

УДК 66.081.63

РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ МГА-100, МГА-95 И ESPA

© 2022 г. С. И. Лазарев^а, И. В. Хорохорина^{а, *}, Ю. М. Головин^а, К. В. Шестаков^а

^аТамбовский государственный технический университет,
Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: kotelnikovirina@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.

После доработки 24.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Выполнены экспериментальные исследования по определению структуры порового пространства обратноосмотических мембран МГА-95 и ESPA методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Установлены численные значения радиусов пор как параметров, формирующих скелет порового пространства обратноосмотических композиционных мембран. Отмечено, что пространство мембран образовано однородными порами разных размеров и форм, а также мембраны имеют рассеивающие центры в виде протяженных прямых и извилистых каналов, сформированных из цепочек сфер (пор)—модель “уложенных сфер”. Проведены исследования сопротивления и мембранного потенциала в полупроницаемых мембранах МГА-100 и МГА-95 в специально сконструированной ячейке. Получены экспериментальные данные, которые свидетельствуют о том, что в определенный момент времени наступает динамическое равновесие между гидродинамической силой, определяемой осмотическим давлением, и электродвижущей силой мембранного потенциала. Это явление связано со временем релаксации (коэффициентом проницаемости). Дзета-потенциал меняет знак — отрицательный в случае сорбции воды на положительный при осмосе. Рассчитаны коэффициенты сорбции, проницаемости и дзета-потенциала для обратноосмотических ацетатцеллюлозных мембран вида МГА-95 и МГА-100.

Ключевые слова: размер пор, поровое пространство, радиус инерции, мембранный потенциал, проницаемость, дзета-потенциал, обратноосмотическая мембрана, граница раздела фаз, методика, структура.

DOI: 10.31857/S1028096022090096

ВВЕДЕНИЕ

Обратноосмотические мембраны на основе полимеров заняли важное место во многих энергетических и экологических технологиях и процессах, включая очистку сточных вод различного происхождения. Существует неизбежный компромисс между проницаемостью и селективностью мембраны для разделения жидких сред.

В настоящее время общепризнано, что явления, связанные с потенциалом на границе раздела фаз, определяют функционирование ионообменных мембран [1]. В случае обратноосмотических мембран процессы, протекающие на границе раздела фаз, более сложны в описании, поэтому должны рассматриваться с позиции как электрохимии, так и гидродинамики. Активный слой полупроницаемых мембран очень плотный, его толщина составляет 3–5% от общей толщины мембраны [2]. На свойства массопереноса влияют

структурные характеристики мембран, кинетические факторы, и, по-видимому, значительный вклад в транспорт вносит конвективный поток растворителя. Но если говорить о диффузионном потоке растворенного вещества, то в этой ситуации решающую роль играют не только термодинамические факторы, но и электрохимические параметры [3].

Сегодня активно изучают структурные характеристики, наиболее важные для предсказания водопроницаемости мембраны [4–8]. Авторы [5–8] используют рентгеновские методы, которые позволяют определить размер и объемную долю пор мембраны. В [4] определено воздействие паров водно-органических смесей, использованных для модификации порошкообразных диацетатов целлюлозы, на структуру и свойства получаемых полимерных мембран. Авторами [5] представлены данные, свидетельствующие, что в процессе пер-вапорационного разделения смесей толуола и

Таблица 1. Паспортные характеристики обратноосмотических мембран

Тип мембраны	Рабочее давление, МПа	Минимальная производительность по фильтрату при $T = 298$ К, $10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	Коэффициент задерживания, не менее	pH	Максимальная температура, °С
МГА-95	5	9.16	0.95 (по 0.1% NaCl)	3–8	50
МГА-100	5	6.94	0.97 (по 0.15% NaCl)	3–8	50
ESPA	2	248	–	3–10	45

н-гептана изменяется характер структурной организации поли- γ -бензил-L-глутамата как в толстых самонесущих пленках, так и в тонких слоях на поверхности микропористой основы. Эффект усиливается с увеличением концентрации толуола в разделяемой смеси.

В [6] представлен анализ морфологических и структурных свойств формованных ацетат-целлюлозных пленок и мембран с применением растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и термического анализа. Исследованы распределение пор и гидрофильность поверхности электроформованных мембран и отлитых пленок из ацетата целлюлозы. Было обнаружено, что нанотекстура, полученная методом электроспиннинга, оказывает существенное влияние на структуру и свойства ацетат-целлюлозных материалов. Распределение размеров пор мембраны более равномерное, хотя средний размер пор больше.

Получены нанокompозитные мембраны из Nafion 117 и систематического ряда органически функционализированных алкоксидов кремния, а атомная структура исследована методами малоуглового рентгеновского рассеяния и дифракции в области дальних углов [7]. Изучен процесс переносов гидрофобных жидкостных мембранах с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния [8]. Результаты экспериментов позволили получить некоторые представления о динамике переноса через мембраны, содержащие мицеллы АОТ (обратные мицеллы поверхностно-активных веществ в неполярных растворителях), – о центрах локализации аминокислоты и зарядов в обратных мицеллах.

Первые теоретические работы о наличии потенциала и возможности использования полупроницаемых обратноосмотических мембран в качестве заряженных мембран появились в 60-х и 70-х гг. прошлого столетия [9]. В них нашла экспериментальное подтверждение гипотеза, развивающая теорию зарядового механизма для модели прямого цилиндрического капилляра, и изложены результаты исследования фильтрования растворов электролитов через мембраны из глины, имеющие зарядные свойства (потенциал). Далее авторы [10], исследуя ионную проводи-

мость гибридных мембран, оценили влияние ионной проводимости на транспортные характеристики мембран. В [11] рассмотрена электропроводность растворов хлористого калия в порах трековых мембран при учете наличия потенциала как на поверхности, так и в порах мембран. Интересные исследования проведены в [12], где определен потенциал поверхности полволоконных мембран методом потенциала течения. Обзор данных [1–12] позволяет говорить о необходимости исследований структурных характеристик и потенциала мембран, что имеет важное научно-прикладное значение для прогнозирования диффузионного механизма, расчета и проектирования обратноосмотических элементов и аппаратов с учетом мембранного потенциала. Это позволит объяснить и более детально описать механизм переноса ионов через поровое пространство обратноосмотических мембран, создаваемых их разностью потенциалов, что, следовательно, позволяет обнаружить некоторую связь с потоком ионов, молекул раствора в поровом пространстве мембраны [13, 14]. Поэтому в настоящей работе была предпринята попытка уточнить вопрос о структуре обратноосмотических мембран и поведении их потенциала в процессе сорбции воды и прямого осмоса в растворе гидрокарбоната натрия на этих мембранах, а также исследовать их поровое пространство.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования размера пор в обратноосмотических мембранах проводили на малоугловой установке КМР-1. Паспортные характеристики исследуемых мембран представлены в табл. 1.

В качестве излучения использована медная рентгеновская трубка ($\lambda = 0.154$ нм), работающая при $U = 30$ кВ, $I = 10$ мА. Полученные данные были собраны как функция вектора рассеяния $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, где 2θ – угол рассеяния. Зависимость интенсивности рассеяния строили в диапазоне значений $q = 0.14–3.0$ нм⁻¹. Метод подвижной щели [15] был применен для определения коэффициента пропускания образца. Фон держателя образца вычитали из кривых малоуглово-

го рентгеновского рассеяния (МУРР), а последующие кривые корректировали с учетом толщины образца и коэффициента пропускания. Экспериментально-расчетную интерпретацию кривых МУРР проводили с использованием аналитической программы ORIGIN.

Так как процесс набухания является результатом сорбционных процессов под действием электрических зарядов, создаваемого разностью мембранных потенциалов, можно обнаружить некоторую связь с потоком ионов, молекул раствора в поровом пространстве мембраны. В процессе разделения мембрана находится в набухом состоянии, поэтому все исследования структуры поверхности мембраны и ее внутреннего строения проводили на набухом образце.

Для начала было исследовано сопротивление мембраны в зависимости от времени процесса (около 8 ч для мембраны МГА-95 и 13 ч для мембраны МГА-100). Для выявления сорбции исследовали разность потенциалов на обратноосмотических мембранах МГА-95 и МГА-100. Для проведения измерений была сконструирована разборная ячейка с двумя симметричными сосудами, между которыми фиксировали мембрану площадью 78.5 мм². Угольные электроды площадью 3.14 мм² располагались у поверхности мембраны на одинаковом расстоянии. Электроды готовили из спектральных угольных электродов, пропитывали расплавленным парафином с последующей полировкой торцов. При исследовании прямого осмоса в ячейке с одной стороны закрепляли манометрическую трубку, а с другой — сильфон для создания постоянного уровня растворителя (воды).

Разность потенциалов измеряли высокоомным цифровым вольтметром INSTEK GDM-8246 с последующей передачей данных через последовательный порт (СОМ-порт, СОМ — communication) на персональный компьютер с возможностью записи через 0.5 с, что позволяло следить за величиной мембранного потенциала $\phi(t)$ в реальном времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интерпретируя экспериментальные данные, можно отметить, что кривые интенсивности рассеяния рентгеновского излучения $I(s)$ монотонно убывают с увеличением угла рассеяния. Такое поведение МУРР на локализованных электронах указывает на отсутствие интерференции, вызванной межчастичными взаимодействиями, что также отмечается в [16–18]. При сравнительном анализе экспериментальных и модельных кривых интенсивности МУРР $I(\epsilon)$ легко заметить их несовпадение. Если считать, что модельные экспоненты — идеальные кривые рассеяния монодис-

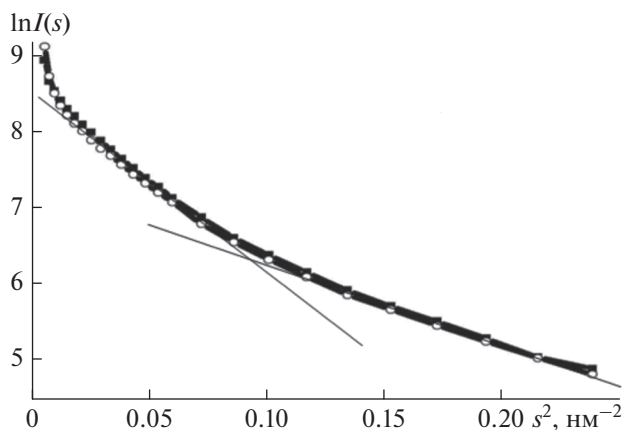


Рис. 1. Зависимости интенсивности рассеяния $\ln(I(s)) = f(s^2)$ для мембран МГА-95 (квадраты) и ESPA (кружки).

персных систем со сферически однородными порами, то экспериментальные кривые можно рассматривать как суперпозицию минимум двух идеальных экспонент. Это позволяет предположить, что мембраны состоят из пор разных размеров — в диапазоне от малых, дающих вклад в рассеяние при больших углах рассеяния, до больших, определяющих рассеяние при малых углах [18]. Кроме того, наблюдается резкий спад кривых рассеяния при малых углах и медленный при больших, что свидетельствует о нерегулярном распределении пор в объеме мембран. Поскольку поровое пространство — свободный объем полимерных мембран, который организован надмолекулярной структурой ацетат-целлюлозных молекул, очевидно, что поры имеют не только различные радиусы, но и формы. Поэтому кривые МУРР на первом этапе могут дать только качественные сведения о формах пор (сферических, дискообразных и стержневых — цилиндрических).

Кривые интенсивности МУРР $I(s)$ мембран МГА-95, ESPA, представленные как $I(s) \sim \exp(-(sR)^2/3)$, $I(s) \sim s^{-1}\exp(-(sR)^2/2)$ и $I(s) \sim s^{-2}\exp(-(sR)^2)$, строили в полулогарифмическом масштабе в виде $\ln(I(s)) = f(s^2)$, $\ln(I(s)s) = f(s^2)$, $\ln(I(s)s^2) = f(s^2)$, где s — волновой вектор рассеяния, R — радиус инерции (рис. 1).

В таком представлении экспериментальные данные для сферических и дискообразных структур (рис. 1, 2) демонстрируют линейные участки с различными наклонами. На кривых (рис. 1) можно выделить два прямолинейных участка в интервалах: $0.171 < s < 0.269 \text{ нм}^{-1}$ ($11.7 < r < 18.4 \text{ нм}$), $0.318 < s < 0.465 \text{ нм}^{-1}$ ($6.8 < r < 9.9 \text{ нм}$) для МГА-95; $0.171 < s < 0.293 \text{ нм}^{-1}$ ($10.7 < r < 18.4 \text{ нм}$), $0.342 < s < 0.489 \text{ нм}^{-1}$ ($6.4 < r < 9.1 \text{ нм}$) для ESPA; на кривых (рис. 2) участки: $0.171 < s < 0.122 \text{ нм}^{-1}$ ($14.3 < r <$

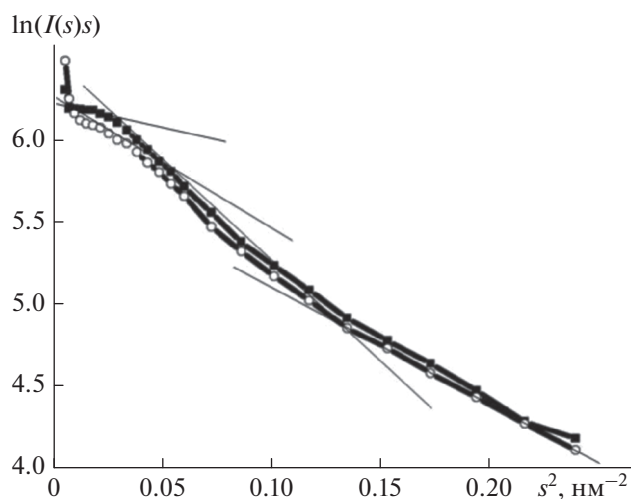


Рис. 2. Зависимости интенсивности рассеяния $\ln(I(s)s) = f(s^2)$ для мембран МГА-95 (квадраты) и ESPA (кружки).

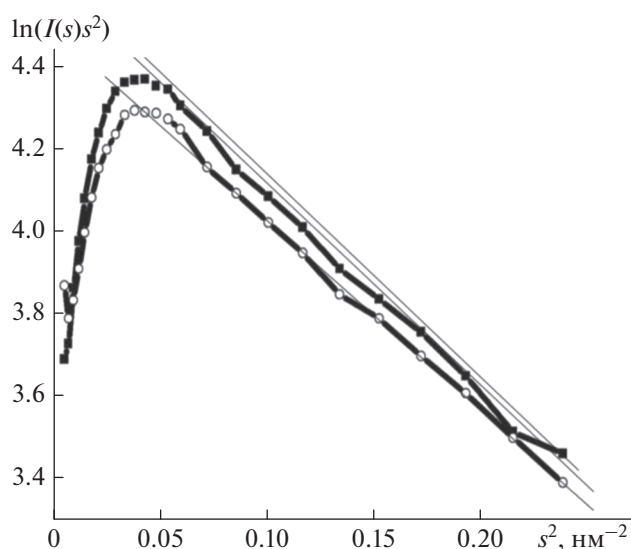


Рис. 3. Зависимости интенсивности рассеяния $\ln(I(s)s^2) = f(s^2)$ для мембран МГА-95 (квадраты) и ESPA (кружки).

< 18.4 нм), $0.245 < s < 0.415$ нм⁻¹ ($7.8 < r < 12.8$ нм), $0.44 < s < 0.489$ нм⁻¹ ($6.4 < r < 7.1$ нм) для мембраны МГА-95; $0.171 < s < 0.25$ нм⁻¹ ($12.6 < r < 22$ нм),

$0.18 < s < 0.253$ нм⁻¹ ($12.4 < r < 17.4$ нм), $0.346 < s < 0.487$ нм⁻¹ ($6.4 < r < 9.1$ нм) для мембраны ESPA, где r – радиус пор. Используя приближение Гинье, по тангенсу угла наклона прямых, соответствующих данным интервалам s , определяли средние радиусы инерции R_g рассеивающих элементов из отношения: $R_g = 1.73 \operatorname{tg} \alpha$ для сферы и $R_g = 1.41 \operatorname{tg} \alpha$ для диска. Резкое возрастание интенсивности рассеяния при $s < 0.141$ нм⁻¹ указывает на наличие еще более крупных пор с $r > 22.4$ нм, что также отмечено авторами [16, 19].

Построенные зависимости $\ln(I(s)s^2) = f(s^2)$ (рис. 3) представляют собой несимметричные куполообразные кривые, как минимум, с двумя максимумами и одним прямолинейным ниспадающим участком в интервалах: $0.224 < s < 0.47$ нм⁻¹ ($6.7 < r < 14$ нм) для мембраны МГА-95; $0.265 < s < 0.5$ нм⁻¹ ($6.3 < r < 11.8$ нм) для мембраны ESPA. Прямолинейный участок на кривой (рис. 3) указывает на наличие в мембранах пор цилиндрической (вытянутой) формы.

Расчет их радиусов инерции R_g проводили по формуле $R_g = 3s_m$, полученной в результате исследования функции $y = s^2 I(s)$ на экстремум, где s_m – вектор рассеяния, при котором наблюдается максимум функции [16, 17]. Форму кривой анализировали, разлагая ее на составляющие. В качестве аппроксимирующей функции использовали функцию Гаусса. Установлено, что наилучшим образом кривую рассеяния для мембраны МГА-95 можно описать суперпозицией трех функций Гаусса с максимумами при $s_m = 0.62, 0.4, 0.28$ нм⁻¹, а для мембраны ESPA – с максимумами при $s_m = 0.6, 0.45, 0.33$ нм⁻¹. Радиусы инерции приведены в табл. 2.

Отметим, что проведенная выше интерпретация экспериментов позволяет сделать следующий вывод: поровое пространство мембран образовано однородными порами разных размеров и форм. Однако согласно теории переноса растворов через полупроницаемые мембраны [20] коэффициенты проницаемости зависят не только от размеров пор, но и от морфологии их поверхности, влияющей на силовое поле внутри поры. Поэтому на втором этапе анализа экспериментальные данные перестраивали в двойном логарифмическом масштабе $\ln I(s) \sim \ln s$ (рис. 4).

Таблица 2. Размеры радиусов пор r, r_1, r_2, r_3 и радиусов инерции R_{g1}, R_{g2}, R_{g3} (нм)

Форма	Сфера				Диск						Цилиндр			
	R_{g1}	r_1	R_{g2}	r_2	R_{g1}	r_1	R_{g2}	r_2	R_{g3}	r_3	R_{g1}	R_{g2}	R_{g3}	r_3
МГА-95	3	8	14	15	6	21	2	14.4	2	8	3	4.2	6	10
ESPA	3	8	12	15	6	21	3	15.6	2	8	3	3.8	5	9.1

Как видно из рис. 4, кривые МУРР демонстрируют три ниспадающих линейных участка с различными углами наклона и степенной зависимостью $I(s) = As^{-D}$, что соответствует рассеянию на агрегатах, представляющих собой фрактал. Первый – в диапазоне $0.38 < s < 0.5 \text{ нм}^{-1}$ ($6.3 < r < 8.3 \text{ нм}$) с индексом рассеяния $D = -3.9$ для обеих мембран. На втором участке в интервале $0.232 < s < 0.293 \text{ нм}^{-1}$ ($10.7 < r < 13.5 \text{ нм}$) и $0.234 < s < 0.342 \text{ нм}^{-1}$ ($9.2 < r < 13.4 \text{ нм}$) с индексами рассеяния $D = -1.2, -1.3$. На третьем участке $0.171 < s < 0.2204 \text{ нм}^{-1}$ ($14.0 < r < 18.4 \text{ нм}$) и $0.171 < s < 0.2204 \text{ нм}^{-1}$ ($14.0 < r < 18.4 \text{ нм}$) с индексами рассеяния $D = -2.1, -2.8$. Отметим, что при индексе рассеяния $D = -4$ возникает так называемый 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 полидисперсных характер, можно представить в концепции самоаффинного фрактала, т.е. не самоповторяющихся структур. Согласно [21, 22], если фрактальная размерность лежит в интервале $1 < D < 3$, то данное структурное образование классифицируется как пространственный фрактал.

В данном случае, вероятнее всего, мембраны имеют рассеивающие центры в виде протяженных прямых и извилистых каналов, сформированных из цепочек сфер (пор)–модель “уложенных сфер”. Полученные данные показывают, что поровое пространство мембран МГА-95 и ESPA организовано порами с фрактальной структурой разных радиусов и геометрических форм. Оказалось, что структура может быть описана в концепции самоаффинного фрактала. Пory со средним радиусом $r \sim 20 \text{ нм}$ образуют по модели “уложенных сфер” протяженные извилистые каналы с фрактальной размерностью (по модулю) 2.1, 2.8. Пory среднего радиуса $r \sim 11 \text{ нм}$ образуют прямые каналы с $D = 1.2, 1.3$. Пory с радиусом $r \sim 7 \text{ нм}$ можно отнести к монопорам с компактной формой поверхности с индексом $D = 3.9$.

На следующем этапе было исследовано сопротивление мембраны в зависимости от времени процесса (около 8 ч для мембраны МГА-95 и 13 ч для мембраны МГА-100). Для каждого типа мембраны была проведена серия из трех экспериментов по исследованию ее сопротивления. Из представленных на рис. 5 зависимостей видно, что сопротивление резко падает в начальный момент времени и далее начинает плавно возрастать. Это связано с постепенным набуханием мембраны.

Экспериментальные данные зависимости потенциала от времени сорбции воды мембран вида МГА-95 и МГА-100 приведены на рис. 6. В процессе измерения потенциала на мембранах

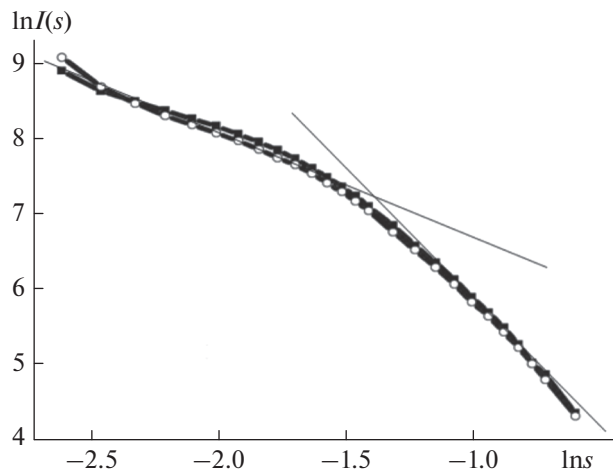


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния в двойных логарифмических координатах $\ln(I(s)) \sim \ln(s)$ для мембран МГА-95 (квадраты) и ESPA (кружки).

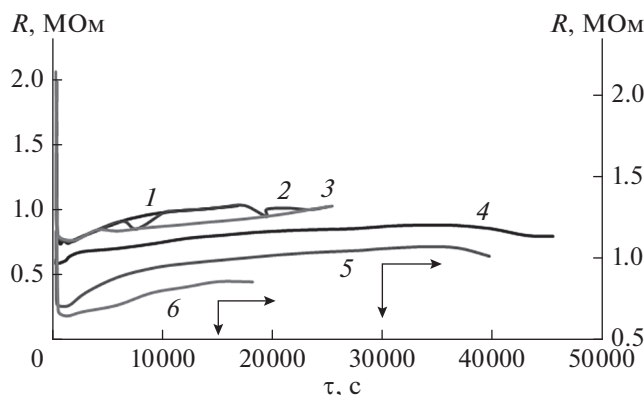


Рис. 5. Зависимость сопротивления мембран МГА-95 (1–3) и МГА-100 (4–6) от времени при сорбции воды во время экспериментов: 1, 4 – первого; 2, 5 – второго; 3, 6 – третьего.

МГА-95, МГА-100 при прямом осмосе сосуды одновременно наполняли с одной стороны (дистиллированной водой) растворителем, а с другой стороны – 5%-ным раствором гидрокарбоната натрия (NaHCO_3).

Экспериментальные кривые при одновременном действии диффузионных и осмотических процессов представлены в виде зависимости мембранных потенциалов от времени $\varphi = f(\tau)$ при прямом осмосе (рис. 7). Систематизацию результатов графического файла осуществляли по программе ORIGIN 6.0, исходя из общих физических соображений о процессе, полагая, что аппроксимирующая кривая должна удовлетворять непрерывности и близости к экспериментальным данным.

Сравнительный анализ потенциальных кривых $\varphi(\tau)$ (рис. 6, 7) выявил зависимость потенци-

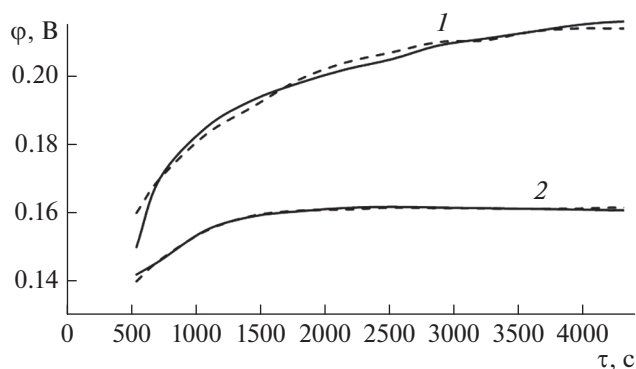


Рис. 6. Экспериментальные (сплошные кривые) и теоретические (штриховые линии) зависимости $\varphi(t)$ при сорбции воды мембранами МГА-100 (1) и МГА-95 (2).

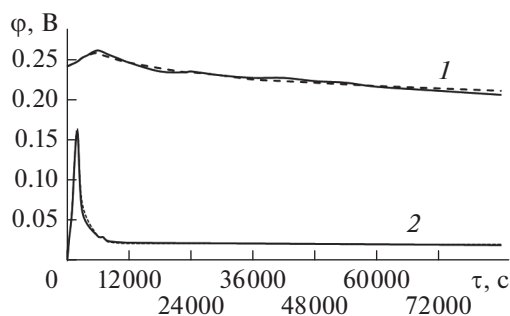


Рис. 7. Экспериментальные (сплошные кривые) и теоретические (штриховые линии) зависимости мембранных потенциалов от времени при полном осмосе через мембраны МГА-100 (1), МГА-95 (2).

ала от структуры мембран. Потенциалы обеих мембран в первые моменты времени растут, достигая максимального значения $\varphi = 160$ мВ в случае мембраны МГА-95 и $\varphi = 260$ мВ в случае мембраны МГА-100. Затем асимптотически спадают и за промежуток времени более 12 ч достигают $\varphi = 28$ и 202 мВ в случае мембран МГА-95 и МГА-100 соответственно (рис. 6, 7, сплошные линии).

Анализ и систематизация результатов эксперимента с использованием программы ORIGIN 6.0 показали, что в процессе сорбции и прямого ос-

моса мембран с разными структурами можно тем не менее проследить определенную закономерность. Зависимость потенциала от времени при сорбции воды может быть представлена уравнением:

$$\varphi = \varphi_{\max} - \varphi_0 \exp(-\beta\tau), \quad (1)$$

где β – коэффициент сорбции, а $\varphi_0 \exp(-\beta\tau)$ – дзета-потенциал. Значения β были рассчитаны по времени релаксации и представлены в табл. 3. Уравнение (1), с одной стороны, хорошо описывает экспериментальные кривые на рис. 6, а с другой – данные о коэффициенте сорбции и согласуется с величинами, полученными в [14].

Функция $\varphi(\tau)$ для прямого осмоса представляет собой экспоненциальную зависимость для возрастающей части кривой как уравнение (1) и убывающей части как

$$\varphi_{\text{осм}} = \varphi_{\min} - \varphi_0 \exp(-P(\tau - \tau_1)), \quad (2)$$

где P – коэффициент проницаемости (или релаксации), τ_1 – время сорбции мембраны в растворе (для мембран МГА-95 – 0.5 ч, МГА-100 – 1 ч) до максимального потенциала.

Рассчитанные значения исследуемых параметров представлены в табл. 3. Полученная зависимость свидетельствует о том, что в процессе прямого осмоса, очевидно, происходит блокирование ионогенных групп на поверхностях пор мембран, влекущее скачок потенциала (дзета-потенциала) (уравнение (1)). Затем потенциал уменьшается вследствие изменения направления движения молекул, ионов через поры мембраны на величину электрокинетического дзета-потенциала, а мембранный потенциал стремится к предельным минимальным величинам $\varphi_{\min} = 28$ мВ в случае МГА-95 и $\varphi_{\min} = 202$ мВ в случае МГА-100, но не достигает их. Можно считать, что в определенный момент времени (τ_p) наступает динамическое равновесие между гидродинамической силой, определяемой осмотическим давлением ($\pi = \rho gh$) и электродвижущей силой мембранного потенциала. Этот момент, естественно, связан со временем релаксации (коэффициентом проницаемости P) как $\tau_p \geq (1/P)$. Дзета-потенциал меняет знак – отрицательный при сорбции на положительный при осмосе. При сорбции дзета-потен-

Таблица 3. Экспериментальные данные о потенциометрических коэффициентах

Марка мембраны	Сорбция				Прямой осмос				
	Дзета-потенциал, мВ		φ_{\max} , мВ	β , 10^{-3} c^{-1}	Дзета-потенциал, мВ		φ_{\min} , мВ	β , 10^{-3} c^{-1}	P , 10^{-5} c^{-1}
	min	max			min	max			
МГА-95	-19.6	-53	164	9	+26	+70	28	5.5	11
МГА-100	-27	-75	215	5	+23	+62	202	2.5	3.4

Примечание. φ – потенциал, β – коэффициент сорбции, P – коэффициент проницаемости (или релаксации).

циал достигает своего максимального отрицательного значения -53 мВ и минимального отрицательного -19.6 мВ в случае мембраны МГА-95 и значений -75 и -27 мВ в случае мембраны МГА-100. Рассчитанные значения коэффициентов сорбции, проницаемости и дзета-потенциала полупроницаемых мембран МГА-95 и МГА-100 коррелируют с коэффициентами, приведенными в [20]. Следовательно, выполненные исследования позволяют изучать электротранспортные свойства мембран в концентрационном поле и проводить их тестирование.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены численные значения радиусов пор как параметров, формирующих скелет порового пространства обратноосмотических композиционных мембран. В области вектора рентгеновского рассеяния $0.171 < s < 0.538$ нм⁻¹ установлены три типа рассеивающих пор (сфера, диск, цилиндр) и определены их радиусы инерции. Выявлена структура порового пространства мембран МГА-95 и ESPA, которая может быть описана концепцией самоаффинного фрактала. В области $0.244 < s < 0.342$ нм⁻¹ (средние поры с размерами $19.2 < r < 12.8$ нм) структура пор соответствует модели “уложенных сфер”, вытянута в цепочку с фрактальной размерностью $D = 1.2, 1.3$, а крупные поры с размерами $r \sim 21$ нм образуют извилистые протяженные каналы с размерностью $D = 2.1, 2.8$. Рассеяние в области $0.391 < s < 0.538$ нм⁻¹ ($r \sim 7.0$ нм) происходит на монопорах компактной формы с гладкой поверхностью и фрактальной размерностью $D = 3.9$.

Приведенная методика по потенциометрическим исследованиям позволила определить мембранный потенциал для МГА-95 – 164 мВ, а для МГА-100 – 215 мВ при сорбции молекул воды мембраной. В процессе прямого осмоса происходит уменьшение потенциала вследствие изменения направления движения молекул и ионов через поры мембраны на величину электрокинетического дзета-потенциала, а мембранный потенциал стремится к предельным минимальным величинам $\varphi_{\min} = 28$ мВ для МГА-95 и $\varphi_{\min} = 202$ мВ для МГА-100. Потенциометрические исследования показывают, что в определенный момент времени наступает динамическое равновесие между гидродинамической силой, определяемой осмотическим давлением, и электродвижущей силой мембранного потенциала, при этом дзета-потенциал меняет знак – отрицательный в случае сорбции воды на положительный при осмосе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д. т. н., профессору В.М. Поликарпову за помощь в исследованиях на

малоугловой рентгеновской установке ДРОН-3, и аспиранту В. Рыжину за помощь в исследованиях осмотического сопротивления обратноосмотических мембран.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
2. *Дытнерский Ю.И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
3. *Дытнерский Ю.И.* // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1987. № 6. С. 603.
4. *Седелкин В.М., Потехина Л.Н., Чиркова О.А., Машкова Д.А., Олейникова Е.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 2. С. 114. <https://doi.org/10.1134/S2218117214020096>
5. *Кононова С.В., Кремнев Р.В., Баклагина Ю.Г., Волчек Б.З., Власова Е.Н., Шабельс Б.М., Ромашкова К.А., Романов Д.П., Архипов С.Н., Богомазов А.В., Ухитил П.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 538.
6. *Wu S., Qin X., Li M.* // J. Industr. Textiles. 2014. V. 44. № 1. P. 85. <https://doi.org/10.1177/1528083713477443>
7. *Ladewig P.P., Knott R.B., Hill A.J., James D.R., White J.W., Martin D.J., Costa J.D., Lu G.Q.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 9. P. 2372.
8. *Rinaldi R., Volpe P.L.O., Torriani I.L.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 318. № 1. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.10.012>
9. *Духин С.С., Ярошук А.Э.* // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1987. № 6. С. 679.
10. *Ярославцев А.Б., Караванова Ю.А., Сафранова Е.Ю.* // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 3.
11. *Березин В.В., Киселева О.А., Мчедшвили Б.В., Соболев В.Д.* // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. № 4. С. 255.
12. *Соболев В.Д., Воробьева Т.А., Киселева О.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 3. С. 196. <https://doi.org/10.1134/S2218117214030079>
13. *Мулдер М.* Мембраны. М.: Мир, 1999. 513 с.
14. *Чураев А.В.* Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия, 1990. 272 с.
15. *Штыкова Э.В.* Метод малоуглового рентгеновского рассеяния в структурной диагностике надмолекулярных комплексов: Дис. ... д-ра хим. наук: 01.04.18. М.: ИК РАН, 2015. 343 с.
16. *Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалева О.А., Холодилин В.Н., Хорохорина И.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 1.
17. *Порай-Кошиц М.А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1960. 532 с.
18. *Свергун Д.И.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.

19. Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Abonosimov D.O., Polyansky K.K. // *Petroleum Chem.* 2014. V. 54. № 8. P. 622.
20. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт, 2007. 208 с.
21. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
22. Жюльен Р. // *Успехи физ. наук.* 1989. Т. 157. № 2. С. 339.

X-ray Diffractometry and Potentiometric Studies of Surface Layer in Reverse Osmosis Membranes MGA-100, MGA-95 and ESRA

S. I. Lazarev¹, I. V. Khorokhorina^{1, *}, Yu. M. Golovin¹, K. V. Shestakov¹

¹*Tambov State Technical University, Tambov, 392000 Russia*

**e-mail: kotelnikovirina@yandex.ru*

Experimental studies were carried out to determine the structure of the pore space of MGA-95 and ESPA reverse osmosis membranes by small-angle X-ray scattering. Numerical values of pore radii have been established as parameters that form the skeleton of the pore space of reverse osmosis composite membranes. It is noted that the membrane space is formed by homogeneous pores of different sizes and shapes, and the membranes have scattering centers in the form of extended straight and tortuous channels formed from chains of spheres (pores)—the model of “stacked spheres”. Studies of resistance and membrane potential in semipermeable membranes MGA-100 and MGA-95 have been carried out in a specially designed cell. Experimental data have been obtained that indicate that at a certain point in time a dynamic equilibrium occurs between the hydrodynamic force determined by the osmotic pressure and the electromotive force of the membrane potential. This phenomenon is associated with the relaxation time (permeability coefficient). The zeta potential changes sign from – negative in the case of water sorption to positive during osmosis. The sorption coefficients, permeability and zeta potential for reverse osmosis cellulose acetate membranes of the MGA-95 and MGA-100 types have been calculated.

Keywords: pore size, pore space, radius of gyration, membrane potential, permeability, zeta potential, reverse osmosis membrane, phase boundary, technique, structure.