УДК 66.06

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНОГО ПОДХОДА В ОПИСАНИИ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ И ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН

© С.И. Лазарев, Ю.М. Головин, В.С. Быстрицкий, В.Н. Холодилин, О.А. Абоносимов

Ключевые слова: фрактал; мембрана; поток вещества; радиусы пор; проницаемость; структура; поровое пространство.

В работе приведены результаты анализа структурной организации порового пространства в композиционных обратноосмотических мембранах МГА-95 и ESPA. Рассмотрены капиллярная модель и модель уложенных сфер. Специальная процедура перестройки кривой малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет рассматривать рассеивающие объекты, как совокупность монодисперсных образований сферической, дискообразной и цилиндрической форм. Используя приближение Гинье для определенных векторов рассеяния *S*, были определены средние радиусы инерции *Rg* рассеивающих элементов. Структурная организация пор мембран, учитывая их полидисперсный характер, рассматривалась в концепции самоаффинного фрактала.

ВВЕДЕНИЕ

Для исследования проницаемых коэффициентов, характеризуемых массоперенос через композиционные мембраны, целесообразно изучение структурной организации порового пространства. Структурная организация порового пространства также позволяет оценить вклад отдельно диффузионного и конвективного потоков в массоперенос.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Методы расчета проницаемости предполагают, что поры в мембранах имеют цилиндрическую форму. Проведенные исследования и оценка величины потока растворителя по формуле Пуазейля–Хагена при давлениях от 2,0 до 3,0 МПа позволили косвенно определить размеры радиусов пор 3–9 нм [1] для мембран МГА-95, ESPA. Вместе с тем данные анализа малоуглового рентгеновского рассеяния свидетельствуют, что радиусы пор равны: 6,4; 8,6; 20 и 6,2; 8,3; 25 нм соответственно [2], что фактически говорит о «прозрачности» мембран.

Однако резкий спад наклона экспериментальных кинетических кривых [3] указывает на неадекватное упрощение структуры порового пространства мембран. Согласно теории переноса растворов через полупроницаемые мембраны [4] коэффициенты проницаемости зависят не только от размеров пор, но и от морфологии их поверхности, влияющей на силовое поле внутри поры.

Настоящая работа является продолжением наших исследований по малоугловому рентгеновскому рассеянию [2], посвящена изучению структурной организации порового пространства и модели пор – «модель уложенных сфер», «капиллярная модель».

Результаты исследований представлены графически на рис. 1–4.

Кривые интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния мембран МГА-95, ESPA представлялись в виде: $I(S) \sim \exp\left(-(S\cdot R)^2/3\right)$, $I(S) \sim S^{-1} \times \times \exp\left(-(S\cdot R)^2/2\right)$, $I(S) \sim S^{-2}\cdot \exp\left(-(S\cdot R)^2\right)$ и строились в полулогарифмическом масштабе: $Ln(I(S)) = f(S^2)$, $Ln(I(S)\cdot S) = f(S^2)$, $Ln\left(I(S)\cdot S^2\right) = f(S^2)$, рис. 1–3 в интервале вектора рассеяния *S* от 0,0730 до 0,7302 нм$^{-1}$ (в прямом пространстве это соответствует размерам от 4,3 до 43 нм) [5, 6].

Подобная процедура позволяет сделать выводы о том, могут ли рассеивающие объекты рассматриваться как совокупность монодисперсных образований определенной формы (сферической, дискообразной, цилиндрической).

На кривых (рис. 1) можно выделить два прямолинейных участка в интервалах: 0,146 < *S* < 0,244, нм$^{-1}$; 0,366 < *S* < 0,488, нм$^{-1}$; на кривых (рис. 2) участки: 0,171 < *S* < 0,268, нм$^{-1}$; 0,317 < *S* < 0,464, нм$^{-1}$; и 0,183 < *S* < 0,244, нм$^{-1}$, 0,317 < *S* < 0,488, нм$^{-1}$, для мембран МГА-95 и ESPA соответственно. На кривых (рис. 3) выделяется один прямолинейный участок 0,219 < *S* < 0,464, нм$^{-1}$ для обоих образцов.

Используя приближение Гинье [5], по тангенсу угла наклона прямых, соответствующих данным интервалам *S*, были определены средние радиусы инерции R_g рассеивающих элементов. Прямолинейный участок на кривой (рис. 3) показывает наличие в мембранах пор цилиндрической (вытянутой) формы. Расчет их радиусов инерции R_g производился по формуле: $R_g = \sqrt{3}/S_m$, полученной из исследования функции: $y = S^2\cdot I(S)$ на экстремум, где S_m – вектор рассеяния, при котором наблюдается максимум функции [6]. Построенные зависимости $S^2\cdot I(S) = f(S)$ представляли собой несимметричные куполообразные кривые, как

минимум с двумя максимумами. Поэтому анализ формы кривой осуществляли разложением ее на составляющие. В качестве аппроксимирующей функции использовали функцию Гаусса. Было установлено, что наилучшим образом кривую рассеяния для мембраны МГА-95 можно описать суперпозицией трех функций Гаусса с максимумами S_m = 0,34 нм$^{-1}$, S_m = 0,23 нм$^{-1}$, S_m = 0,18 нм$^{-1}$, а для мембраны ESPA − двух функций Гаусса с максимумами S_m = 0,23 нм$^{-1}$, S_m = 0,21 нм$^{-1}$.

Резкое возрастание интенсивности рассеяния при S < 0,122 нм$^{-1}$ (рис. 1, 2) указывает на наличие еще более крупных пор с r > 25 нм [6].

В то же время при S > 0,4 нм$^{-1}$ экспериментальные данные демонстрируют ниспадающий линейный участок со степенной зависимостью $I(S) = A \cdot S^{-D}$ (рис. 4), что соответствует рассеянию на агрегатах, представляющих собой фрактал [7]. При индексе рассеяния D = –4 возникает т. н. режим Порода, когда падающий поток рентгеновского излучения начинает взаимодействовать с отдельными частицами агрегата и обычно рассеивается их поверхностью. Поэтому истинную структурную организацию пор мембран, учитывая их полидисперсный характер, мы попытались описать в концепции самоаффинного фрактала [7, 8], т. е. не самоповторяющихся структур. Как видно из рис. 4, на кривых, представленных в двойном логарифмическом масштабе $Ln(I(S)) \sim Ln(S)$, выделяются три линейных участка с различными углами наклона. Первый − в диапазоне 0,366 < S < 0,60 нм$^{-1}$ (5,2 < r < 8,6 нм) с индексом рассеяния D = –3,9 для обеих мембран, т. е. рассеяние происходит на поверхностях частиц (пор) компактной формы с размерностью D_s = 2,1 фрактала. Индекс рассеяния D на двух последующих участках уменьшается, в частности в интервалах 0,232 < S < 0,293 нм$^{-1}$ и 0,234 < S < < 0,342 нм$^{-1}$ D = –2,8, а в интервалах значений 0,109 < S < < 0,171 нм$^{-1}$ и 0,109 < S < 0,183 нм$^{-1}$ D = –1,2 и D = –1,3 для МГА-95 и ESPA соответственно. Согласно [7, 8], если фрактальная размерность $D_v = D$ лежит в интервале 1 < D < 3, то данное структурное образование классифицируется как пространственный фрактал. В нашем случае вероятнее всего мембраны имеют рассеивающие центры в виде протяженных прямых и извилистых каналов, сформированных из цепочек сфер (пор) − модель «уложенных сфер».

Таким образом, полученные данные показывают, что поровое пространство мембран МГА-95 и ESPA организовано порами разных радиусов и геометрических форм. Причем оказалось, что структура может

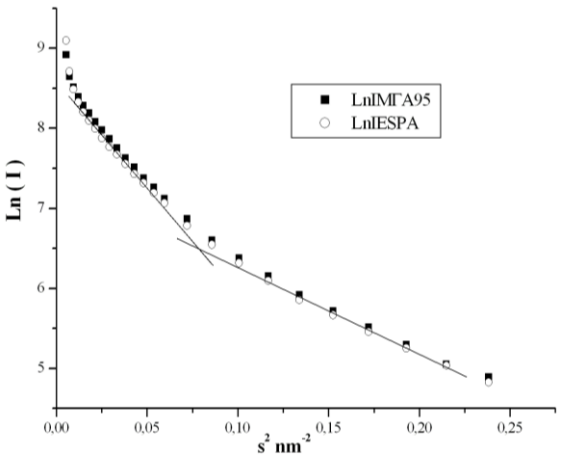

Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния $Ln(I(S)) = f(S^2)$

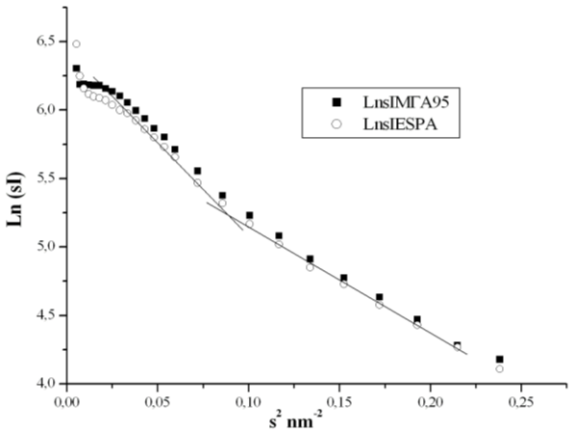

Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния $Ln(I(S) \cdot S) = f(S^2)$

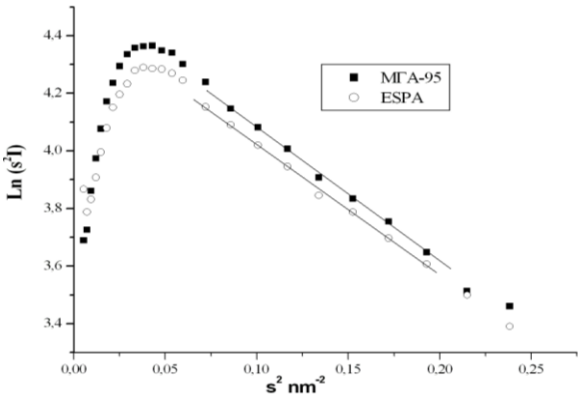

Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеяния $Ln(I(S) \cdot S^2) = f(S^2)$

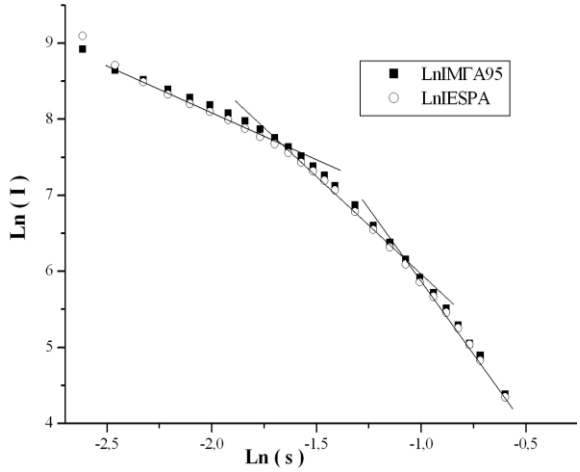

Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния в двойных логарифмических координатах $Ln(I(S)) \sim Ln(S)$

быть описана в концепции самоаффинного фрактала. Поры со средним радиусом $r \sim 6{,}5$ нм имеют, вероятно, цилиндрическую форму с достаточно гладкой поверхностью, о чем свидетельствует фрактальная размерность $D_s = 2{,}1$, а поры с $r \sim 10{,}5$ нм образуют прямые или изогнутые каналы по модели «уложенных сфер», что подтверждается фрактальной размерностью, характерной пространственному фракталу с более компактной $D_v = 1{,}2$ и рыхлой $D_v = 2{,}8$ структурами.

ВЫВОДЫ

1. В настоящей работе методом малоуглового рентгеновского рассеяния в области вектора рассеяния $0{,}07 < S < 0{,}50$ нм$^{-1}$ установлены три типа рассеивающих пор (сфера, диск, цилиндр) и определены их радиусы инерции.

2. Выявлена структура порового пространства мембран МГА-95 и ESPA, которая может быть описана в концепции самоаффинного фрактала.

3. В области вектора рассеяния $0{,}171 < S < 0{,}342$ нм$^{-1}$ (крупные поры с размерами $r \sim 10{,}5$ нм) структура пор соответствует модели «уложенных сфер» с фрактальной размерностью $D_v = 1{,}2$ и $D_v = 2{,}8$, а рассеяние в области $0{,}366 < S < 0{,}60$ нм$^{-1}$ ($r \sim 6{,}5$ нм) происходит на монопорах цилиндрической формы с гладкой поверхностью и фрактальной размерностью $D_s = 2{,}1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лазарев С.И.* Научные основы электрохимических и баромембранных методов очистки выделения и получения органических веществ из промышленных стоков: автореф. дис. … д-ра тех. наук. Тамбов, 2001.
2. *Поликарпов В.М., Лазарев С.И., Вязовов С.А., Головин Ю.М., Быстрицкий В.С.* Экспериментальное исследование пористой структуры обратноосмотических композиционных мембран методом малоуглового рентгеновского рассеяния // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 382-385.
3. *Лазарев С.И.* Кинетические коэффициенты электромембранных процессов: учеб. пособие. Тамбов: Изд-во гос. тех. ун-та, 2006. 80 с.
4. *Свитцов А.А.* Введение в мембранную технологию. М.: Делипринт, 2007. 208 с.
5. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. М.: Физматиздат, 1961. 604 с.
6. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.
7. *Жюльен Р.* // Успехи физических наук. 1989. Т. 157. № 2. С. 339-358.
8. *Олемской А.И., Флат А.Я.* // Успехи физических наук. 1993. Т. 163. № 12. С. 1-50.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

Поступила в редакцию 22 июля 2011 г.

Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Bystritsky V.S., Kholodilin V.N., Abonosimov O.A. FRACTAL APPROACH TO PENETRATION CHARACTERISTICS DESCRIPTION OF POLYMERIC COMPOSITE MEMBRANES

The paper presents the results of the analysis of the structural organization of porous space in composite reverse osmosis MGA-95 and ESPA membranes. A capillary model and model of the laid spheres are considered. Special procedure of reorganization of a low angle x-ray dispersion curve allows analyzing disseminating objects as a set of monodisperse formations of spherical, disk-shaped and cylindrical forms. Using approach of Gine for certain vectors of dispersion *S* average radiuses of inertia *Rg* of disseminating elements have been defined. The structural organization of membranes pores taking into account their polydisperse character was considered in the light of self-affine fractal conception.

Key words: fractals; the membrane flow of matter; pore radius; permeability; structure; threshold space.