



УДК 66.081.63

Дифрактометрическое исследование пористости ацетатцеллюлозной мембраны МГА-95

Лазарев С.И., Головин Ю.М., Шестаков К.В., Яновская Э.Ю.,
Лазарев Д.С., Попов В.Ю.

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Поступила в редакцию 23.09.2015 г.

Выполнены дифрактометрические исследования аморфных областей воздушно-сухого, водонасыщенного и рабочего образцов полупроницаемой мембраны МГА-95. Приведен сравнительный анализ дифрактограмм новой и бывшей в эксплуатации мембраны МГА-95, который показал, что фактор наложения внешнего воздействия играет лишь стимулирующую роль на перенос вещества, но не на внутримолекулярные структурные изменения основы полупроницаемой ацетатцеллюлозной мембраны. Методом малоуглового рентгеновского рассеивания исследована структура пор мембраны МГА-95, которая рассчитана с позиции фрактальной концепции, где установлены три вида пор (сфера, диск, цилиндр) и определены их средние радиусы инерции.

Ключевые слова: мембрана, структура пор, сорбционная способность, аморфность, радиусы инерции.

Diffraction research of porosity of cellulose acetate membrane MGA-95

Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Shestakov K.V., Yanovskaya E.Yu.,
Lazarev D.S., Popov V.Yu.

Tambov State Technical University, Tambov

Method of X-ray diffraction was used for research of sorption regions of air-dry, water-saturated and working samples of a semipermeable membrane MGA-95. Comparative analysis of the diffraction patterns of new and working membrane's samples shows that factor of external influence plays only a catalytic role in the transport of material, but not on the intramolecular structural changes in base of cellulose acetate semipermeable membrane. There was found the structure of membrane MGA-95 pores by small-angle X-ray scattering, which was calculated from the position of the fractal concept, where there are three kinds of pores (sphere, disc, cylinder) and determination of their average inertia radius.

Keywords: membrane, pores structure, sorption ability, amorphousness, inertia radiuses.

Введение

Первые исследования в области изучения структурных свойств целлюлозных материалов относятся к 20 годам прошлого столетия [1]. Венгерско-английский физикохимик Майкл. Поляни занимаясь облучением волокон целлюлозы показал,

что пятна на рентгенограммах возникают от кристаллов ориентированных вдоль оси волдока, что позволило рентгенометрическим методом установить размеры элементарной ячейки целлюлозы

Другим методом, позволяющим исследовать структурные свойства целлюлозы описанный авторами в работе [2] является метод квантовой химии который рассчитывает структуру элементарного звена ацетатцеллюлозной мембраны, что позволяет проанализировать главную её функцию – удерживание электролитов при электростатическом взаимодействии атомов кислорода карбонильных и оксигрупп с анионами электролита.

Исследование структурных характеристик полупроницаемых мембран на основе целлюлозы и ее производных проводили и другие авторы, например описанные в работах [3-4], где рассматриваются изменения структурных характеристик мембран с позиций кинетики процесса. Однако, проникновение растворителя или растворенного вещества, учитывая специфику строения ацетатцеллюлозных мембран, возможно по двум механизмам – молекулярной диффузии через монолитные слои и капиллярного всасывания каналами или пораами полупроницаемой мембраны. Вероятно, это связано с тем, что течение внутриводной жидкости обусловлено структурными изменениями полимерной полупроницаемой мембраны. Целью данной работы явились проведение дифрактометрических исследований для изучения пористости ацетатцеллюлозной мембраны МГА-95.

Эксперимент

Рентгенометрические исследования осуществляли в области больших углов 2θ от 2° до 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.

Исследования структуры порового пространства проводили методом малоуглового рентгеновского рассеивания. Измерения проведены в диапазоне значений углов рассеяния от 0.34 до 1.8 (10^{-2} рад).

Размер аморфных областей определяли по формуле Шеррера [5]:

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

Кристаллографические расчеты для рефлексов при углах 2θ - 16.5° , 22.5° , 25.5° проводились по уравнению Брэгга:

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

Для расчета рентгеновской степени кристалличности (СК) применялась методика Аггарвала–Тилля [5], сущность которой заключается в том, что на дифрактограмме полимерного материала разделяют отражения, связанные с кристаллической и аморфной фазами, а расчет производится по соотношению

$$СК = \frac{I_k}{I_k + I_a} \cdot 100\% \quad (3)$$

где I_k – интегральная интенсивность кристаллической фазы; I_a – интегральная интенсивность аморфной фазы. Расчет их радиусов инерции R_g производился по формуле [7-8]:

$$R_g = \sqrt{3}/s_m, \quad (4)$$

где s_m – вектор рассеяния, при котором наблюдается максимум функции. Радиусы пор мембраны рассчитывали по следующей формуле:

$$r_k = \sqrt{(5R_{gk}/3)}. \quad (5)$$

Обсуждение результатов

При проведении рентгенодифрактометрических исследований воздушно-сухого и водонасыщенного состояния мембраны в области больших углов получены экспериментальные данные, которые приведены в виде дифрактограмм на рис.1. Приступая к анализу рентгенограмм (рис. 1), отметим, что рефлексы с максимумами при углах 2θ 8.4° , 16.5° , 22.5° , 25.5° размыты и малоинтенсивны. При этом легко заметить, что происходит перераспределение интенсивности и увеличение диффузной составляющей рассеяния в образце мембраны, насыщенной водой. Однако положения максимумов рентгеновского рассеивания при углах 16.5° , 22.5° , 25.5° для образцов мембраны в различных состояниях почти не меняются. В то же время максимум при угле 8.4° не только сильно расширяется, но и наблюдается его смещение в область больших углов (9.6°) у образца мембраны, насыщенной водой.

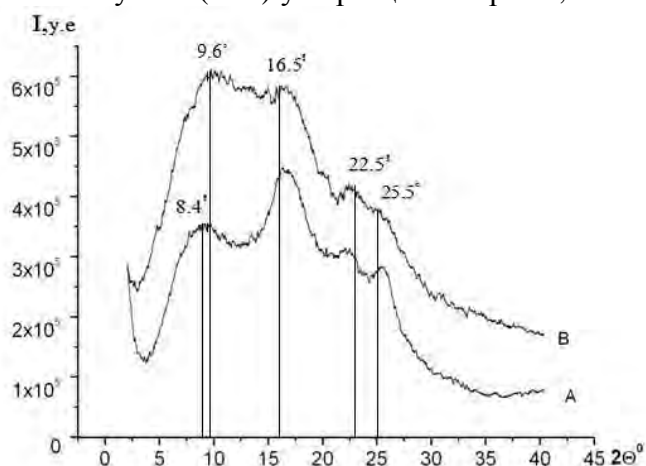


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образцов полимерной мембраны МГА-95 в геометрии на отражение: А – воздушно-сухое состояние мембраны; В – водонасыщенного состояния мембраны.

Сравнение наших данных с экспериментальными результатами работы [9] позволяют сделать вывод, что кривые рентгеновского рассеяния типичны для ацетатов целлюлозы, сформированных из растворов. Как отмечается в работе, формирование мезофазы при увеличении концентрации полимера вызывает рост интенсивности рентгеновского рассеяния в области углов 2θ , $7-8^\circ$ и уменьшения при углах 2θ , $20-21^\circ$, отвечающих за кристаллизацию полимера. Расчет по формуле (2) дает 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-фазы при радиальной дифракции от кристаллографических плоскостей: (100); (010); (110). Поэтому рефлексы при углах дифракции 2θ - 16.5° , 22.5° , 25.5° следует идентифицировать как структурное состояние кристаллической части ацетатцеллюлозы. Что касается широкого максимума при угле 2θ , равном 8.4° , то с

большой вероятностью можно отнести к дифракции рентгеновских лучей от аморфной части гетерофазной структуры мембраны [9].

Эксплуатационные свойства ацетатцеллюлозных мембран зависят не только от химического состава, строения макромолекул, но и от их взаимного расположения, т.е. надмолекулярной структуры полимера. Если, в кристаллических структурах полимерные цепи упорядочены, то в аморфных они располагаются, подчиняясь ближнему порядку, формируя за счет межмолекулярного взаимодействия полярных групп аморфные области (рис. 2).



Рис. 2. Расположение аморфных и кристаллических областей в полупроницаемых мембранах

Из сопоставления дифрактограмм (рис. 3) образцов воздушно-сухой и рабочей (бывшей в эксплуатации) мембраны видно, что положение рефлексов для обоих образцов не меняется, однако при этом наблюдается исчезновение резкой структуры рефлексов при углах 16.5° , 22.5° , 25.5° в образце мембраны, бывшей в эксплуатации (рис. 3б). Обнаруженное совпадение углов дифракции указывает на малую чувствительность макромолекул к механической и термодинамической нагрузке при циклических условиях эксплуатации. Что касается размытости дифракционных рефлексов, то это обусловлено влиянием различных факторов, в частности, наличием в порах либо на поверхности мембраны остатков растворителя или раствора. Чтобы получить объяснение этим экспериментальным данным в мембранах на основе аморфно-кристаллических полимеров, необходимы знания соотношения кристаллической и аморфной фаз в них.

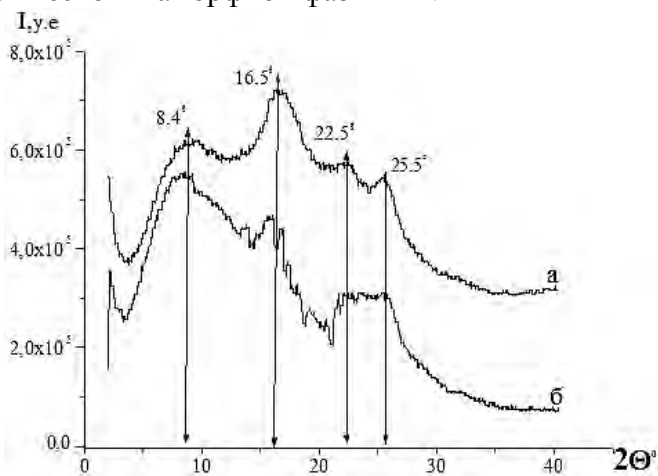


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы от образцов полимерной мембраны МГА-95, полученных в геометрии на отражение: а) образец воздушно-сухой мембраны; б) образец рабочей мембраны

Рассчитанное значение СК для образца сухой мембраны составило 57 %, а для водонасыщенного и рабочего образцов мембран, соответственно, 27 и 38 %. Результаты расчетов СК указывают на то, что доля аморфности в водонасыщенном образце мембраны увеличилась почти в два раза. Подобное изменение СК можно объяснить адсорбционными свойствами молекул воды, которые обладают малым молекулярным объемом и сильной тенденцией к донорно-акцепторным взаимодействиям с ионами потенциалобразующих поверхностей капиллярно-пористого пространства мембраны. При нарушении межмолекулярного взаимодействия целлюлозы увеличивается доля аморфной составляющей в полимере. Такое объяснение согласуется с выводами авторов работы [6].

Эффективной информацией, для понимания и объяснения этих экспериментальных данных, желательно иметь сведения об изменении в процессе эксплуатации аморфной фазы мембраны. С этой целью нами были проведены детальные измерения дифракционных максимумов при 2θ , равных 8.4° и 16.5° (рис. 4).

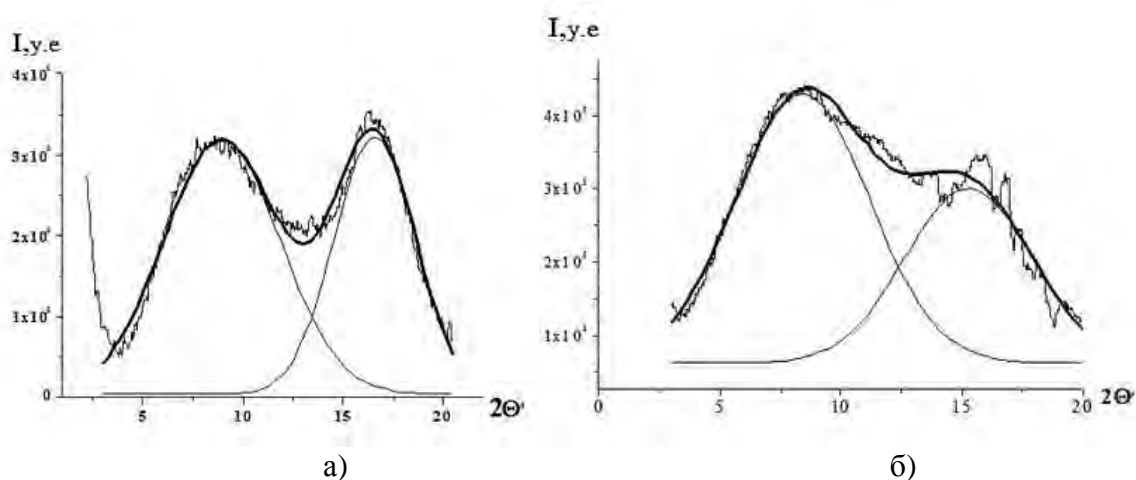


Рис. 4. Дифракционные максимумы при углах рассеяния 2θ 8.4° и 16.5° : а) водонасыщенный образец мембраны; б) рабочий образец мембраны.

Полнопрофильный анализ формы дифракционных максимумов осуществляли в программе Origin 6.0. Установлено, что наилучшую аппроксимацию этих пиков дает бимодальная функция Гаусса, при этом определены количественные значения полуширины рефлексов и размеры $L_{ам}$ аморфной фазы [10], которые приведены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, наблюдается уширение дифракционного максимума и уменьшение размера аморфной фазы, что скорее и прежде всего, вызвано нарушением надмолекулярной структуры основы мембраны.

Таблица 1. Параметры надмолекулярной структуры образца мембраны МГА-95 при анализе аморфных дифракционных максимумов

Образцы мембраны МГА-95	Аморфные дифракционные максимумы			
	Положение максимума 2θ	Полуширина пика β (град)	Интеграл полуширина β_i (град)	$L_{ам}$ (нм)
Воздушно-сухая	8.4°	5.4	6.9	1.7
Водонасыщенная	9.6°	6.5	8.2	1.4
Рабочая	8.4°	5.6	7.0	1.6

Наряду с рентгенодифрактометрическими исследованиями проведенными в области больших углов, большой интерес представляют собой исследования методом малоуглового рентгеновского рассеивания, которые позволяют изучить структуру порового пространства (пористость) мембран, например виды пор, их размер и радиусы инерции [11]. При анализе кривой $y=s^2 \cdot I(s)$, 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 $s_m=0.62 \text{ нм}^{-1}$, $s_m=0.4 \text{ нм}^{-1}$, $s_m=0.28 \text{ нм}^{-1}$.

Значения размеров радиусов пор и средние величины радиусов инерции приведены в табл.2. Кривые функции распределения по размерам полидисперсных сферических частиц, рассчитанные по программе Кривые функции распределения по размерам полидисперсных сферических частиц, рассчитанные по программе Gnom4,5a [12], представлены на рис. 5.

Таблица 2. Размеры радиусов пор r_1 , r_2 , r_3 и радиусов инерции R_g в нм

Форма	Мембрана МГА - 95					
	R_g	r_1	R_g	r_2	R_g	r_3
Диск	6.4	21	2.4	14.4	2.0	8.2
Цилиндр	2.7	4.25	6.1	10.3	-	-
Сфера	3.3	8.3	14.1	15.1	-	-

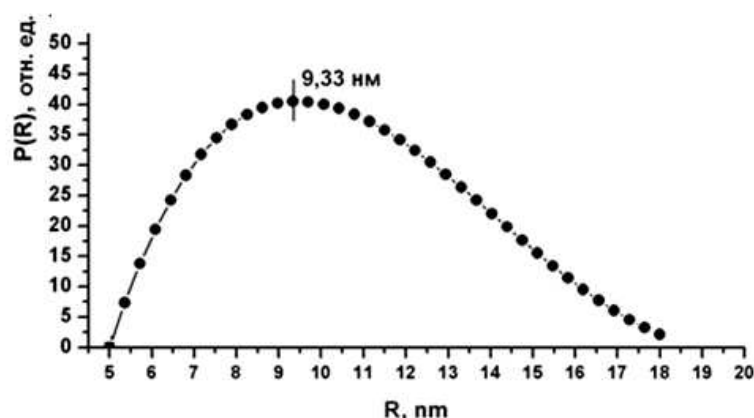


Рис. 5. Функция распределения по размерам полидисперсных сферических частиц для мембраны МГА-95

Результаты проведенных дифрактометрических исследований пористости ацетатцеллюлозной мембраны МГА-95 позволяют сделать следующее заключение.

Заключение

Рентгенодифрактометрическим методом экспериментально исследована пористость воздушно-сухого, водонасыщенного и рабочего образцов полупроницаемой мембраны МГА-95, где приведена характеристика рентгеновских дифрактограмм в геометрии на отражение. Выполненный сравнительный анализ дифрактограмм новой и бывшей в эксплуатации мембраны МГА-95 показал, что фактор наложения внешнего воздействия (градиента давления), играет лишь стимулирующую роль на перенос вещества, но не на внутримолекулярные

структурные изменения основы мембраны. Исследована структура порового пор мембраны МГА-95 методом малоуглового рентгеновского рассеивания, которая рассчитана с позиции фрактальной концепции. Получены численные значения радиусов пор как параметра, формирующего скелет порового пространства обратноосмотических композиционных мембран. Определены три вида пор (сфера, диск, цилиндр) в мембране и их средние величины радиусов инерции.

Список литературы

1. Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И. Выдающиеся химики мира. М. ВШ. 1991. 656с.
2. Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Резников А.А. // *Журнал структурной химии*. 2005. Т. 46. № 1. С. 170-175.
3. Седелкин В.Н., Потехина Л.Н., Чиркова О.А., Олейникова Е.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2014. Т. 4. № 2. С. 114-128.
4. Фенько Л.А., Семенкевич Н.Г., Бильдюкевич А.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2011. Т. 1. № 1. С. 66-76.
5. Арисова В.Н. Структура и свойства КМ. Волгоград: ВолгГТУ. 2008. 96 с.
6. Ковалев Г.В., Бугаенко Л.Т. // *Вестник Московского университета*. 2002. Т. 43. № 1. С. 67-70.
7. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа: Учебник для ун-тов. Москва. МГУ. Т. 2. 1960. 532 с.
8. Свергун Д.И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М. Наука. 1986. 280 с.
9. Шиповская А.Б. Автореф. дис. д-ра хим. наук. Саратов, 2009. 32 с.
10. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. // *Химия древесины*. 1987. № 5. С. 75-80.
11. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Быстрицкий В.С. и др. // *Вестник ТГУ*. 2012. Вып. 4. С. 1260-1262.
12. Svergun D.I. // *J. Appi.Crust.* 1992. No 25. pp. 495-503

References

1. Volkov V.A., Vonskii E.V., Kuznetsova G.I. Vydayushchiesya khimiki mira. M, VSh publ., 1991, 656 p.
2. Butyrskaya E.V., Shaposhnik V.A., Reznikov A.A., *J. of Structural Chemistry*, 2005, Vol. 46, No 1, pp. 170-175.
3. Sedelkin V.N., Potekhina L.N., Chirkova O.A., Oleinikova E.V., *Membranes and membrane technologies*, 2014, Vol. 4, No 2, pp. 114-128.
4. Fen'ko L.A., Semenkevich N.G., Bil'dyukevich A.V., *Membranes and membrane technologies*, 2011, Vol. 1, No 1, pp. 66-76.
5. Arisova V.N. Structure and properties of km. Volgograd: Volggtu. 2008. 96 p.
6. Kovalev G.V., Bugaenko L.T., *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2002, Vol. 43, No 1, pp. 67-70.
7. Porai-Koshits M.A. Prakticheskii kurs rentgenostrukturnogo analiza: Uchebnik dlya un-tov., M., MGU Publ., Vol. 2, 1960, 532 p.
8. Svergun D.I. Rentgenovskoe i neitronnoe malouglovoe rasseyanie, M., Nauka Publ., 1986, 280 p.
9. Shipovskaya A.B. Avtoref. dis. doc. khim. nauk. Saratov, 2009, 32 p.
10. Ioelovich M.Ya., Veveris G.P., *Chemistry of wood*, 1987, No 5, pp. 75-80.
11. Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Bystritskii V.S. et al., *Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, 2012, No 4, pp. 1260-1262.
12. Svergun D.I., *J. Appi.Crust.*, 1992, No 25, pp. 495-503.

Лазарев Сергей Иванович – зав. кафедрой, д.т.н., профессор, каф. Прикладная геометрия и компьютерная графика, ТГТУ, Тамбов

Lazarev Sergey I. – Post Head of the Department, Dr.Sci.Tech., the professor, chair Applied geometry and a computer drawing, TSTU,

Головин Юрий Михайлович – доцент,
к.х.н., доцент, каф. Физика, ТГТУ, Тамбов

Яновская Элина Юрьевна – доцент, к.м.н.,
каф. педиатрии, ГБОУ ВПО РНИМУ, Тамбов

Лазарев Дмитрий Сергеевич – студент,
ТГТУ, Тамбов

Попов Вадим Юрьевич – аспирант, ТГТУ,
Тамбов

Шестаков Константин Владимирович –
аспирант, ТГТУ, Тамбов

Tambov, E-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Golovin Yuri M. – Associate Professor, Ph.D. in
Chemistry, chair Physics, TSTU, Tambov

Yanovsky Hellene Yu. – associate Professor,
Geoinformation systems and technologies, Tambov

Lazarev Dmitry S. – student, TSTU, Tambov

Popov Vadim Yu. – Post graduate student,
TSTU, Tambov

Shestakov Konstantin V. – Post graduate
student, TSTU, Tambov