

*Д. О. Абоносимов**

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Для решения ряда теоретических и практических вопросов при разработке мембранных аппаратов с использованием мембран на основе аморфно-кристаллического полимера, необходимо иметь знания соотношения в нем кристаллической и аморфной фаз, а так же, как изменяется это соотношение в процессе эксплуатации.

В данной статье приводятся результаты исследования рентгеновской степени кристалличности гетерофазной мембраны МГА-95 на основе ацетат-целлюлозы с целью определения влияния адсорбированной воды на структуру мембраны.

Полученные результаты специфических влияний, возникающих при взаимодействии пенетрата с полимерной матрицей мембраны, необходимо учитывать при реализации технологического процесса очистки вод.

Рентгенодифрактометрические измерения осуществляли в интервале углов от 2 до 40° на дифрактометре Дрон-3 с автоматической записью результатов на ПК.

На рисунке 1 представлены полученные дифрактограммы, содержащие размытые малоинтенсивные пики с максимумами при углах, приблизительно равных 8, 16, 22, 25°. При этом можно заметить, что в образце мембраны, насыщенном водой (рис. 1, В), происходит перераспределение интенсивности и увеличение диффузной составляющей рассеяния. Однако положение максимумов при углах 16, 22, 25° для образцов мембраны, находящихся в различных состояниях, практически не меняется. В то же время максимум при угле 8° не только сильно расширяется, но и наблюдается его смещение в область больших углов у образца мембраны, насыщенного водой.

Наблюдаемые закономерности указывают на то, что в процессе насыщения образца водой происходит увеличение внутренней по-

* Работа представлена в отборочном туре программы У.М.Н.И.К. 2014 г. в рамках Девятой научной студенческой конференции ассоциации «Объединенный университет им. В. И. Вернадского» «Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития» и выполнена под руководством д-ра техн. наук, профессора ФГБОУ ВПО «ТГТУ» С. И. Лазарева.

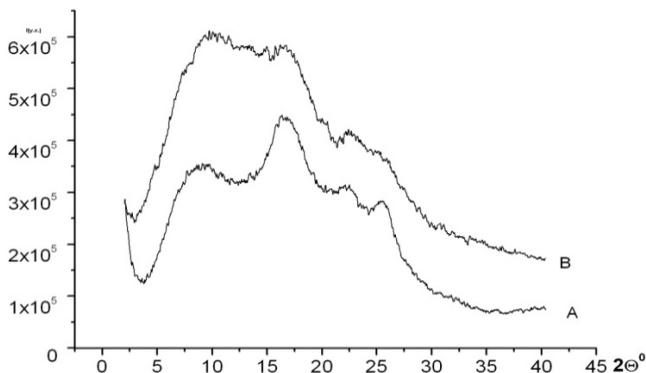


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы от образцов полимерной мембраны МГА-95, полученных в геометрии на отражение: А – сухой; В – набухшей водой

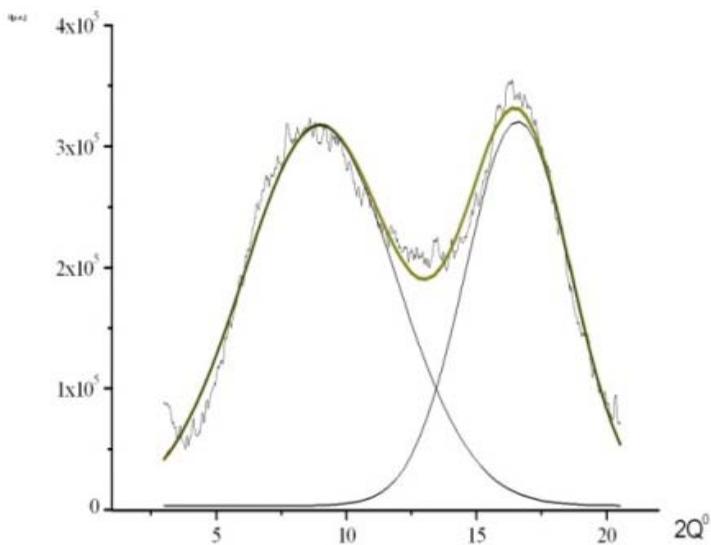
верхности капиллярно-пористой среды, приводящее к перестройке гетероструктуры мембраны. Именно это уменьшает интенсивность рассеяния и уширение максимумов, соответствующих кристаллической фазе и возрастанию рассеяния от аморфной составляющей.

Для объяснения этих экспериментальных данных в мембранах на основе аморфно-кристаллических полимеров были выполнены расчеты рентгеновской степени кристалличности. Известно, что формирование мезофазы при увеличении концентрации полимера вызывает рост интенсивности рентгеновского рефлекса в области углов $7...8^\circ$ и уменьшение интенсивности рефлексов в интервале углов $20...21^\circ$, которые отвечают за кристаллизацию полимера [1].

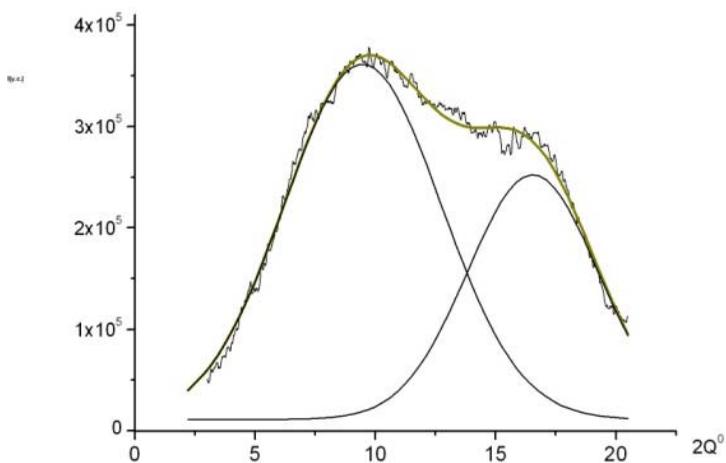
Поэтому рефлекс при угле 8° следует соотносить с дифракцией от аморфной мезофазы особого вида структурного упорядочения надмолекулярной спирали определенной ориентацией. Кристаллографические расчеты, выполненные по уравнению Брэгга,

$$d = \lambda (2 \sin \vartheta)^{-1} \quad (1)$$

для рефлексов при углах $16, 22, 25^\circ$ дают следующие величины межплоскостных расстояний: $d_{16,5} = 0,597$ нм; $d_{22,5} = 0,439$ нм; $d_{25,5} = 0,387$ нм, что согласуется в пределах 10%-ной ошибки с параметрами кристаллической решетки целлюлозы первой фазы при радиальной дифракции от атомов, находящихся в кристаллографических плоскостях: (100); (010); (110) [2]. Следовательно, рефлексы в области этих углов дифракции следует, очевидно, идентифицировать как структурное состояние кристалл-



A)



B)

Рис. 2. Дифракционные максимумы при углах рассеяния $2Q$ $8,4^\circ$ и $16,5^\circ$:

A – сухой мембраны; *B* – набухшей водой;

сплошные тонкие линии – бимодальный Гауссиан

лической части ацетата-целлюлозы. Для расчета рентгеновской степени кристалличности применялась методика Аггарвала–Тила, суть которой состоит в том, что на дифрактограмме полимерного материала разделяют отражения, связанные с кристаллической и аморфной фазами, а расчет выполняют по соотношению

$$\text{СК} = \frac{I_k}{I_k + I_a} \cdot 100\% . \quad (2)$$

Расчет степени кристалличности для образца сухой мембраны составил 57%, а для набухшей водой – 27%. Такие величины представляются нам заниженными при сравнении с литературными данными, очевидно, это связано с достаточно произвольным выделением аморфной и кристаллической частей на слишком размытой дифрактограмме (рис. 1). Если рассмотреть область дифракции на рис. 2 в интервале углов от 3 до 20°, то можно заметить наложение друг на друга пика с индексом (100) при угле = 16° и пика от мезофазы при угле 8°, которые разделяются бимодальной функцией Гаусса. Следовательно, можно воспользоваться наиболее адекватным методом нахождения степени кристалличности по формуле

$$\text{СК} = \frac{I_{16,5^\circ} - I_x}{I_{16,5^\circ}} \cdot 100\% . \quad (3)$$

Полученные значения степени кристалличности по данной методике оказались равными 70% – для сухой и 40% – для набухшей мембраны.

Результаты расчетов степени кристалличности свидетельствуют о том, что доля аморфности в образце мембраны, набухшем водой, увеличилась почти в два раза. Подобное изменение степени кристалличности можно объяснить адсорбционными свойствами молекул воды, которые обладают малым молекулярным объемом и сильной тенденцией к донорно-акцепторным взаимодействиям с ионами потенциал-образующих поверхностей капиллярно-пористого пространства мембраны, нарушая межмолекулярные взаимодействия ацетата-целлюлозы, тем самым увеличивая долю аморфности.

Список литературы

1. *Шиповская, А. Б.* Фазовый анализ систем «эфирцеллюлозы–мезофазогенный растворитель» : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Саратов, 2009. – 41 с.
2. *Современные представления о строении целлюлоз / Л. А. Алешина и др. // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 5 – 36.*

*Кафедра «Прикладная геометрия и компьютерная графика»
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*