

РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ

© 2014 С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, Д. С. Лазарев

Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, д. 106, 392000 Тамбов, Россия
e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Поступила в редакцию 05.02.2014 г.

Аннотация. Проведены рентгенодифрактометрические исследования структуры композиционной полупроницаемой мембраны МГА-95. Установлено, что при набухании полимерной мембраны степень кристалличности (СК) уменьшается от 70 % до 40 %. Выявлено уширение кристаллических рефлексов, вызывающих анизотропное уменьшению размеров кристаллитов.

Ключевые слова: кристалличность, аморфность, мембрана, кристаллит, рентгенограмма.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о механизме разделения водных растворов полупроницаемыми мембранами до настоящего времени остается дискуссионным [1]. В настоящее время существует несколько гипотез, объясняющих массоперенос веществ через полупроницаемые мембраны. Одной из основных является гипотеза о роли влияния кристаллических и аморфных областей на проницаемость веществ. В работе [2] роль связанной и капиллярной воды в мембране построена на том, что в мембране существует кристаллические и аморфные области, причем кристаллические области не совсем явно влияют на перенос воды и растворенного вещества. Молекулы воды, проникая в аморфные области, связываются водородными связями с функциональными группами полимера. Образующейся слой связанной воды имеет упорядоченную структуру и не обладает растворяющей способностью. Кроме того в этой гипотезе не рассмотрено соотношение между аморфными и кристаллическими областями полупроницаемых мембран и не исследована кристаллическая область мембран с позиций влияния на массоперенос.

Образование прочных водородных связей с поверхностными ионами пор в аморфных областях и дефектах кристаллитов мембраны ведет, в той или иной степени, к нарушению надмолекулярной структуры полимерной мембраны. Поэтому задачей данной работы было исследование рентгеновских спектров композиционной полупроницаемой мембраны МГА-95.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенодифрактометрические измерения осуществляли в области больших углов 2θ от 2° — 40° на дифрактометре Дрон-3 с автоматической записью на ПК в геометрии на отражение. Использовалось излучение CuK_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Монохроматизация обеспечивалась Ni-фильтром. В качестве объекта исследования использовалась полупроницаемая ацетатцеллюлозная обратноосмотическая мембрана марки МГА-95. Композиционная мембрана имела в своей структуре активный слой ацетатцеллюлозы, а в качестве подложки использовался полисульфон. К основным физико-химическим свойствам относятся: рабочая температура от 0 до 50°C ; pH раствора — 3.8; рабочий диапазон давления от 1 до 10 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные дифрактограммы (рис. 1) содержат размытые малоинтенсивные пики с максимумами при углах 2θ примерно равных 8.4° , 16.5° , 22.5° , 25.5° . При этом происходит перераспределение интенсивности и увеличение диффузной составляющей рассеяния в образце мембраны, насыщенной водой (рис. 1, кривая 2). Однако положение максимумов рентгеновского рассеивания при углах 16.5° , 22.5° , 25.5° для образцов мембраны в различных состояниях почти не меняется. В тоже время, у образца мембраны, насыщенного водой, максимум при угле 8.4° не только сильно уширяется, но и наблюдается его смещение в область больших углов.

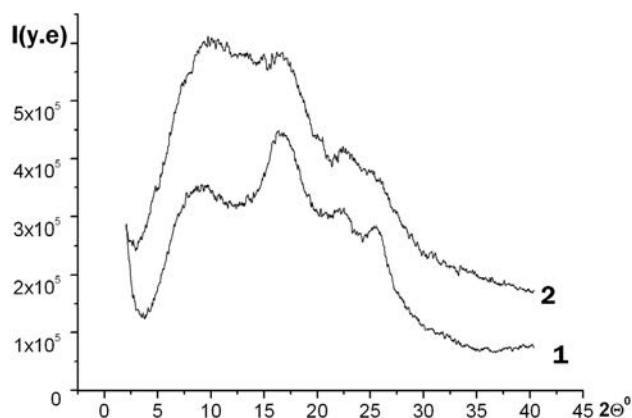


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы от образцов полимерной мембраны МГА-95, полученные в геометрии на отражение (*I* — сухая, 2 — набухшая водой)

Сравнение полученных данных с экспериментальными результатами работы [3] позволит сделать вывод, что кривые рентгеновского рассеивания типичны для ацетатов целлюлозы, сформированных из растворов. Как отмечается в работе [3], формирование мезо-фазы при увеличении концентрации полимера вызывает рост интенсивности рентгеновского рефлекса в области углов 2θ : 7° — 8° и уменьшение интенсивности рефлексов при углах 2θ : 20° — 21° , отвечающих за кристаллизацию полимера.

Выполненные кристаллографические расчеты для рефлексов при углах 2θ : 16.5° , 22.5° , 25.5° по соотношению Брэгга:

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

Дали следующие величины межплоскостных расстояний: $d_{16.5} = 0.597$ нм; $d_{22.5} = 0.439$ нм; $d_{25.5} = 0.387$ нм, что согласуется с параметрами кристаллической решетки целлюлозы альфа-1 фазы при радиальной дифракции от кристаллографических плоскостей: (100); (010); (110) [4]. Поэтому рефлексы в области этих величин углов дифракции следует, очевидно, идентифицировать как структурное состояние кристаллической части ацетата-целлюлозы. Рефлекс при угле $2\theta = 8.4^\circ$, согласно данным работы [3], следует соотнести с дифракцией от аморфной мезо-фазы, представляющей собой особый вид структурного упорядочения надмолекулярной спирали с определенной ориентацией.

Для понимания структурных превращений в мембране при ее набухании и расчетов рентгеновской степени кристалличности были более детально проведены измерения и теоретический анализ дифракционных максимумов при $2\theta=8.4^\circ$ и 16.5° (рис. 2, 3).

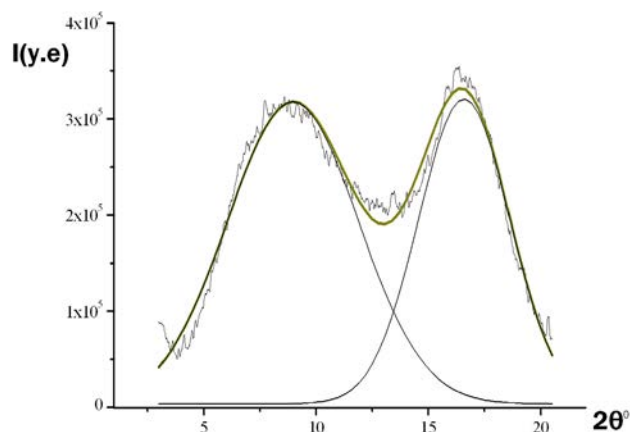


Рис. 2. Дифракционные максимумы при углах рассеяния $2\theta = 8.4^\circ$ и 16.5° для сухой мембраны (сплошные тонкие линии — бимодальный Гауссиан)

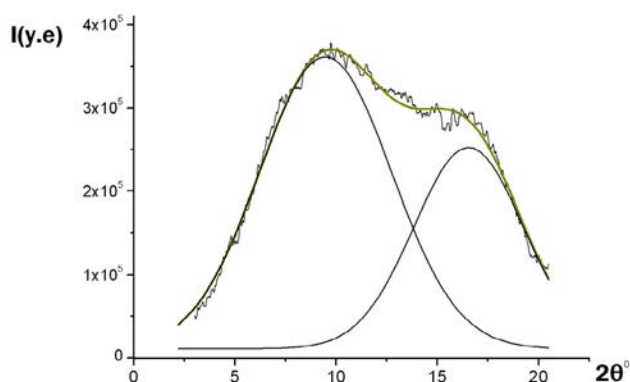


Рис. 3. Дифракционные максимумы при углах рассеяния $2\theta = 8.4^\circ$ и 16.5° для набухшей в воде мембраны (сплошные тонкие линии — бимодальный Гауссиан)

Для анализа формы дифракционных максимумов использовалась программа Origin 6.0. Было установлено, что наилучшую аппроксимацию пиков дает бимодальная функция Гаусса (рис. 2, 3), описывающая рефлексы от аморфной до кристаллической фаз. Следовательно, для нахождения степени кристалличности можно воспользоваться наиболее адекватным методом предложенным авторами [5] по формуле:

$$CK = \frac{I_{16.5^\circ} - I_x}{I_{16.5^\circ}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $I_{16.5^\circ}$ — интенсивность пика, т. е. расстояние от базовой линии до вершины дифракционного пика при угле $2\theta = 16.5^\circ$, I_x — интенсивность в минимуме, т. е. расстояние от базовой линии до минимума кривой рассеяния между дифракционными пиками при углах $2\theta = 8.4^\circ$, 16.5° (рис. 2, 3). Величины

углов, при которых перекрываются две кривые бимодальной функции Гаусса, составляют для сухой мембраны — 13.4°, для набухшей — 13.9°. Размер кристаллитов $L_{кр}$, то есть область когерентного рассеяния (ОКР), определяли по уравнению Шеррера [5]:

$$L_{кр} = \lambda \cdot \left(\beta \cos \frac{2\theta}{2} \right)^{-1}, \quad (3)$$

где β — полуширина пика (радиан), λ — длина волны рентгеновского излучения (нм), 2θ — угол дифракции рентгеновского излучения (градус).

Рассчитанные параметры надмолекулярной структуры образцов мембраны представлены в таблице. Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе набухания происходит изменение надмолекулярной структуры материала мембраны

за счет деформации как кристаллической, так и аморфной составляющей фаз образца. Молекулы воды, обладая сильной тенденцией к донорно-акцепторным взаимодействиям с потенциалобразующими ионами свободных поверхностей капиллярно-пористой среды, осуществляют как бы расклинивающее анизотропное действие на межмолекулярную гетероструктуру мембраны, сжимая кристаллиты (ОКР) перпендикулярно оси c кристаллической решетки. Так размеры кристаллитов изменяются от 2.1 нм до 1.5 нм в направлении плоскости (100), в плоскости (010) от 3.5 нм до 1.2 нм, а в плоскости (110) от 2.8 нм до 1.6 нм. Такое объяснение согласуется с выводами авторов работы [6]. Сдвиг рефлекса при угле $2\theta=8.4^\circ$ в сторону больших углов — 9.6° указывает, прежде всего, на деформацию макроцепей молекулы ацетата-целлюлозы в аморфной фазе мембраны [7].

Таблица. Параметры надмолекулярной структуры образца мембраны МГА-95, полученные при анализе дифракционных максимумов при углах $2\theta=8.4^\circ$, 16.5°

Образцы мембраны МГА-95	Кристаллический дифракционный максимум				Аморфный дифракционный максимум				СК, %
	Положение максимума 2θ , град.	Полуширина пика β , град.	Интегральная полуширина $\beta_{ин}$, град.	$L_{кр}$ (нм)	Положение максимума 2θ , град.	Полуширина пика β , град.	Интегральная полуширина β , град.	$L_{ам}$, нм	
Сухая	16.5	3.7	4.6	2.4	8.4	5.4	6.9	1.7	70
Водонасыщенная	16.5	5.8	7.3	1.5	9.5	6.5	8.2	1.4	40

Таким образом, оценка величин степени кристалличности, размеров кристаллитов в образцах мембраны до и после набухания, а также вида рентгенограмм позволяют утверждать, что адсорбированная вода вызывает деструктивное воздействие на структурную упорядоченность ацетата-целлюлозной основы мембраны МГА-95.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований при набухании образцов мембраны МГА-95 установлены следующие закономерности:

1. Уменьшается рентгеновская степень кристалличности полимерной мембраны от 70% до 40%, что свидетельствует о более глубоком проникновении молекул воды в межфибрильное пространство ацетата-целлюлозы.

2. Происходит уширение кристаллических рефлексов, вызывающих уменьшение размеров

кристаллитов, а, следовательно, общей кристалличности мембраны МГА-95.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазарев С. И., Ковалев С. В., Казаков В. Г. // Вестник ТГТУ. 2013. № 3. С. 614—618.
2. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981. С. 232.
3. Шиповская А. Б. Автореф. дис... д-ра наук. // Саратов, 2009. 41 с.
4. Алешина Л. А. и др. // Химия растительного сырья. 2001. № 1. С. 5—36.
5. Иоелович М. Я., Веверис Г. П. // Химия древесины. 1987. № 5. С. 75—80.
6. Ковалев Г. В., Бугаенко Л. Т. // Вестник Московского университета. 2002. Т. 43. № 1. С. 67—70.
7. Поликарпов В. М., Лазарев С. И., Головин Ю. М. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 382—385.

Лазарев Сергеевич Иванович — д. т. н., профессор, кафедра «ПГ и КГ», Тамбовский государственный технический университет; тел.: (475) 2530370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Головин Юрий Михайлович — к. т. н., доцент кафедры «Физика», Тамбовский государственный технический университет; тел.: (475) 2530370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Лазарев Дмитрий Сергеевич — студент, Тамбовский государственный технический университет; тел.: (475) 2530370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Lazarev Sergey I. — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Tambov State Technical University; tel.: (475) 2530370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Golovin Yur M. — Cand. (Eng.), Associate Professor, Tambov State Technical University; tel.: (475) 2530370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Lazarev Dmitriy S. — student, Tambov State Technical University; tel.: (475) 2530370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru