

УДК 66. 067

*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, необходимы знания соотношения в нем кристаллической и аморфной фаз, а также не менее важно иметь сведения по изменению этого соотношения в процессе эксплуатации.

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

Рентгенодифрактометрические измерения осуществляли в области углов от $2...40^\circ$ на дифрактометре Дрон-3 с автоматической записью результатов на ПК.

На рисунке 1 представлены полученные дифрактограммы, которые содержат размытые малоинтенсивные пики с максимумами при углах, примерно равных $8, 16, 22, 25^\circ$, при этом легко заметить, что происходит перераспределение интенсивности и увеличение диффузной составляющей рассеяния в образце мембраны, насыщенной водой (рис. 1, В). Однако, положение максимумов при углах $16, 22, 25^\circ$ для образцов мембраны в различных состояниях почти 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 поверхности 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.

* Работа выполнена под руководством д-ра техн. наук, профессора, заведующего кафедрой С. И. Лазарева.

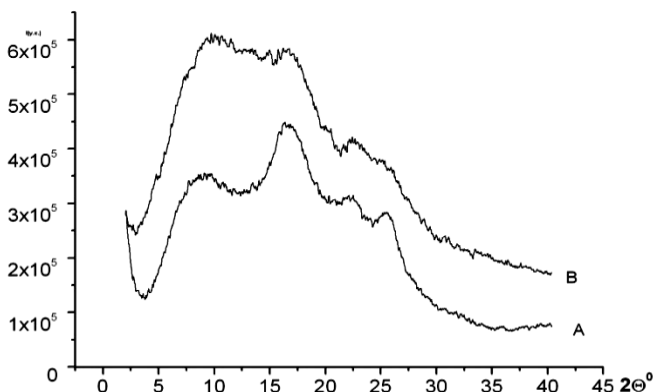


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы от образцов полимерной мембраны МГА-95:
А – сухой; В – набухшей водой

Чтобы получить объяснение этим экспериментальным данным 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 примерно $7...8^\circ$ и уменьшение интенсивности рефлексов в интервале углов $20...21^\circ$, отвечающих 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 для рефлексов при углах $16, 22, 25^\circ$, выполненные по уравнению Брэгга

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

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% ошибки с параметрами кристаллической решетки целлюлозы 1 фазы при радиальной дифракции от атомов, находящихся в кристаллографических плоскостях: (100); (010); (110) [2]. Таким образом, рефлексы в области этих углов дифракции следует, очевидно, идентифицировать как структурное состояние кристаллической части ацетата-целлюлозы. Для расчета рентгеновской степени кристалличности применялась методика Аггарвала-Тия, сущность которой заключается в том, что на дифрактограмме

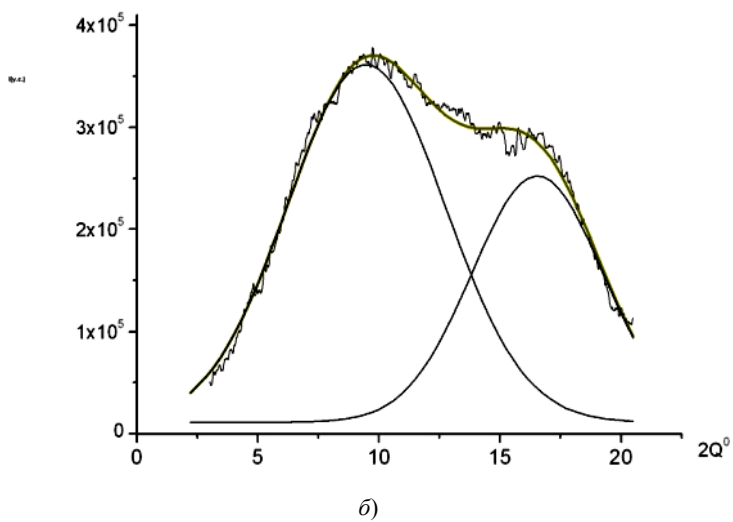
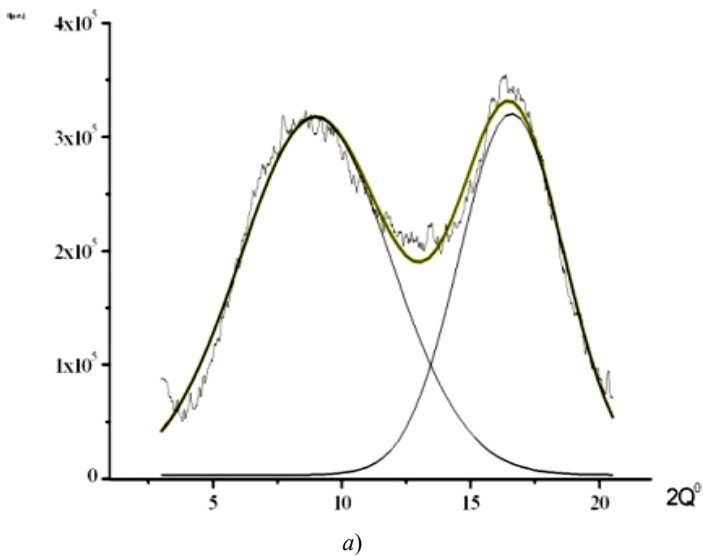


Рис. 2. Дифракционные максимумы при углах рассеяния $2Q$ $8,4^\circ$ и $16,5^\circ$:
a – сухой мембраны; *б* – набухшей водой;
 сплошные тонкие линии – бимодальный Гауссиан

полимерного материала разделяют отражения, связанные с кристаллической и аморфной фазами, а расчет производится по соотношению

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

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 на рис. 2 дифракции в интервале углов от 3 до 20°, то можно заметить наложение друг на друга пика с индексом (100) при угле, равном 16° и пика от мезофазы при угле 8°, которые разделяются бимодальной функцией Гаусса. Следовательно, можно воспользоваться наиболее адекватным методом нахождения степени кристалличности по формуле

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

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

Результаты расчетов СК указывают на то, что доля аморфности в набухшем образце мембраны увеличилась почти в два раза. Подобное изменение СК, скорее всего, 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 «Эфир целлюлозы– мезофазогенный растворитель»: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Шиповская А. Б. – Саратов, 2009. – 41 с.
2. *Алешина, Л. А.* 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 «ГГТУ»*