

УДК 66.081.63  
DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-2-661-664

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУНКЦИИ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МЕМБРАНЫ МГА-95

© В.М. Поликарпов, С.И. Лазарев, Ю.М. Головин,  
В.Н. Холодильни, О.А. Абоносимов, Д.С. Лазарев

Приведена методика исследования структурных характеристик ацетатцеллюлозной мембраны с помощью функции радиального распределения. Выполнен непосредственный расчет функции радиального распределения по формуле с точностью не менее 5 %. Получены данные для графических зависимостей по функции радиального распределения для образцов мембран МГА-95 воздушно-сухого и водонасыщенного состояния. Проведен анализ зависимостей функции радиального распределения с позиции изменения расстояния между соседними атомами, что, безусловно, влияет на размер диаметра пор, селективные и проницаемые свойства полимерных мембран.

*Ключевые слова:* методика; мембрана; функция радиального распределения.

### ВВЕДЕНИЕ

К основным и прямым методам исследования структуры полимерных материалов относится метод рентгеноструктурного анализа. Если для оценки кристаллических структур полимерных систем метод структурного анализа применяется давно, то применение метода радиального распределения, характеризующего аморфные (некристаллические) фазы, а также фазовые составляющие переходных веществ, вызывает большие затруднения и не всегда возможно. Это вызвано тем, что, несмотря на распространенное множество гипотез, объясняющих строение неупорядоченных объектов [1–2] и достаточно удовлетворительно описывающих те или иные конкретные системы, создать многофункциональную модель практически невозможно. Хотя проблема, характеризующей структуру неупорядоченных и малоупорядоченных состояний, посвящено большое число исследований [3–4], но определенные успехи в этом направлении достигнуты лишь в работах, посвященных изучению соединений с молекулами относительно простого строения.

Одним из видов метода рентгеноструктурного анализа, качественно характеризующего анализ неупорядоченных систем, является способ построения и анализ функции радиального распределения (ФРР). Данный подход является по существу единственным в настоящее время и развивающимся методом изучения структуры аморфных фаз полимерных систем и жидких растворов [5].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе для анализа структуры некристаллических фазовых компонентов полимерной полупроницаемой мембраны применялась методика построения функции радиального распределения в современной компьютерной версии. В качестве объекта

исследования служила полупроницаемая ацетатцеллюлозная мембрана МГА-95 воздушно-сухого и водонасыщенного состояний [6]. Методика исследования структурных фаз ацетатцеллюлозной полупроницаемой мембраны МГА-95 с помощью функции радиального распределения состояла из следующих этапов:

- 1) получение дифрактограммы ацетатцеллюлозной мембраны для воздушно-сухого и водонасыщенного состояния;
- 2) получение характеристики и выполнение возможных некоторых поправок для нахождения истинной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей;
- 3) выполнение нормирования экспериментальной кривой интенсивности рассеивания методами вайнштейна и гинье;
- 4) проведение непосредственного расчета функции радиального распределения по формуле:

$$4\pi R\rho(R) = 4\pi R\rho_0(R) + \frac{2R}{\pi} \int_0^{\infty} si(s) \sin(sr) ds ,$$

где  $\rho_0$  – средняя атомная плотность;  $i(s)$  – интенсивность когерентного рассеяния на один атом.

Полученный конечный результат в большой степени зависит от качества дифрактограммной кривой и от правильно проведенного её нормирования. Выполнение этих этапов являются сложными на практике и требуют от исследователя повышенного внимания. В частности, типичным результатом некорректного применения данных операций является образование ложных максимумов, что естественно вносит существенные сложности в процесс идентификации структуры полупроницаемой мембраны. Анализ и сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными выполняли для получения наиболее достоверных результатов. Для проведения расчетов применяли специально созданную программу типа ORIGIN, которая

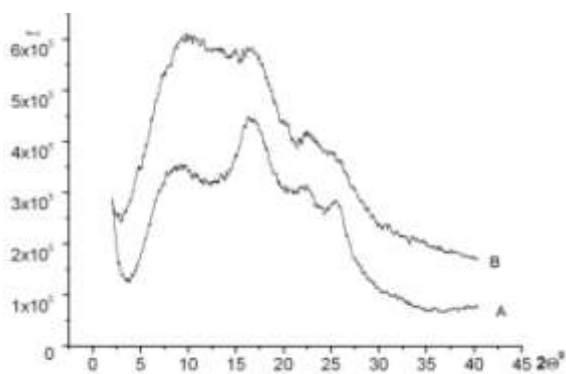
учитывала все необходимые рентгеновские поправки и была построена с учетом специфики определения данных методом функции радиального распределения. Методы компьютерного расчета функции радиального распределения предварительно проверялись на модельных мембранах. Полученные данные выводили в виде графика.

Рентгенодифрактометрические измерения осуществляли в области больших углов  $2\theta$  от  $2^\circ$ – $40^\circ$  на дифрактометре Дрон-3 с автоматической записью на ПК в геометрии на отражение. Использовалось излучение  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54\text{\AA}$ ). Монохроматизация обеспечивалась Ni-фильтром.

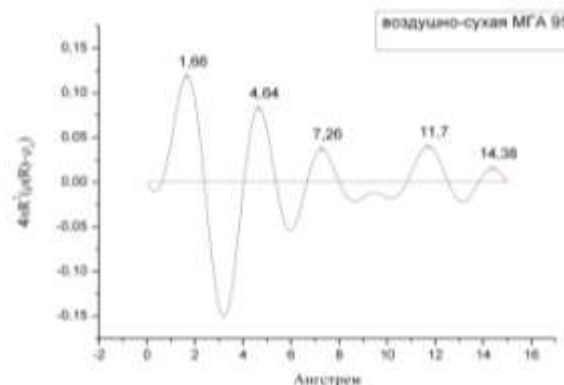
### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ИХ АНАЛИЗ

Полученные экспериментальные данные для их дальнейшей обработки функцией радиального распределения представлены в виде дифрактограмм на рис. 1 и содержат размытые малоинтенсивные пики с максимумами при углах  $2\theta$ , примерно равным  $8,4^\circ$ ,  $16,5^\circ$ ,  $22,5^\circ$ ,  $25,5^\circ$ , при этом легко заметить, что происходит перераспределение интенсивности и увеличение диффузной составляющей рассеяния в образце мембраны, насыщенной водой (рис. 1B). Однако положение максимумов рентгеновского рассеяния при углах  $16,5^\circ$ ,  $22,5^\circ$ ,  $25,5^\circ$  для образцов мембраны в различных состояниях почти не меняется. В то же время максимум при угле  $8,4^\circ$  не только сильно расширяется, но и наблюдается его смещение в область больших углов  $9,6^\circ$  у образца мембраны, насыщенной водой.

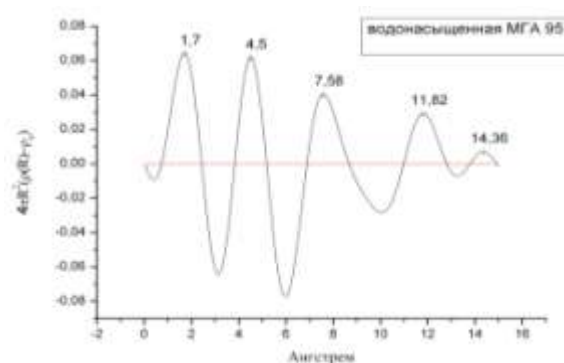
Результаты проведенного расчета по функции радиального распределения приведены в виде графических зависимостей на рис. 2 и 3. Их теоретический расчет для воздушно-сухого и водонасыщенного образцов говорит о наиболее вероятном изменении расстояния между соседними атомами в ацетатцеллюлозной мембране. Как видно из рис. 2, расчетные данные отмечают наличие межатомных расстояний от 1,66 до 14,38 в ацетатцеллюлозной мембране. В противовес приведенным данным для водонасыщенного образца мембраны, приведенным на рис. 3, межатомные расстояния в ацетатцеллюлозной мембране изменяются в диапазоне углов от 1,7 до 14,36. Сравнительный анализ показывает, что с водонасыщением мембраны происходят изменения в сторону увеличения наиболее вероятных расстояний, это отражается на дифракционных



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы от образцов полимерной мембраны МГА-95, полученных в геометрии на отражение. (А-воздушно-сухой образец; В-водонасыщенный образец)



**Рис. 2.** График функции радиального распределения для мембраны МГА-95 в воздушно-сухом состоянии



**Рис. 3.** График функции радиального распределения для мембраны МГА-95 в водонасыщенном состоянии

картинах исследуемых полимеров и на изменениях в решетке мембраны в сторону увеличения расстояний в полимерной матрице. Кроме того, как видно из сопоставления рис. 2 и 3, у водонасыщенного образца размер площади пиков больше, и с протеканием процесса водопоглощения увеличивается толщина исследуемой мембраны. Из литературных данных известно, что у водонасыщенной обратноосмотической мембраны по сравнению с воздушно-сухой толщина на 10–15 % выше [7–8], что косвенно подтверждают наши данные об увеличении межатомного расстояния в водонасыщенном образце на 10–15 %. Данные, приведенные на рис. 2 и 3, свидетельствуют об изменениях размера пор мембран с переходом её в рабочее (водонасыщенное) состояние. Как известно, в рабочем состоянии изменяется структура аморфной части ацетатцеллюлозной мембраны, что влечет за собой изменение ее пор (капилляров), которое влияет в итоге на качество и производительность обратноосмотического разделения промышленных растворов и стоков. Параметры по межатомному расстоянию, полученные с помощью функции радиального распределения как для воздушно-сухого, так и водонасыщенного состояния, можно сопоставить с данными рентгеновской дифрактограммы, при этом пики у мембраны МГА-95 при водонасыщенном состоянии имеют более размытое состояние. Все это еще раз подтверждает выдвинутую гипотезу об увеличении расстояния между соседними атомами, происходящем в кристаллической решетке в сторону

изменения её селективных и проницаемых свойств. В завершении можно отметить и практическую сторону применения полученных результатов рентгеноструктурного анализа и данных функции радиального распределения, которые могут быть использованы при диагностике и серийном производстве ацетатцеллюлозных мембран.

Практическая эффективность данной методики была проверена и на ряде других полимерных систем [9–11], где также отмечена целесообразность применения метода рентгеноструктурного анализа с использованием данных функции радиального распределения как для теоретического, так и практического анализа.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Данные рентгеноструктурного анализа констатируют, что в процессе водонабухания наблюдается изменение структуры решетки мембраны за счет увеличения межзатомного расстояния, т. е., вероятно, происходит изменение и размера диаметра пор по всей структуре как активного слоя, так и подложки мембраны.

2. Из-за изменения межмолекулярного расстояния в кристаллической решетке, и, как следствие, размера пор в аморфной фазе полупроницаемой мембраны водонасыщенного образца, вероятно, будет изменяться и неравновесная сетка водородных связей между молекулами и их фрагментами. Сравнительный анализ данных функций радиального распределения показал, что их можно использовать при диагностике серийного производства ацетатцеллюлозных мембран и их аналогов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Антипов Е.М.* Сравнительное изучение структуры расплавов полиэтилена и его низкомолекулярных аналогов n-парафинов рентгеновскими методами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1976.
2. *Губанов А.И.* Квантово-электронная теория аморфных проводников. Москва; Ленинград: Изд-во АН СССР, 1963. 82 с.
3. *Скряшевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
4. *Лихачев В.А., Волков А.Е., Шудегов В.Е.* Континуальная теория дефектов. Л.: ЛГУ, 1986. 96 с.
5. *Поликарпов В.М.* Переход «порядок-беспорядок» в кремний-, германий- и борсодержащих полимерах и их органических аналогах: дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2003. 302 с.
6. Мембраны, фильтрующие элементы, мембранные технологии. Каталог. Владимир: ЗАО НТЦ «Владипор», 2007. 22 с.
7. *Мудлер М.* Введение в мембранную технологию: пер. с англ. / под ред. С.И. Япольского, В.П. Дубяга. М.: Мир, 1999. 513 с.
8. *Дыттерский Ю.И., Николаев П.И.* Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.
9. *Поликарпов В.М.* Внутримолекулярные расстояния при анализе дифракционного рассеяния аморфных систем // Тез. докл. науч. конф. преподавателей. Тамбов: ТГПИ, 1999. С. 58.
10. *Поликарпов В.М., Королев Ю.М., Антипов Е.М.* Расчет структуры некристаллических компонентов некоторых полимеров // Высокомолек. соед. М., 2002. Т. А 44. № 12. С. 2111–2116.
11. *Поликарпов В.М., Королев Ю.М., Антипов Е.М.* Современные рентгеновские методы определения структуры некристаллических веществ // Тез. докл. науч. конф. ИНХС РАН. М.: ИНХС РАН, 2003. С. 145.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке государственного задания на 2014–2016 гг.

Поступила в редакцию 26 марта 2016 г.

UDC 66.081.63

DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-2-661-664

### USE OF RADIAL DISTRIBUTION FUNCTION IN RESEARCH OF STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CELLULOSE ACETATE MEMBRANE MGA-95

© V.M. Polikarpov, S.I. Lazarev, Y.M. Golovin,  
V.N. Kholodilin, O.A. Abonosimov, D.S. Lazarev

Methods of research of structural characteristics of cellulose acetate membrane with the help of function of radial distribution is given. Direct estimation of radial distribution calculation on the formula with accuracy not less than 5 % is made. The data for characteristic curves of radial distribution for membrane MGA-95 specimens airdry and aqic state are received. The analysis of dependencies of radial distribution from the position of distance change in neighboring atoms that influences the size of pore diameter, selective and passable features of polymeric membranes.

*Key words:* methods; membrane; radial distribution function.

#### REFERENCES

1. *Antipov E.M. Sravnitel'noe izuchenie struktury rasplavov polietilena i ego nizkomolekulyarnykh analogov n-parafinov rentgenovskimi metodami.* Avtoreferat dissertatsii ... kandidata khimicheskikh nauk. Moscow, Karpov Institute of Physical Chemistry Publ., 1976.
2. *Gubanov A.I. Kvantovo-elektronnaya teoriya amorfnykh provodnikov.* Moscow, Leningrad, Academy of Sciences of the USSR Publ., 1963. 82 p.

3. Skryshevskiy A.F. *Strukturnyy analiz zhidkostey i amorfnykh tel*. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1980. 328 p.
4. Likhachev V.A., Volkov A.E., Shudegov V.E. *Kontinual'naya teoriya defektov*. Leningrad, Pushkin Leningrad State University Publ., 1986. 96 p.
5. Polikarpov V.M. *Perekhod «poryadok-besporядok» v kremniy-, germaniy- i borsoderzhashchikh polimerakh i ikh orga-nicheskikh analogakh*. Dissertatsiya ... doktora khimicheskikh nauk. Moscow, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS Publ., 2003. 302 p.
6. *Membrany, fil'truyushchie elementy, membrannye tekhnologii. Katalog*. Vladimir: CJSC Research and Development Center «Vladipor», 2007. 22 p.
7. Mudler M. *Vvedenie v membrannuyu tekhnologiyu*. Moscow, Mir Publ., 1999. 513 p.
8. Dytnerkiy Yu.I., Nikolaev P.I. *Baromembrannye protsessy. Teoriya i raschet*. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 272 p.
9. Polikarpov V.M. Vnutrimolekulyarnye rasstoynaniya pri analize difraktsionnogo rasseyaniya amorfnykh sistem. *Tezisy dokladov nauchnoy konferentsii prepodavateley*. Tambov, 1999. p. 58.
10. Polikarpov V.M., Korolev Yu.M., Antipov E.M. Raschet struktury nekristallicheskikh komponentov nekotorykh polimerov. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, Moscow, 2002, vol. A 44, no. 12, pp. 2111-2116.
11. Polikarpov V.M., Korolev Yu.M., Antipov E.M. Sovremennye rentgenovskie metody opredeleniya struktury nekristallicheskikh veshchestv. *Tezisy dokladov nauchnoy konferentsii Instituta neftekhimicheskogo sinteza im. A.V. Topchieva RAN*. Moscow, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS Publ., 2003. p. 145.

GRATITUDE: The work is fulfilled under support of state assign for 2014–2016.

Received 26 March 2016

Поликарпов Валерий Михайлович, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор химических наук, профессор кафедры физики, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru  
Polikarpov Valeriy Mikhaylovich, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, Doctor of Chemistry, Professor of Physics Department, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Лазарев Сергей Иванович, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой прикладной геометрии и компьютерной графики, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru  
Lazarev Sergey Ivanovich, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, Doctor of Technics, Professor, Head of Applied Geometry and Computer Graphics Department, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Головин Юрий Михайлович, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация, кандидат химических наук, доцент кафедры физики, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru  
Golovin Yuriy Mikhaylovich, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, Candidate of Chemistry, Associate Professor of Physics Department, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Холодilin Валерий Николаевич, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация, кандидат химических наук, доцент кафедры физики, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru  
Kholodilin Valeriy Nikolaevich, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, Candidate of Chemistry, Associate Professor of Physics Department, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Абоносимов Олег Аркадьевич, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация, кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru  
Abonosimov Oleg Arkadevich, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, Candidate of Technics, Associate Professor of Applied Geometry and Computer Graphics Department, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Лазарев Дмитрий Сергеевич, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация, студент, кафедра прикладной геометрии и компьютерной графики, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru  
Lazarev Dmitriy Sergeevich, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, Student, Applied Geometry and Computer Graphics Department, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru