмическая зависимость: мембрана ESPA

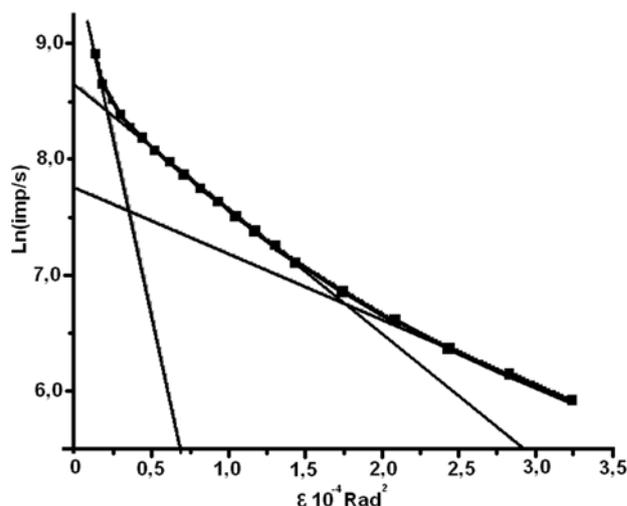


Рис 4. Полулогарифмическая зависимость: мембрана МГА-95К

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