

УДК 66.081.6

РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ В КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРИСТЫХ ПЛЕНКАХ

© 2019 г. С. И. Лазарев^{1,*}, Ю. М. Головин¹, В. М. Поликарпов¹, К. В. Шестаков¹

¹Тамбовский государственный технический университет, 392000 Тамбов, Россия

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

Поступила в редакцию 15.06.2018 г.

После доработки 14.07.2018 г.

Принята к публикации 14.07.2018 г.

Проведен сравнительный анализ структурной эволюции полимерных композиционных пористых пленок МГА-95 и ESPA1 методом построения функции радиального распределения атомов по эмпирическим кривым интенсивности рентгеновского рассеяния, и рассчитаны теплофизические параметры плавления методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Показано, что в случае насыщенного водой образца МГА-95 плотность атомов в первой координационной сфере макромолекулы ацетат целлюлозы уменьшается за счет разрыва внутримолекулярных водородных связей. Атомная плотность координационных сфер с радиусами, соответствующими параметрам кристаллической решетки, уменьшается, что указывает на пространственную разупорядоченность макромолекул. Данные ДСК пленки МГА-95 (энтальпия плавления сухого и насыщенного водой образцов $\Delta H = 8.57$ и 6.55 Дж/г соответственно) свидетельствуют о том, что при сорбции молекул воды происходит уменьшение степени кристалличности вследствие изменения кристаллических фракций в поликристаллах. В случае композитной пленки ESPA1 уменьшение радиуса и увеличение атомной плотности первой координационной сферы указывает на ориентационную упорядоченность молекул аморфной фазы при сорбции воды. Проявление дополнительных координационных сфер с $R_2 = 3.88$ и $R_3 = 5.26$ Å в набухом образце ESPA1 свидетельствует о количественном перераспределении конкурирующих кристаллических фаз в материале подложки. Детальный анализ эндотермических пиков ДСК показывает, что соотношение низко- и высокотемпературных фаз изменяется от 64/36% в сухом образце до 51/49% в насыщенном водой образце при практически одинаковых величинах энтальпии плавления $\Delta H = 12.18, 11.66$ Дж/г.

Ключевые слова: функции радиального распределения, рентгеноструктурный анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, композитные полимерные материалы ESPA1 и МГА-95.

DOI: 10.1134/S0207352819030120

ВВЕДЕНИЕ

Исследование структуры и процессов, происходящих в полимерных фильтрационных пленках при их эксплуатации, физическими методами является актуальной задачей в настоящее время [1–7]. Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии изучено влияние структуры и морфологии поверхности однородных по толщине ионообменных мембран [1, 2].

Анализ морфологических и структурных свойств формованных ацетат целлюлозных пленок и мембран с применением растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и термического анализа был представлен в [3]. Авторы изучали распределение пор и гидрофильность поверхности электроформованных мем-

бран и отлитых пленок из ацетат целлюлозы. Результаты показали, что мембраны характеризуются более равномерным распределением пор по размерам при большем их среднем размере и обладают более высокой степенью кристалличности и лучшей термической стабильностью по сравнению с литыми пленками из ацетат целлюлозы.

В [4] представлены данные исследования смешанных ацетат целлюлозных и полиэфирсульфоновых композиций с целью обеспечения хорошей гидрофильности и “необрастающих” свойств ультрафильтрационных мембран с использованием N,N-диметилацетамида в качестве растворителя. Авторами изучены характеристики данных смешанных мембран (оптимальный состав раствора отливки: 18 мас. % полиэфирсульфона, 4 мас. % поливи-

нилпирролидона К30, 3 мас. % ацетат целлюлозы; время испарения 20 с) с помощью измерения контактного угла гониометра, собственного обрастания, термогравиметрии. Результаты показали, что “необрастающие” свойства и гидрофильность смесевых ацетат целлюлозно-полиэфирсульфоновых ультрафильтрационных мембран возросли по сравнению с чистыми полиэфирсульфоновыми мембранами, обладающими неплохой термической стабильностью до 270°C.

Исследования [5] показывают, что полиамидные обратноосмотические мембраны имеют разделяющий полиамидный слой, состоящий из неоднородной запутанной полимерной сетки, пронизанной извилистыми, заполненными водой трансмембранными “туннелями” и нанопорами, формы которых колеблются при температуре окружающей среды в течение долей единиц времени.

В [6] авторы оценивают набухаемость, толщину и их отношение к водопроницаемости полиамидных пленок четырех типов (SWC4+, ESPA, XLE и BW30) с помощью атомно-силовой микроскопии и ИК-спектроскопии. В работе отмечается, что эффективность полиамидов зависит от набухания пленок.

В [7] показано, что эффективным методом модификации полиамидных мембран для нанофильтрации является формирование тонкопленочного слоя на поверхности. Для улучшения проницаемости воды в мембраны данного смесового композита и повышения устойчивости к налипанию на их поверхность применяется прививка молекул триэтанолamina (ТЭАМ) посредством реакции этерификации между гидроксильными группами ТЭАМ и остаточными группами хлорангидрида на формирующейся мембране полиамид-тонкопленочный композит путем заливки водного раствора ТЭАМ на поверхность мембраны.

Несмотря на множество распространенных гипотез, объясняющих строение неупорядоченных объектов и достаточно удовлетворительно описывающих те или иные конкретные системы, практически невозможно создать многофункциональную модель структуры полимера. Проблеме изучения структуры в случае неупорядоченных и малоупорядоченных состояний посвящено достаточное количество работ, но успехи в этом направлении достигнуты лишь для однородных полимерных соединений с молекулами относительно простого строения, а для полупроницаемых композиционных мембран данные об исследовании методом радиального распределения отсутствуют. Несомненный интерес для получения структурных характеристик представляет метод дифференциально-сканирующей калориметрии. Поэтому целью настоящей работы было исследование структурных характеристик кристаллических

и аморфных областей композиционных пористых пленок ESPA1 и МГА-95 методами рентгеновской дифракции и дифференциально-сканирующей калориметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенодифракционные исследования осуществляли в области больших углов 2θ в интервале 2° – 40° в геометрии на отражение на дифрактометре Дрон-3 с автоматической записью на персональный компьютер. Использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Монохроматизацию обеспечивал Ni-фильтр.

Полученные экспериментальные данные из пакета Difwin-1 для дальнейшей интерпретации и идентификации фазового состава полимерных материалов обрабатывали с помощью программного пакета Origin 7.5. Теплофизические характеристики образцов гиперфильтрационных материалов измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-2 в интервале температур 50–300°C при скорости нагрева 10 град/мин.

В качестве объектов исследования использовали сухие и насыщенные водой гиперфильтрационные композиционные материалы типа МГА-95, представляющие собой пористую полимерную пленку белого цвета на основе ацетат целлюлозы на подложке из нетканого лавсана и ESPA1 – коммерческой полиамидной мембране [8]. Рабочие характеристики и показатели мембран представлены в табл. 1.

Анализ распределения атомов в структуре аморфно-кристаллических композиционных материалов проводился непосредственно путем моделирования функции радиального распределения по формуле:

$$4\pi R\rho(R) = 4\pi R\rho_0(R) + \frac{2R}{\pi} \int_0^\infty i(s) \sin(sr) ds, \quad (1)$$

где ρ_0 – средняя атомная плотность, $i(s)$ – интенсивность когерентного рассеяния, приходящаяся на один атом. Подробная методика изложена в [9, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные кривые интенсивностей рентгеновского рассеяния для образцов пленок МГА-95 и ESPA представлены на рис. 1. Дифрактограммы пленок МГА-95 (рис. 1а, кривая 1) содержат размытые, слабые пики с максимумами при углах 2θ , примерно равных 8.4° , 16.5° , 22.5° , 25.5° . Можно заметить, что происходит перераспределение интенсивности и увеличение диффузной составляющей рассеяния в образце мембраны, насыщенной водой (рис. 1а, кривая 2). Однако положение максимумов рентгеновского рассеяния при углах 16.5° , 22.5° , 25.5° для образ-

Таблица 1. Рабочие характеристики пористых пленок

Рабочие характеристики и показатели	Тип мембраны	
	МГА-95 [11]	ESPA1 [12]
Рабочее давление, МПа	5.0	1.05
Удельный поток растворителя (производительность по воде), $10^{-5} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	1.11	1.43
Коэффициент задержания (селективность), по 0.15% NaCl, не менее	0.95	0.99
Рабочий диапазон, рН	3–8	2–10
Максимальная рабочая температура, °С	50	45
Толщина, мкм	120	120

цов мембраны в различных состояниях почти не меняется. В то же время максимум при $2\theta = 8.4^\circ$ не только сильно уширяется, но и наблюдается его смещение в область больших углов (9.6°) в случае пленки, насыщенной водой.

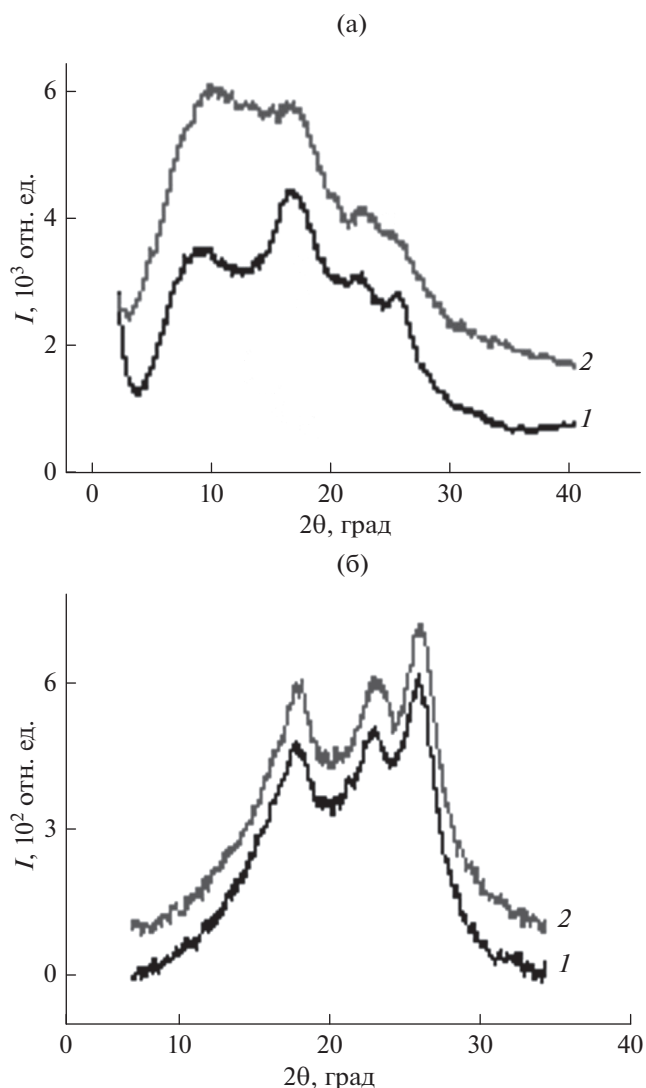
На дифрактограммах сухого и насыщенного водой образцов пленок ESPA1 (рис. 1б) четко прослеживаются три рефлекса при углах $2\theta = 17.7^\circ$, 22.84° и 25.97° . Несмотря на общую схожесть дифрактограммы имеют ряд отличий. Заметно смещение кривой интенсивности для насыщенного водой образца (кривая 2) в область больших углов 2θ 17.83° , 23.07° и 26.11° . Также обнаруживается незначительное перераспределение интенсивностей рассеяния.

Различия в интенсивности дифракционных отражений свидетельствуют о различном характере расположения атомов в структурах композитных материалов МГА-95, ESPA1. Для количественного описания взаимного расположения атомов в структурах рассчитывали функции радиального распределения атомов в экспериментальных дифрактограммах. Графики функции радиального распределения для образцов представлены на рис. 2, цифрами над пиками указаны радиусы координационных сфер.

Проявление нескольких пиков на графиках, построенных для материалов МГА-95 и ESPA1, прежде всего, означает, что в структурах сохраняется дальний порядок. Остановимся несколько подробнее на особенностях кривых функции радиального распределения. Если учесть, что высота пика и площадь под ним определяют величину электронной плотности (количества атомов, находящихся в той или иной координационных сферах), то по величине площади под пиками можно предопределить тенденции структурного изменения в аморфно-кристаллических фазах полимерной пленки. В табл. 2 приведены значения площадей под положительными пиками функции радиального распределения атомов.

На рис. 2а для МГА-95 радиусы первой координационной сферы, которые характеризуют ближнее окружение выбранного атома, практи-

чески совпадают, но отличаются по высоте пика и площади под ним почти наполовину. Первый пик определяет среднее расстояние между ближайшими соседями, или отвечает за формирование

**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов пленок МГА-95 (а) и ESPA1 (б): 1 – сухого; 2 – насыщенного водой.

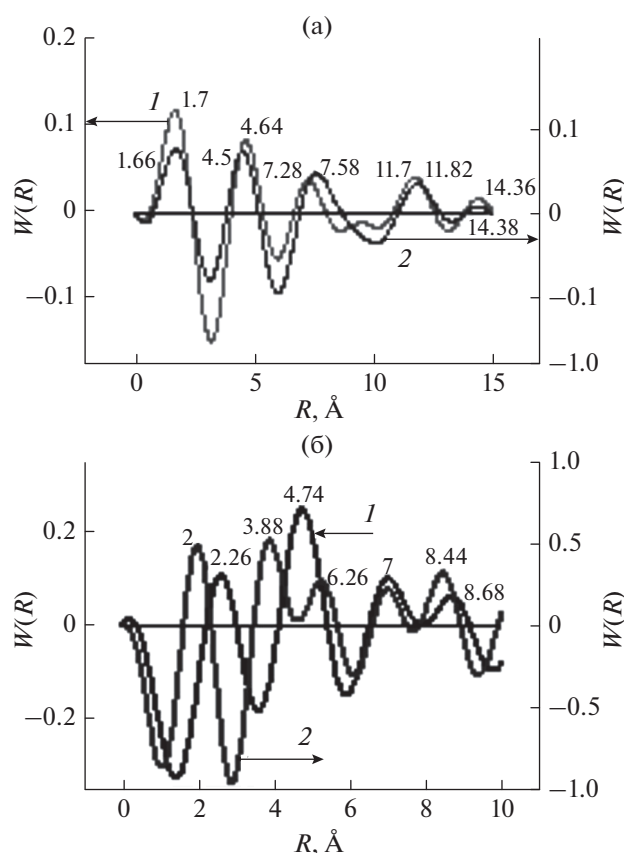


Рис. 2. Функция радиального распределения для образцов МГА-95 (а) и ESPA (б): 1 – сухого; 2 – насыщенного водой.

первой координационной сферы. Причиной различия в величинах атомных плотностей можно считать разрыв внутренних водородных связей макромолекул ацетат целлюлозы при сорбции воды, в результате которого молекулы испытывают конформационную перестройку. Радиусы второй координационной сферы $R_2 = 4.5, 4.64$ Å приблизительно совпадают с межплоскостным расстоянием $d = 4.39$ Å, соответствующим отражению при угле Брэгга $2\theta = 22.5^\circ$. Из таблицы видно, что количество атомов в этой координационной сфере при набухании мембраны уменьшается, что говорит о разориентации макромолекул. При сравнении пи-

ков третьих координационных сфер $R_3 = 7.26, 7.58$ Å видно, что площадь под пиком для образца мембраны, насыщенной водой, увеличивается на 20.5% (табл. 2), а, следовательно, повышается число атомов в этом слое, очевидно, за счет молекул воды, взаимодействующих с макромолекулами ацетат целлюлозы. В последующих координационных сферах с $R_4 = 11.7, 11.82$ Å и $R_5 = 14.38, 14.36$ Å происходит существенное разрыхление структуры кристаллитов (табл. 2). Следовательно, внутри и в большей степени на поверхности кристаллитов в образцах набухшего материала МГА-95 появляются области низкой электронной плотности, связанной с менее плотной упаковкой макромолекул, что приводит к уменьшению размеров областей кристалличности – областей когерентного рассеяния (ОКР). Отмеченный факт подтверждается результатами расчета размеров ОКР по формуле Шеррера [11]. Размер кристаллитов уменьшается от 21 до 15 Å, от 35 до 12 Å и от 28 до 16 Å в направлениях, перпендикулярных кристаллографическим плоскостям, соответствующим углами дифракции $2\theta = 17.7^\circ, 22.84^\circ$ и 25.97° . Таким образом, кристалличность полимерного ацетат целлюлозного материала при набухании изменяется не только за счет искажения кристаллической решетки, но и за счет уменьшения размеров кристаллитов.

На кривых функций радиального распределения атомов полимерной пленки ESPA1 обнаруживаются совпадающие радиусы координационных сфер – $R_3 = 7, R_4 = 8.68$ Å в сухом и $R_4 = 6.98, R_5 = 8.44$ Å в насыщенном водой образцах. Отметим, что радиусы координационных сфер R_3 для сухого и R_4 для влажного образцов практически совпадают с расстоянием $2d = 6.86$ Å, соответствующим углу дифракции $2\theta = 26.11^\circ$, а уменьшение площади под пиком на 40% в насыщенном водой образце свидетельствует лишь об уменьшении количества рассеивающих атомов, образующих кристаллографическую плоскость. Координационные сферы радиусов R_4 и R_5 сухого и насыщенного водой образцов, если учесть полуширину пиков, включают атомы макромолекул, образующих кристаллографическую плоскость, соответствующую углу дифракции $2\theta = 22.89^\circ$, и атомы аморфной фазы ($2\theta = 20.69^\circ$). Увеличение координационного числа в случае водного образца указывает на

Таблица 2. Рассчитанные приведенные площади S (Å²) под положительными пиками функций радиального распределения для различных координационных сфер радиусом $R_1 - R_5$

Материал	Образец	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
МГА-95	Сухой	0.124	0.07	0.031	0.0425	0.01
	Насыщенный водой	0.065	0.053	0.044	0.032	0.005
ESPA	Сухой	0.0545	0.1976	0.075	0.041	–
	Насыщенный водой	0.0795	0.1168	0.0566	0.0437	0.0717

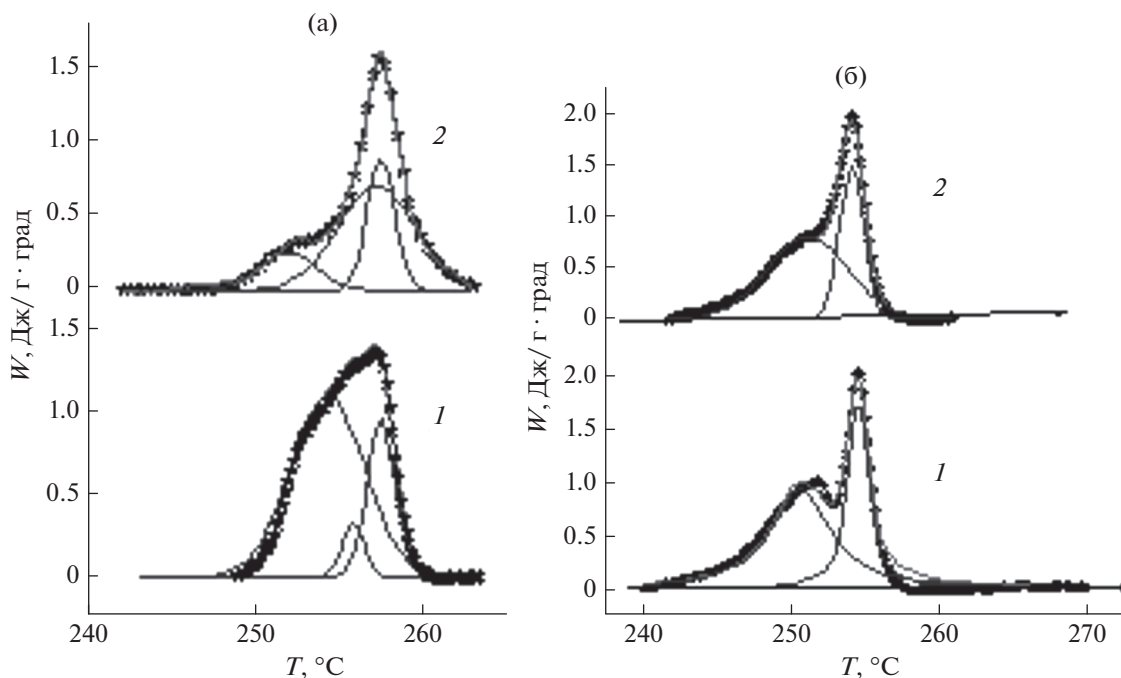


Рис. 3. Эндотермические пики на кривых ДСК образцов МГА-95 (а) и ESPA (б): 1 – сухого; 2 – насыщенного водой.

ориентационную упорядоченность макромолекул в кристаллической и аморфной фазах. Радиус второй координационной сферы в сухом образце $R_2 = 4.74 \text{ \AA}$ и при соответствующей ширине пика $\Delta R = 1.28 \text{ \AA}$ совпадает практически с межплоскостным расстоянием $d = 5.01 \text{ \AA}$ ($2\theta = 17.75^\circ$) при относительной плотности атомов $S_2 = 0.1976$.

Однако в насыщенном водой образце наблюдается расщепление второго пика, характерного для сухого образца с $R_2 = 4.74 \text{ \AA}$, на два: с $R_2 = 3.88 \text{ \AA}$ и $S_2 = 0.1168$ и $R_3 = 5.26 \text{ \AA}$ с $S_3 = 0.0566$ (табл. 2). Появление дополнительного пика обусловлено надмолекулярной разупорядоченностью кристаллической фазы и, очевидно, образованием примесной фазы из-за вхождения в координационную сферу молекул воды. Радиус первой координационной сферы насыщенного водой образца уменьшается на 23%, но атомная плотность увеличивается на 31%. Факт увеличения плотности и уменьшения радиуса координационной сферы означает, что макромолекулы испытывают конформационные изменения (ориентационная упорядоченность). Таким образом, анализ кривых функций радиального распределения атомов указывает, что распределение атомов в структуре композиционной мембраны ESPA1 происходит как на межмолекулярном, так и на молекулярном уровнях. Следовательно, вода выступает как пластификатор, взаимодействуя с аморфной и кристаллической фазами и вызывая ориентационную упорядоченность макромолекул в композиционном материале ESPA. Для проверки влияния молекул воды на

структуру композитов были детально исследованы эндотермические пики, соответствующие температурам плавления кристаллов в композитных материалах МГА-95 и ESPA1.

На кривых ДСК насыщенных водой и сухих образцов в интервале температур 240–265°C фиксируются эндотермические пики сложной формы (рис. 3). Для выявления фазовых превращений была проведена аппроксимация этих пиков, а теплофизические характеристики сведены в табл. 3.

Эндотермический пик на кривой ДСК материала МГА-95 был аппроксимирован тремя гауссианами с фактором достоверности 6% (табл. 3). Из анализа результатов видно, что сухой образец представляет собой поликристаллическое образование, состоящее из кристаллитов с близкими температурами плавления, но с различными значениями энтальпии, суммарная величина которой рассчитана по площадям под пиками и равна 8.57 Дж/г (табл. 3).

В случае насыщенного водой образца наблюдается более узкий эндотермический пик, свидетельствующий о перераспределении фаз в кристаллитах. Их температуры плавления практически изменяются, общая энтальпия плавления уменьшается до 6.67 Дж/г. Очевидно, сорбция молекул воды изменяет надмолекулярную структуру в кристаллитах композитного материала МГА-95, что выражается в уменьшении степени кристалличности.

На кривой ДСК образца ESPA1 наблюдается сложный эндотермический пик бимодальной

Таблица 3. Теплофизические характеристики образцов пористых пленок МГА-95 и ESPA, рассчитанные по данным ДСК

Материал	Физические величины	Сухой образец	Насыщенный водой образец
МГА-95	$T_{пл.1}, ^\circ\text{C}$	254.3	252.5
	$S_{пл.1}, \text{Дж/г}$	6.06	0.99
	$T_{пл.2}, ^\circ\text{C}$	255.8	257.6
	$S_{пл.2}, \text{Дж/г}$	0.52	3.84
	$T_{пл.3}, ^\circ\text{C}$	257.4	257.9
	$S_{пл.3}, \text{Дж/г}$	1.99	1.72
	$\sum_1^3 S_i, \text{Дж/г}$	8.57	6.55
ESPA1	$T_{пл.1}, ^\circ\text{C}$	250.6	250.11
	$S_{пл.1}, \text{Дж/г}$	7.83	5.93
	$T_{пл.2}, ^\circ\text{C}$	254.49	254.07
	$S_{пл.2}, \text{Дж/г}$	4.35	5.73
	$\sum_1^2 S_i, \text{Дж/г}$	12.18	11.66

формы в области температур 240–265°C. Характерной особенностью пика является медленный рост со стороны низких температур и резкий спад в области высоких температур (рис. 3б), что отражает наличие аддитивных фаз. Наиболее удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических кривых было получено при аппроксимации эндотермического пика суперпозицией двух гауссианов с фактором достоверности менее 6% (рис. 3б).

Как следует из расчетов, на кривых ДСК сухого и насыщенного водой образцов ESPA1 присутствуют узкие эндотермические пики при температурах 254.07, 254.49°C, а также широкие, менее интенсивные пики при температурах 250.6 и 250.11°C соответственно. Это свидетельствует о гетерогенности кристаллической фазы полиамида, состоящей из низкотемпературной (250°C) и высокотемпературной (254°C) фаз. Поскольку гетерогенная система представляет собой аддитивную сумму вкладов каждой фазы, то площади под пиками характеризуют содержание кристаллических фаз в образцах. Вероятно, эти фазы близки по структуре, т.е. мелкие кристаллики плавятся при низкой температуре, а более крупные кристаллики плавятся при более высокой температуре. Наличие двух фаз согласуется с “кластерной двухфазной моделью” [12–15]. По площадям под пиками была определена удельная теплота плавления (энтальпия), равная 12.18 и 11.66 Дж/г для сухого и насыщенного водой образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных экспериментальных и теоретических исследований методами рентгеноструктурного анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии сухого и насыщенного водой образцов композиционных пористых пленок МГА-95 и ESPA1 можно сделать следующие выводы.

Моделирование функций радиального распределения атомов показало, что при набухании атомная плотность первой координационной сферы $R_1 = 1.66 \text{ \AA}$ уменьшается вследствие разрыва внутренних водородных связей молекул ацетат целлюлозы. В координационных сферах радиусов $R_2 = 4.64, R_4 = 11.82, R_5 = 14.38 \text{ \AA}$, отвечающих за кристаллическое образование композитного материала МГА-95, атомная плотность уменьшается, что является следствием разупорядочения макромолекул основы материала.

Сравнительный анализ функций радиального распределения атомов в сухом и насыщенном водой образцах ESPA1 указывает, что радиус первой координационной сферы уменьшается на 23%, и одновременно увеличивается атомная плотность на 31% в водном образце, что отражает ориентационную упорядоченность макромолекул. В насыщенном водой образце выявляются две дополнительные координационные сферы с $R_2 = 3.88$ и $R_3 = 5.26 \text{ \AA}$, очевидно, связанные с образованием конкурирующей примесной кристаллической фазы.

Методом ДСК выявлено, что вода изменяет поликристаллическую структуру образцов МГА-95 за счет дегградации высокотемпературных кристаллитов при $T_{пл} = 254.3^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 6.06 \text{ Дж/г}$) (сухой образец) и при $T_{пл} = 252.5^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 0.94 \text{ Дж/г}$) (насыщенный водой образец), общая энтальпия плавления изменяется от $\Delta H = 8.57$ до $\Delta H = 6.55 \text{ Дж/г}$. В результате анализа эндотермического пика плавления образцов ESPA1 в интервале температур 240–265°C выявлены две фазы ($T_{пл} = 254.49^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 4.35 \text{ Дж/г}$) и $T_{пл} = 254.07^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 5.73 \text{ Дж/г}$)) с близкими суммарными величинами энтальпии плавления $\Delta H = 12.18 \text{ Дж/г}$ для сухого образца и $\Delta H = 11.66 \text{ Дж/г}$ для насыщенного водой образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева В.И., Кранина Н.А., Малыхин М.Д. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон исслед. 2013. № 2. С. 51.
2. Васильева В.И., Акберова Э.М., Жильцова А.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 9. С. 27.
3. Wu S., Qin X., Li M. // J. Industr. Textiles. 2014. V. 44. № 1. P. 85.
4. Sun Z., Chen F. // Intern. J. Biol. Macromol. 2016. V. 96. P. 143.

5. *Ridgway H.F., Orbell G., Gray S.* // J. Membrane Sci. 2017. V. 524 P. 436.
6. *Drazevic E., Kosutic K., Freger V.* // Water Res. 2014. V. 49. P. 444.
7. *Yan F., Chen H., Lü Y. et al.* // J. Membrane Sci. 2016. V. 513. P. 108.
8. <http://www.vladipor.ru/>.
9. *Поликарпов В.М.* Переход “порядок–беспорядок” в кремний-, германий- и борсодержащих полимерах и их органических аналогах: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06. М: ИНХС РАН, 2003. 304 с.
10. *Новиков Д.В., Лаврентьев В.К., Ельяшевич Г.К. и др.* // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 9. С. 1783.
11. *Иоелович М.Я., Веверис Г.П.* // Химия древесины. 1987. № 5. С. 75.
12. *Ельяшевич Г.К., Курындин И.С., Лаврентьев В.К. и др.* // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 9. С. 1787–1796.
13. *Новиков Д.В., Ельяшевич Г.К., Лаврентьев В.К. и др.* // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 2. С. 390.
14. *Новиков Д.В., Курындин И.С., Ельяшевич Г.К.* // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 5. С. 1012.
15. *Москва В.В.* // Соросовский журнал. 1999. № 2. С. 58.

X-Ray Diffraction and Differential Scanning Studies of Crystalline and Amorphous Areas in Composite Porous Films

S. I. Lazarev, Yu. M. Golovin, V. M. Polikarpov, K. V. Shestakov

A comparative analysis of structural evolution of polymeric MGA-95 and ESPA1 composite porous films was performed by constructing the radial distribution function of atoms using empirical X-ray intensity curves and thermophysical parameters of melting were calculated using differential scanning calorimetry (DSC). In the case of the water-saturated sample MGA-95, the atomic density in the first coordination sphere of the cellulose acetate macromolecule was shown to decrease due to the breakage of intramolecular hydrogen bonds. The atomic density of the coordination spheres with radii corresponding to parameters of the crystal lattice decreased indicating a the spatial disorder of the macromolecules. The DSC data of the MGA-95 film (melting enthalpy of dry and water-saturated samples $\Delta H = 8.57, 6.55$ J/g, respectively) indicated that the sorption of water molecules decreased the degree of crystallinity due to the change in crystalline fractions in polycrystals. In the case of the ESPA1 composite film, a decrease in the radius and an increase in the atomic density of the first coordination sphere indicated the orientation ordering of the molecules of the amorphous phase upon sorption of water. The appearance of additional coordination spheres with $R_2 = 3.88$ and $R_3 = 5.26$ Å in the swollen ESPA1 sample indicated a quantitative redistribution of the competing crystalline phases in the substrate material. A detailed analysis of the endothermic DSC peaks showed that the ratio of low- and high-temperature phase varied from 64/36% in a dry sample to 51/49% in a water-saturated sample, with almost identical melting enthalpies $\Delta H = 12.18, 11.66$ J/g.

Keywords: radial distribution functions, X-ray analysis, differential scanning calorimetry, polymeric composite ESPA1 and MGA-95 materials.