

**ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕЖФАЗНЫХ
И ДРЕНАЖНЫХ СЛОЯХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН**

© 2019 г. С. И. Лазарев^{a,*}, Ю. М. Головин^a, А. А. Левин^{a,**}

^a Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

* e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

** e-mail: levin.alexander.94@mail.ru

Поступила в редакцию 24.01.2018 г.

После доработки 22.10.2018 г.

Принята к публикации 10.12.2018 г.

Рентгеноспектральным методом и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы воздушно-сухие и водонасыщенные образцы композиционных мембран УАМ-50, УАМ-100. Проведен полнопрофильный анализ дифрактограмм и построены функции радиального распределения (ФРР) атомов в дренажном слое. Показано, что данные ФРР, в целом, иллюстрируют связь с геометрией структуры воздушно-сухих и водонасыщенных образцов. Сделан вывод, что проявление дополнительного пика с радиусами $r_3 = 6.18 \text{ \AA}$ и $r_3 = 6.44 \text{ \AA}$ с небольшими координационными числами в водонасыщенных образцах свидетельствует о наличии атомов молекул воды в межплоскостном $d(hk\ell)$ пространстве. Установлено, что вода снижает рентгеновскую степень кристалличности на 26% в образце УАМ-50 и на 36% в УАМ-100. Согласно данным ДСК, на границе раздела фаз возникает межфазный слой; в водонасыщенных образцах на кривых ДСК в интервале температур от 125 до 226°C проявляется экзотермический эффект с $\Delta H = 20.7 \text{ кДж/кг}$ для УАМ-50 и для УАМ-100 с $\Delta H = 27.95 \text{ кДж/кг}$, что свидетельствует о гидратации полярных групп ацетата целлюлозы и полиамида в межфазном слое композитных пленок.

Ключевые слова: вода, мембрана, межфазный слой, кристалличность, водородные связи, энтальпия плавления

DOI: 10.1134/S0044453719060177

Эффективность мембранных процессов зависит от селективности, проницаемости, морфологии поверхности и структурных превращений в композиционных мембранах [1, 2]. В работе [3] методами сканирующей электронной микроскопии, атомной силовой микроскопии авторы исследовали пористую структуру, морфологию композиционных мембран и их термическую стабильность, которые оказывают влияние на коэффициент задержания и удельный выходной поток растворителя. Экспериментальные исследования удельного выходного потока с использованием плоских мембран, в поверхность которых включены SiO_2 , TiO_2 и CeO_2 , выполнены в [4]. Было отмечено, что существенное влияние на удельный выходной поток оказывает морфология поверхности мембраны. Авторы [5] исследовали разработанную ультрафильтрационную полисульфоновую мембрану методом инверсии фаз, при этом морфология поверхности охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) и атомно-силовой микроскопии

(AFM). Для повышения удельного выходного потока и улучшения свойств от налипания веществ (снижения осадкообразования) на поверхность мембран авторы [6] использовали прививки молекул посредством реакции этерификации между гидроксильными группами на поверхности мембран. Результаты [7] показывают, что композиционные мембраны имеют разделяющий полиамидный слой, состоящий из неоднородной запутанной полимерной сетки, пронизанной извилистыми трансмембранными “туннелями” и нанопорами, заполненными водой. В [8] методом атомно-силовой микроскопии изучены структура и проницаемые свойства поверхности исходных ультрафильтрационных мембран из полисульфона (ПС-100), полиакрилонитрила (ПАН-100) и модифицированных нанесением тонких пленок поливинилпиридина методом Ленгмюра–Блуджетта. Установлено, что нанесение тонких пленок на мембрану ПС-100 приводит к уменьшению удельного выходного потока по воде в 2 раза,

Таблица 1. Характеристики ацетат целлюлозных композиционных ультрафильтрационных мембран

Марка мембраны	УАМ-50	УАМ-100
Коэффициент задержания, %	98.5	95
Трансмембранное давление, МПа	0.15	0.15
Минимальный удельный выходной поток по воде, мл/(см ² мин)	0.002	0.01
Средний размер пор, мкм	0.005	0.01

но при этом наблюдается существенное увеличение коэффициента задерживания.

Во всех проанализированных работах [1–8] отмечается, что рабочее состояние мембран – водонасыщенное, и вода выступает как модификатор в процессе мембранного разделения растворов. Поэтому основная цель данной работы – исследование рентгеноспектральным методом и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) влияния воды на структуру макромолекул в межфазных и дренажных слоях композиционных мембран при их набухании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили композиционные ацетат-целлюлозные мембраны [9], характеристики которых представлены в табл. 1. Рентгеноспектральные измерения выполняли на дифрактометре ДРОН-3 в автоматическом режиме, поддерживаемом программным пакетом Lgraf-2 и Difwin с записью на ПК в области больших углов 2θ от 5° до 55° в геометрии на отражение со стороны активного слоя и подложки. Использо-

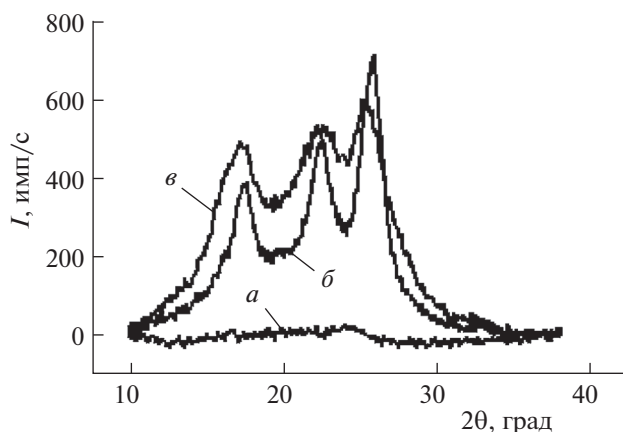


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы воздушных образцов ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100: а – активный слой мембран УАМ-50 и УАМ-100; б – подложка УАМ-50; в – подложка УАМ-100.

вали излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1542$ нм). Монохроматизацию обеспечивали Ni-фильтром.

Теплофизические характеристики образцов мембран исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-2 со скоростью нагрева 10 К/мин и интервале температур от 50 до 300°C при массе образцов от 3.5 до 5.5 мг.

Поверхности мембран воздушно-сухих образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе SUPRA 60VP фирмы Carl Zeiss. Степень кристалличности (α , %) рассчитывали по формуле [10]:

$$\alpha = (I_0 - I_a)/I_0, \quad (1)$$

где I_0 – суммарная интегральная интенсивность рассеяния от кристаллических и аморфной фаз, I_a – интегральная интенсивность рассеяния аморфной фазы. Расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) выполняли по соотношению Селякова–Шеррера [11]:

$$L_{\text{окр}} = k\lambda/(\beta \cos(2\theta/2)), \quad (2)$$

где β – полуширина пика, рад; $\lambda = 0.1542$ нм – длина волны рентгеновского излучения, $k = 0.94$ – безразмерный коэффициент (постоянная Шеррера); 2θ – угол дифракции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Копии спектрограмм рентгеновского рассеяния от поверхностей активного и дренажного слоев воздушно-сухих образцов композиционных мембран представлены на рис. 1. Рентгенограмма от поверхности активного слоя (рис. 2) имеет слабый по интенсивности диффузный пик при $2\theta = 24.2^\circ$, что указывает на аморфность пленки ацетата целлюлозы. По данным растровой электронной микроскопии, толщина активного слоя мембраны УАМ-50 составила 25 – 27 нм (рис. 3, а), а УАМ-100 – 15 – 17 нм (рис. 4, а). Морфология активного слоя (ацетат целлюлозы) и подложки (полиамида ПА-6.6) представлены на рис. 4, 5, для мембраны УАМ-100 подложка выполнена валяльным (рис. 4, в), а для мембраны УАМ-50 – тканевым способами, (рис. 5, в).

Рентгеновские спектры, приведенные на рис. 2 и 3, получены от поверхностей подложки воздушно-сухих и водонасыщенных образцов. Сравнительный анализ рентгенограмм позволяет, прежде всего, отметить совпадение углов дифракции, но существенное перераспределение интенсивности рефлексов водонасыщенных по отношению к воздушно-сухим образцам в интервале углов рассеяния 2θ от 7° до 35° и проявление диффузного гало в районе $2\theta = 35^\circ$ – 55° для водонасыщенных образцов. Наблюдаемые на рис. 2 и 3 дифракционные рефлексы в углах $2\theta = 17.50^\circ$, 22.30° , 25.60° для обоих образцов мем-

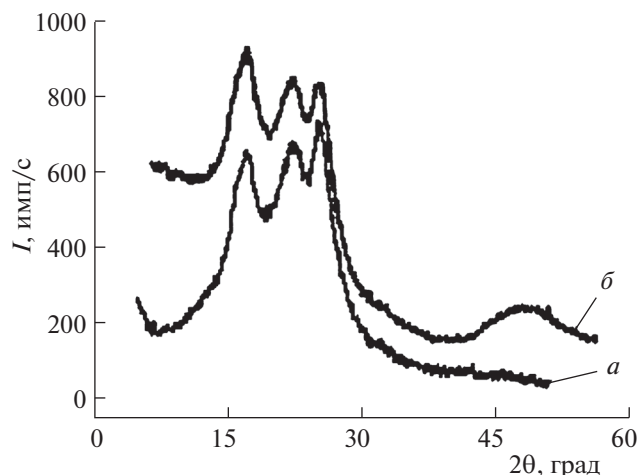


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов ультрафильтрационных мембран УАМ-50: *a* – воздушно-сухой; *б* – водонасыщенный.

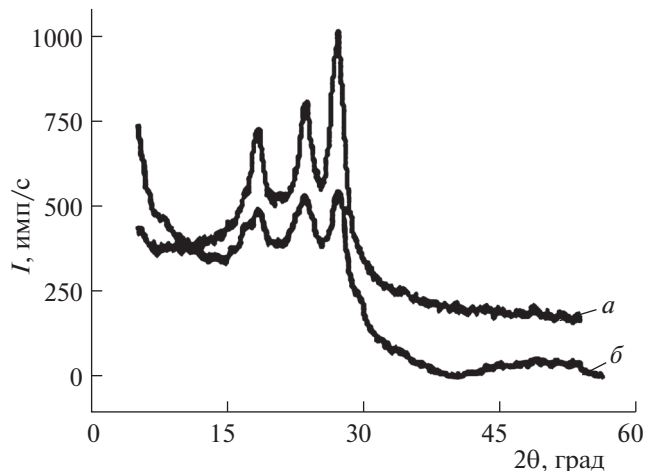


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов ультрафильтрационных мембран УАМ-100: *a* – воздушно-сухой; *б* – водонасыщенный.

бран соотносятся с кристаллическими рефлексами подложек, сформированных из полиамидных волокон (нейлон). Температура плавления кристаллитов, зарегистрированная нами на ДСК от образцов УАМ-50 и УАМ-100, составляла 255–260°C, что соответствует плавлению алифатического полиамида (ПА-6.6) [12].

При интерпретации рентгенограмм (рис. 2, 3) был проведен полнопрофильный анализ с помощью пакета программ Origin 7.5. Кривые интенсивности рентгеновских спектров мембран (УАМ-50 и УАМ-100), исправленные на фоновое рассеяние и приведенные к нулевой базовой линии, были смоделированы четырьмя функциями Гаусса в интервале углов $2\theta = 7^\circ\text{--}35^\circ$ при факторе недоверности $R = 2\%$. Результаты выделения кристаллических и аморфных фаз представлены на рис. 6 и 7, а микроструктурные параметры образцов сведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, анализ брегговских периодов $d(hkl)$ образцов пленок показывает, что вода незначительно, в пределах 1%, деформирует кристаллическую решетку. Однако основное влияние воды проявляется в изменениях интенсивностей рефлексов рентгеновского рассеяния. Известно [12], что в структуре полиамида (ПА-6.6) макромолекулы находятся полностью в вытянутой плоской зигзагообразной конформации и соединены между собой водородными связями с атомом кислорода (СО) и водородом (NH) групп (рис. 8). При этом они расположены в одной кристаллографической плоскости с атомом водорода амидной группы другой макромолекулы полиамида. Это жесткое образование формируется в кристаллографической ячейке по направлению оси a в виде плоских лент, а главная ось макромолекулы направлена вдоль оси c (c -текстура). Ленты укладываются в

кристаллографической плоскости $(0k0)$, удерживаемые ван-дер-ваальсовыми силами. Поэтому вода, проникая в межкристаллографические $(hk0)$ области кристаллитов, ослабляет межмолекулярные связи, увеличивая сегментальную подвижность макромолекул, что приводит к изменению атомной плотности в кристаллографических плоскостях. Нормировка интегральных интенсивностей пиков на общую интенсивность рентгеновского рассеяния в интервале углов $2\theta = 7^\circ\text{--}35^\circ$ показывает (табл. 2), что плотность рассеивающих атомов в структуре водонасыщенного образца УАМ-50 в кристаллографических плоскостях (010) и (110) для $2\theta = 25.60^\circ$, в (100) для $2\theta = 22.30^\circ$ и в (002) для $2\theta = 17.50^\circ$ увеличивается на 35–41%.

В структуре водонасыщенного образца мембраны УАМ-100 увеличение плотности атомов наблюдается лишь в кристаллографической плоскости (002) для $2\theta = 17.35^\circ$ на 60%, а в плоскости (100) для $2\theta = 22.66^\circ$ уменьшается на 10% и на 43% – в плоскостях (010) , (110) для $2\theta = 25.94^\circ$. Следовательно, структурирование макромолекул полиамида в водонасыщенном образце мембраны УАМ-100 происходит в направлении оси c .

Таким образом, с позиции структурной организации полиамида (ПА-6.6) сорбируемая вода, разрушая межмолекулярные водородные связи, изменяет конформацию макромолекул полиамида в кристаллографических плоскостях, в результате дефекты выталкиваются в межкристаллитную аморфную фазу, и, как следствие, изменяется размер $(L_{\text{окр}})$. Размеры $(L_{\text{окр}})$ (табл. 2) для водонасыщенного образца УАМ-50 в среднем уменьшаются на 10% во всех направлениях кристаллической ячейки. Напротив, в образце УАМ-100 размеры $(L_{\text{окр}})$ уменьшаются на 54% в перпен-

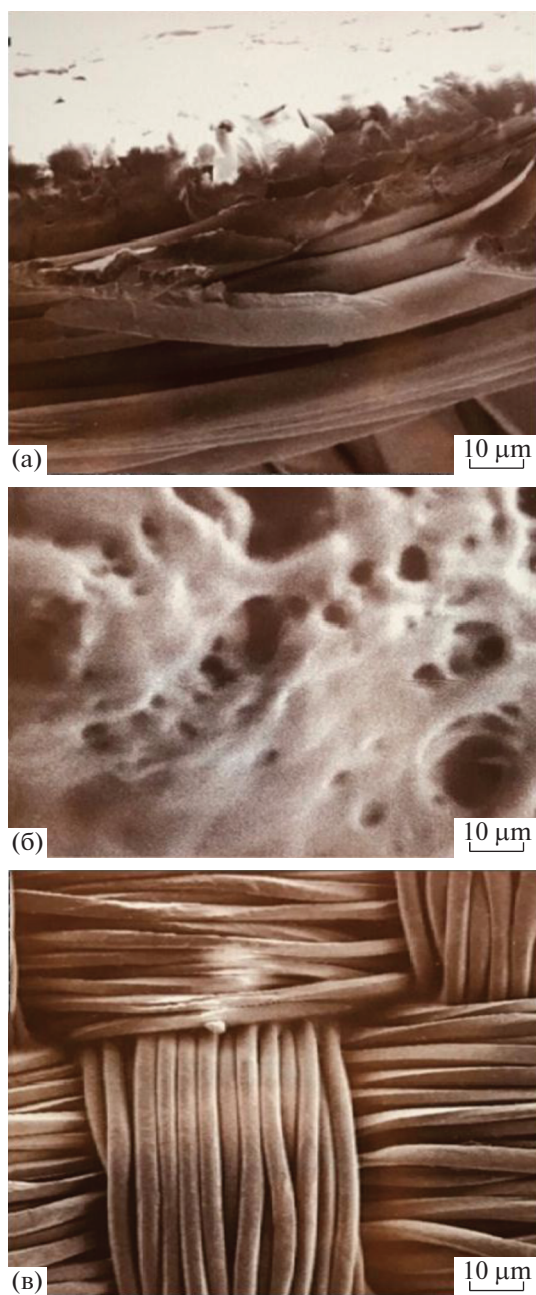


Рис. 4. Электронные снимки мембраны УАМ-50: *a* – срез активного слоя и подложки; *б* – активного слоя; *в* – подложки.

дикулярном направлении кристаллографических плоскостей (002) и незначительно – в направлении (010), (110). Подобный факт анизотропного изменения кристаллитов может быть объяснен лишь различными способами формирования (подложки) дренажного слоя пленки из полиамидных нитей.

Дальнейший анализ связан со структурной перестройкой аморфных фаз, максимумы которых на рентгенограммах (рис. 6 и 7) соответствуют га-

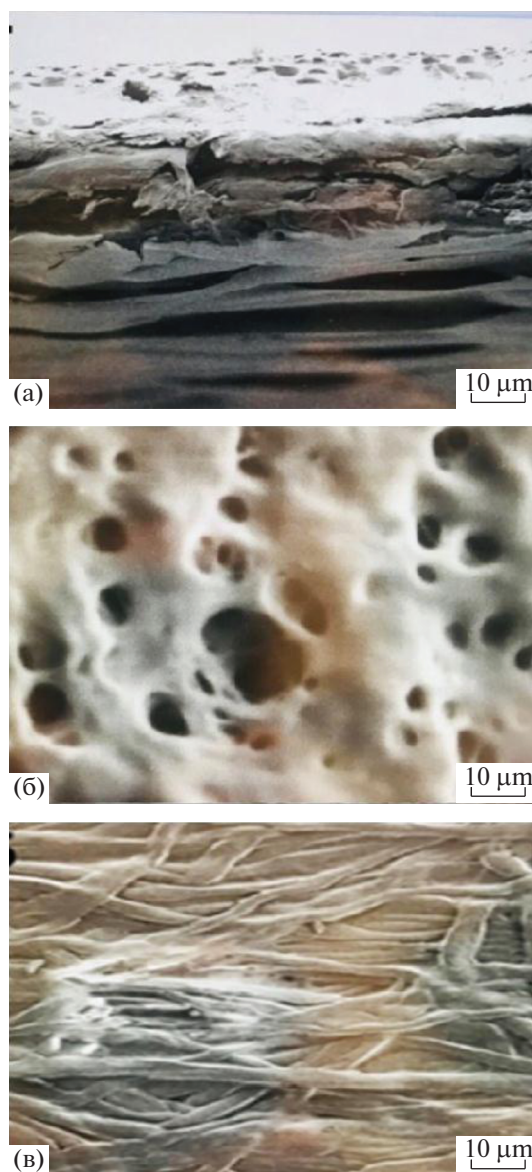


Рис. 5. Электронные снимки мембраны УАМ-100: *a* – срез активного слоя и подложки; *б* – активного слоя; *в* – подложки.

ло-рефлексам при углах дифракции $2\theta = 21.37^\circ$ и 46.5° для мембраны УАМ-50, а для мембраны УАМ-100 при $2\theta = 21.6^\circ$ и 45.3° . Заметим, что один из них расположен в области рефлексов межмолекулярной, а другой соответственно в области внутримолекулярной упорядоченности. Видно, что сорбированная пленками вода смещает угловое положение аморфного гало для образца УАМ-50 к низким значениям $2\theta = 20.42^\circ$ по отношению к исходному образцу $2\theta = 21.37^\circ$, а для образца УАМ-100 к высокому значению $2\theta = 23.56^\circ$, в исходном образце $2\theta = 21.6^\circ$. Это указывает на перестройку цепей макромолекул надмолекулярной упаковки аморфной фазы. Следуя

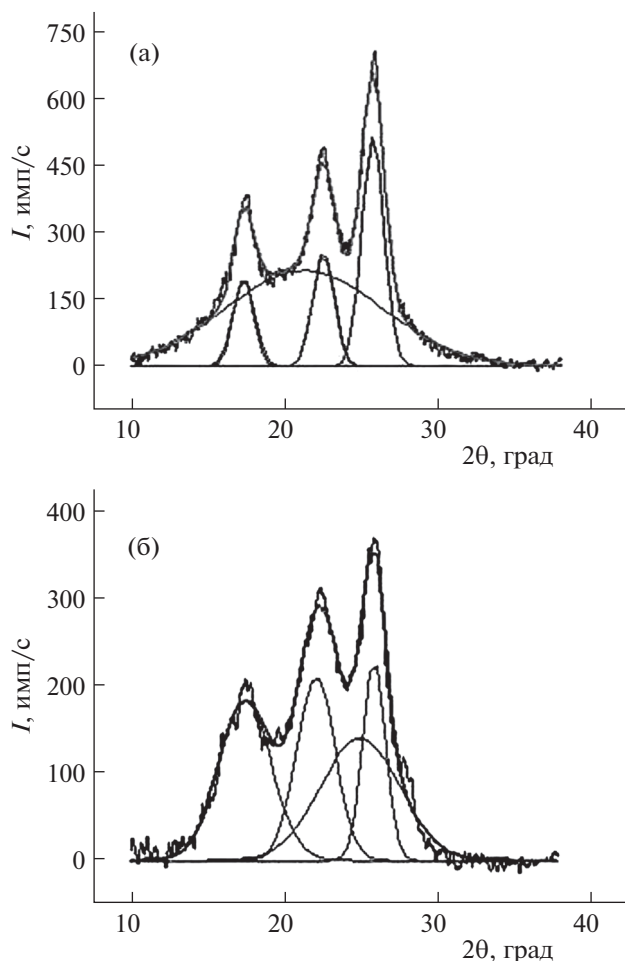


Рис. 6. Рентгеновские спектры мембраны УАМ-50, смоделированные четырьмя функциями Гаусса: *a* – воздушно-сухой; *b* – водонасыщенной.

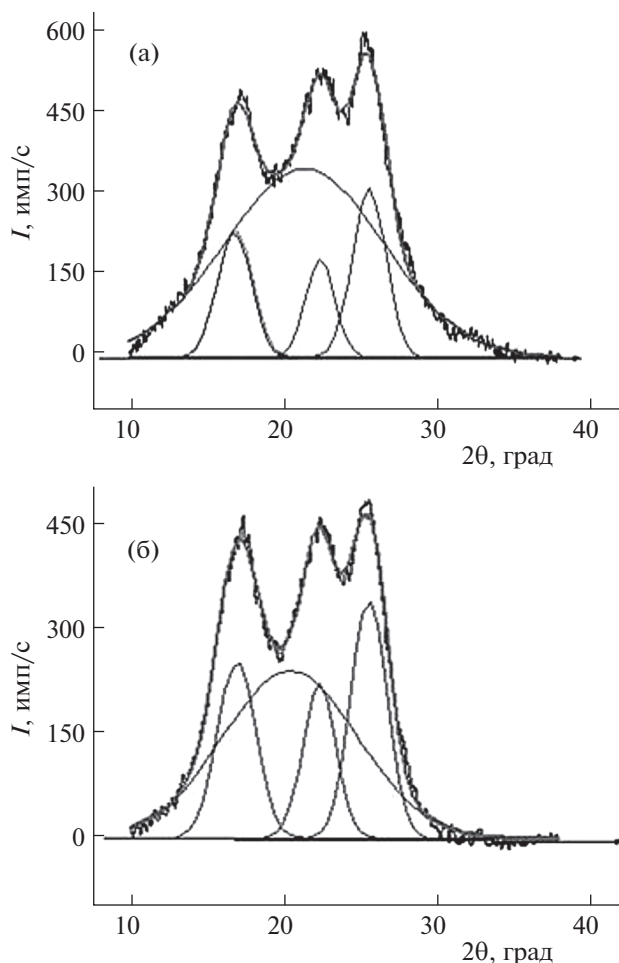


Рис. 7. Рентгеновские спектры мембраны УАМ-100, смоделированные четырьмя функциями Гаусса: *a* – воздушно-сухой; *b* – водонасыщенной.

формальному признаку, можно утверждать, что вода влияет на межмолекулярную организацию макромолекул полиамида, увеличивает плотность упаковки в аморфной фазе образцов УАМ-100 и, напротив, разрыхляет ее для образцов УАМ-50. Диффузные рефлексы в районе углов дифракции $2\theta = 35^\circ\text{--}50^\circ$ для водонасыщенных образцов с брегговским периодом $d = 0.21$ нм, близким к длинам связей в макромолекулах полиамида, свидетельствуют об образовании внутримолекулярной аморфной фазы.

Таким образом, микроструктурная перестройка в композиционных мембранах УАМ-50, УАМ-100 при набухании образцов в течение 24 ч происходит на межмолекулярном и внутримолекулярном уровнях в аморфных областях подложки (в ламелях) и на надмолекулярном уровне кристаллической фазы. С учетом двух типов аморфных фаз кристалличность в водонасыщенных образцах уменьшается для УАМ-50 с 34 до 25%, а для УАМ-100 – с 47 до 30%.

Подтверждениями перестройки макромолекул поликристаллического ПА-6.6 служат результаты анализа, полученные из сравнения функций радиального распределения (ФРР) и приведенные на рис. 9 и 10 [13, 14]. Если в исходных образцах наблюдаются три положительных пика ФРР,

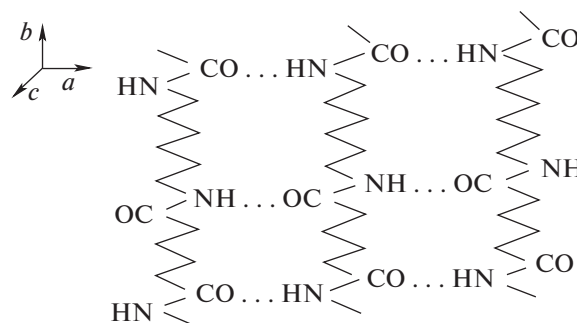


Рис. 8. Конфигурация полиамидной цепи полиамида ПА-6.6.

Таблица 2. Микроскопические параметры воздушно-сухих и водонасыщенных образцов мембран УАМ-50 и УАМ-100 ($2\theta_3$ и $2\theta_p$ – экспериментальные и рассчитанные значения углов, d_3 и d_p – соответствующие значения брегговского периода)

Параметры	Воздушно-сухой образец				Водонасыщенный образец			
	$2\theta_1$	$2\theta_2$	$2\theta_3$	$2\theta_4$	$2\theta_1$	$2\theta_2$	$2\theta_3$	$2\theta_4$
УАМ-50								
$2\theta_3$, град	17.23	22.24	25.41		17.64	22.6	25.91	
d_3 , Å	5.72	4.44	3.9		5.68	4.41	3.86	
$2\theta_p$, град	16.83	22.41	25.61	21.37	16.92	22.34	25.59	2.42
d_p , Å	5.85	4.41	3.86	4.62	5.82	4.42	3.86	4.83
I (приведенное)	0.1	0.07	0.13	0.7	0.16	0.12	0.2	0.52
$L_{\text{окр}}$, Å	41.0	48.2	41.7	8.7	35.1	41.7	38.6	10.1
УАМ-100								
$2\theta_3$, град	17.35	22.6	25.91		17.53	22.44	25.94	
d_3 , Å	5.59	4.37	3.82		5.62	4.39	3.81	
$2\theta_p$, град	17.34	22.53	25.77	21.6	17.1	22.18	25.97	23.56
d_p , Å	5.68	4.38	3.85	4.56	5.76	4.45	3.81	4.19
I (приведенное)	0.08	0.1	0.21	0.61	0.2	0.09	0.12	0.59
$L_{\text{окр}}$, Å	67.0	70.1	62.3	9.3	30.8	53.2	59.3	14.0

то в водонасыщенных образцах проявляется дополнительный максимум с радиусами, указанными на рис. 9 и 10 и в табл. 3. Первый пик ФРП определяет среднее расстояние между ближайшими соседями и обусловлен атомами, принадлежащими первой координационной сфере. Площадь под этим пиком дает число ближайших соседей, называемое координационным числом. Из данных табл. 3, рис. 9 и 10 видно, что радиус первой координационной сферы увеличивается на 11% с увеличением площади на 43% для УАМ-50, а для УАМ-100 – соответственно на 13 и 35%.

Данный факт можно объяснить внедрением атомов воды при образовании водородных связей с активными амидными группами молекул полиамида. Радиусы вторых и четвертых координационных сфер практически совпадают с брегговским параметром d (100) и периодом кристаллической решетки в направлении оси a для обоих образцов лишь с уменьшением площади на 26 и 40% для УАМ-50 и УАМ-100 соответственно. Уменьшение координационного числа происходит, очевидно, вследствие разупорядоченности и уменьшения размеров кристаллитов. Проявление

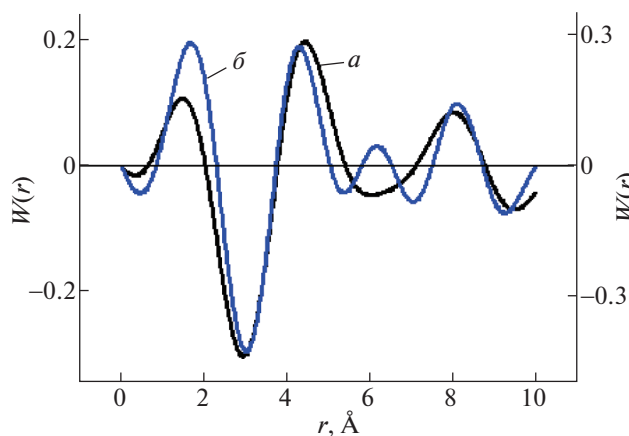


Рис. 9. Результаты анализа и сравнения, полученные из функции радиального распределения для мембраны УАМ-50: a – воздушно-сухой; b – водонасыщенной.

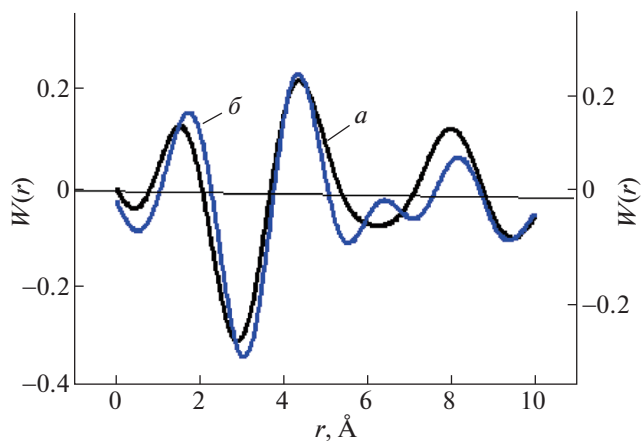


Рис. 10. Результаты анализа и сравнения, полученные из функции радиального распределения для мембраны УАМ-100: a – воздушно-сухой; b – водонасыщенной.

Таблица 3. Радиусы пиков, рассчитанные по данным функции радиального распределения (I – воздушно-сухой, II – водонасыщенный образцы, в скобках указана приведенная площадь S)

Тип пленки	$r_1, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	$r_3, \text{Å}$	$r_4, \text{Å}$
УАМ-50 (I)	1.5 (0.24)	4.44 (0.52)		8.04 (0.23)
УАМ-50 (II)	1.68 (0.42)	4.3 (0.37)	6.18 (0.03)	8.12 (0.17)
УАМ-100 (I)	1.52 (0.22)	4.38 (0.5)		8.02 (0.27)
УАМ-100 (II)	1.74 (0.34)	4.36 (0.5)	6.44 (0.0002)	8.2 (0.16)

дополнительного пика с радиусами $r_3 = 6.18 \text{ Å}$ и $r_3 = 6.44 \text{ Å}$ и небольшими координационными числами может быть обусловлено присутствием атомов молекул воды, связанных водородными связями с макромолекулами полиамида.

На рис. 11 и 12 приведены кривые ДСК для образцов УАМ-50, УАМ-100 в воздушно-сухом и водонасыщенном состояниях. Кривые ДСК воздушно-сухих и водонасыщенных образцов существенно отличаются друг от друга. Прежде всего, при нагревании на кривых ДСК воздушно-сухих образцов мембран УАМ-50 и УАМ-100 четко фиксируется расстеклование при температуре $T_c = 61^\circ\text{C}$. Выше температуры стеклования теплоемкость образцов увеличивается. Если воспользоваться графиком линейного повышения удельной теплоемкости (c_p) и провести линию от точки A до C , то данная линия пересекает кривые ДСК в точке B , деля экспериментальную кривую на два участка. В частности, для образца УАМ-50 кривые ДСК делятся на интервал температур AB ($\Delta T = 125\text{--}197^\circ\text{C}$ с экзотермическим эффектом $\Delta H = 10.17 \text{ кДж/кг}$) и на участок BC ($\Delta T = 197\text{--}226^\circ\text{C}$ с эндотермическим эффектом $\Delta H = 0.87 \text{ кДж/кг}$). Для УАМ-100 кривые ДСК делятся на интервал AB ($\Delta T = 125\text{--}197^\circ\text{C}$, экзотермический эффект с $\Delta H = 11.74 \text{ кДж/кг}$) и на участок BC ($\Delta T = 197\text{--}226^\circ\text{C}$ с $\Delta H = 0.93 \text{ кДж/кг}$). Однако, согласно данным [12, 15, 16], подобные термические превращения для индивидуальных соединений полиамида (ПА-6.6) и ацетата целлюлозы в интервале температур $\Delta T = 125\text{--}226^\circ\text{C}$ авторами не наблюдались. Следовательно, термодинамические релаксационные процессы, фиксируемые на экспериментальных кривых ДСК, скорее всего, следует объяснить образованием межфазного слоя, который возникает за счет взаимодействия полярных групп (NH) полиамида и контактирующими группами (COO-) ацетата целлюлозы. Для водонасыщенных образцов на кривых ДСК мембраны УАМ-50 (рис. 11) испарение воды происходит в интервале $\Delta T = 51.46\text{--}106.9^\circ\text{C}$ с $\Delta H = 198.4 \text{ кДж/кг}$ и полушириной пика 31.3°C , и наблюдается широкий экзотермический пик в интервале температур $\Delta T = 125\text{--}226^\circ\text{C}$ (AC) с $\Delta H = 20.7 \text{ кДж/кг}$. В водонасыщенном образце УАМ-100 (рис. 12) вода испаряется в интервале температур $\Delta T = 52.8\text{--}101.5^\circ\text{C}$ с $\Delta H = 66.8 \text{ кДж/кг}$ и по-

лушириной пика 30.8°C , а в интервале $\Delta T = 125\text{--}226^\circ\text{C}$ (AC) наблюдается экзотермический пик с $\Delta H = 27.95 \text{ кДж/кг}$. Такой характер изменения теплоемкости (c_p), по-видимому, обусловлен пространственной упорядоченностью взаимодействующих полярных (NH) и (COO-) групп макромолекул ацетата целлюлозы и полиамида в межфазном слое мембраны [17].

Плавление кристаллитов ПА-6.6 происходит на участке CD (рис. 11) для УАМ-50 в интервале $\Delta T = 241\text{--}258.1^\circ\text{C}$ с $\Delta H = 11.76 \text{ кДж/кг}$ и пиком плавления $T_{\text{max}} = 253.8^\circ\text{C}$ для воздушно-сухого образца, а для водонасыщенного образца – в интервале $\Delta T = 244\text{--}261.1^\circ\text{C}$, $\Delta H = 7.45 \text{ кДж/кг}$ с $T_{\text{max}} = 256.5^\circ\text{C}$. Снижение величины энтальпии плавления свидетельствует об уменьшении кристалличности на 37% за счет улучшения структурной однородности кристаллической составляющей полиамида, на что указывает смещение максимума температуры плавления на $\Delta T = 2.7^\circ\text{C}$ в сторону высоких температур. Для УАМ-100 (рис. 12) в интервале $\Delta T = 246.3\text{--}262.5^\circ\text{C}$ участок CD с $\Delta H = 8.15 \text{ кДж/кг}$ пик плавления $T_{\text{max}} = 258.3^\circ\text{C}$ – воздушно-сухой образец, а для водонасыщенного образца – в интервале $\Delta T = 246.8\text{--}261.8^\circ\text{C}$ с $\Delta H = 2.71 \text{ кДж/кг}$ и $T_{\text{max}} = 258.1^\circ\text{C}$. Из соотношения энтальпий плавления следует, что кристаллич-

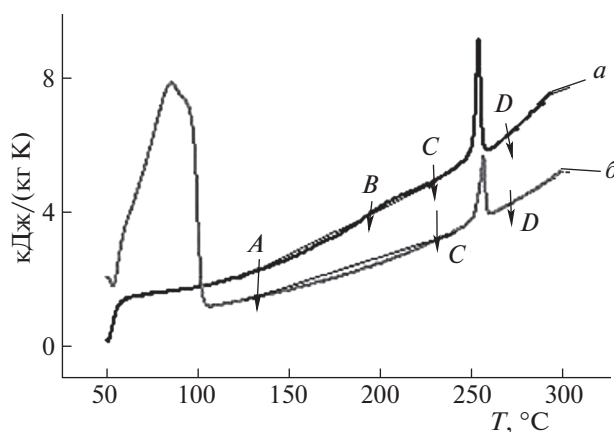


Рис. 11. Кривые ДСК для ультрафильтрационной мембраны УАМ-50: a – воздушно-сухой; b – водонасыщенный.

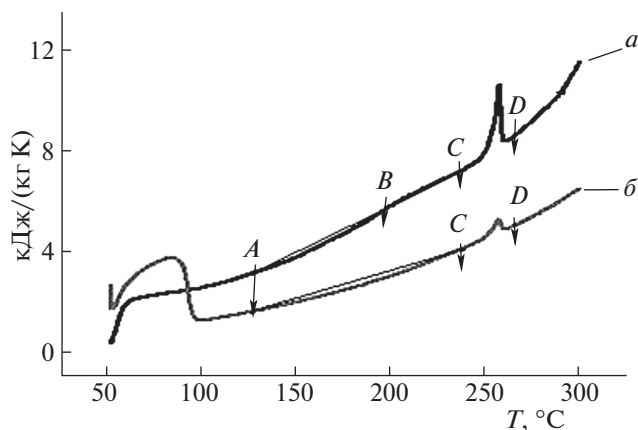


Рис. 12. Кривые ДСК для ультрафильтрационной мембраны УАМ-100: а – воздушно-сухой; б – водонасыщенной.

ность образца мембраны УАМ-100 при набухании уменьшается практически на 67%. Подобное снижение, как отмечалось выше, происходит из-за анизотропного уменьшения поверхности кристаллитов в ламелях, образующихся при прядении нейлоновых нитей для изготовления дренажного слоя.

Таким образом, показано, что при набухании композиционных мембран УАМ-50 и УАМ-100 вода изменяет надмолекулярную структуру кристаллической фазы, уменьшая размеры ОКР и кристалличность. Структура дренажного слоя аморфной фазы меняется на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Термодинамические релаксационные процессы, фиксируемые на экспериментальных кривых, подтверждают образование межфазного слоя, который возникает за счет взаимодействия полярных групп NH и COO- контактирующих полимеров. Вода, выступая как пластификатор, структурирует в межфазном слое пленки макромолекулы ацетата целлюлозы и по-

лиамида за счет гидратации полярных групп макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А. // Мембраны. 1999. № 1. С. 4.
2. Xu Dezhi, Xiang Bo, Shao Jianying, Li Yijiu // Gongye-shuichuli. Ind. Water Treat. 2006. V. 26. № 4. P. 1.
3. Velu S., Rambabu K., Muruganandam L. // Intern. J. Chem. Tech. Res. 2014. V. 6. № 1. P. 565.
4. Fang Y., Duranceau S.J. // Membranes. 2013. V. 3. P. 196.
5. Kumar B.K., Nandi C., Guria A. // Braz. J. Chem. Eng. 2017. V. 34 N. 2. São Paulo, Apr. June. 2017.
6. Yan F., Chen H., Lü Y. et al. // J. Membrane Sci. 2016. V. 513. P. 108.
7. Ridgway H.F., Orbell G., Gray S. // Ibid. 2017. V. 524 P. 436.
8. Мельникова Г.Б., Жавнерко Г.К., Чижик С.А. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. № 2. С. 144.
9. Мембраны и фильтрующие элементы. Владипор [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vladipor.ru/>. Дата обращения: 18.05.18.
10. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. // Химия древесины. 1987. № 5. С. 75.
11. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.
12. Xiaoping Guan. Crystallization of Polyamide 66 Copolymers at High Supercoolings: PhD dis., University of Tennessee, 2004. http://trace.tennessee.edu/utk_graddiss.
13. Поликарпов В.М., Лазарев С.И., Вязовов С.А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 382.
14. Lazarev S.I., Golovin Yu. M., Lazarev D.S., Chorochorina I.V. // Petroleum Chem. 2016. V. 56. № 5. P. 423.
15. Савицкая Т.А., Шибайло Т.Н., Селевич К.А. и др. // Вестн. БГУ. 2008. Сер. 2. № 3. С. 38.
16. Новиков С.Н., Ермолаева А.И., Тимошенко С.П. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 6. С. 913.
17. Угрозов В.В. // Там же. 2015. Т. 89. № 3. С. 476.