

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 66.081.6

ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПЛЕНОК ММПА, МПС И МФФК

© 2021 г. С. И. Лазарев^{1, *}, Ю. М. Головин¹, С. В. Ковалев^{1, 2, **}, С. И. Котенев¹, А. А. Левин¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, Тамбов, 392000 Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, ул. Интернациональная, 33, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: kafedra_mig@mail.ru

**e-mail: sseedd@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2020 г.

После доработки 14.04.2021 г.

Принята к публикации 29.04.2021 г.

В работе исследовались изменения кристалличности и аморфности в поверхностных слоях коммерческих микрофильтрационных пленок. Экспериментальные исследования надмолекулярных образований и изменений структуры микрофильтрационных пленок проводились методами дифференциально-сканирующей калориметрии и рентгенодифрактометрическими измерениями в геометрии на отражение в области больших углов. В процессе водонабухания полупроницаемых пленок типа ММПА, МПС и МФФК наблюдается изменение структуры решетки пленок за счет увеличения межатомного расстояния, то есть, вероятно, происходит изменение и размера диаметра пор по всей структуре, как активного слоя, так и подложки пленки. Наблюдаемые изменения надмолекулярной структуры пленок при набухании происходят в большей степени за счет разупорядочения макроцепей во всех слоях пленок. Снижение степени кристалличности пленок при сорбции воды, скорее всего, связано с перераспределением соотношения между количеством совершенных кристаллических фаз в кристаллитах полиамида, имеющих разные величины энтальпии плавления.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, пленка, кристалличность, аморфность, энтальпия плавления

DOI: 10.31857/S0044185621050168

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы, связанные с исследованием надмолекулярных образований и изменений в структуре полупроницаемых пленок, в настоящее время, являются актуальными [1–13]. Например, авторами работы [1] установлено, что при исследовании пленок методами рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), при повышении температуры отжига увеличивается толщина ламелей, большой период и степень ориентации складчатых ламелей, что сопровождается ростом температуры и энтальпии плавления. Показано, что при повышении температуры отжига возрастает пористость и проницаемость пористых пленок в результате увеличения числа и размеров сквозных каналов.

В работе [2] выявлены различия в максимальной пористости, величине внутренней удельной поверхности, объеме макропор и других структурных характеристиках, связанных с различными условиями сульфирования волокон. Образование

пор в фазе волокна при диффузии мономеров в процессе изготовления мембран подтверждено данными растровой электронной микроскопии и ДСК.

В работах [3–5] отмечается, что малоугловой метод рентгеновского рассеяния (SAXS) активно применяется для исследования структуры сегментированных блок-сополимеров, который позволяет оценить изменение их кристалличности и аморфности.

Авторы работы [6] исследовали морфологию и свойства поверхности полученных ультрафильтрационных мембран при их модификации наночастицами серебра с помощью методов полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Были определены свойства разделения, антимикробная эффективность и количество высвобождения серебра из нанокompозитных мембран ПЭС во время ультрафильтрации раствора с поперечным потоком.

В работе [7] с помощью методов дифракции рентгеновских лучей и инфракрасной спектроскопии исследовались морфология поверхности и антиадгезионные свойства мембран при бактериальном обрастании. При исследовании морфологии было подтверждено, что, несмотря на то, что после прививки серебра поверхность стала более гидрофобной, при этом однородность поверхности увеличилась.

В работе [8] представлен сравнительный анализ газотранспортных свойств и конформационных параметров мембран, полученных из двух полиамидов и полисульфонов. Было показано, что введение сульфоновой группы вместо метиленовой группы в аминном компоненте полиимида приводит к повышению температуры стеклования полимерной мембраны, увеличению коэффициента проницаемости и снижению селективности.

Авторами работы [9] изучено релаксационное поведение полимерных композиций на основе латексных полимеров и водорастворимых модификаторов различной химической структуры с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии. Авторами отмечается, что изменение интенсивности диссипативных потерь процессов α -релаксации на спектрах внутреннего трения полимеров в зависимости от природы модификаторов сопоставлено с их модулем упругости (дефектом модуля), а также морфологическими особенностями полимерной системы. При использовании феноменологических представлений теоретически обобщены связи между частотой колебательного процесса и модулем упругости полимерного материала, а также – релаксационной неоднородности, оцениваемой по ширине непрерывного спектра времен релаксации в нормированных координатах зависимости λ/λ_{\max} от соотношения $\{(T - T_{\max})/T_{\max}\}$.

Авторами работы [10] при использовании рентгеновской порошковой дифракции и применением расчета по методу Ритвельда установлено, что в результате сорбции тяжелых металлов происходит изменение параметров кристаллической решетки морденита, прослеживается уменьшение размеров в направлении осей a и b и уменьшение объема элементарной ячейки обработанного цеолита по сравнению с исходной в ряду $\text{Cu} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Fe}$.

Авторы работы [11] исследовали морфологию, надмолекулярную структуру и газотранспортные свойства пленочных образцов на основе полимеров разной химической структуры. При этом было установлено влияние надмолекулярной структуры полимеров на морфологию пленочных образцов и их газоразделительные свойства.

В работе [12] исследована возможность интенсификации разделения водомасляных эмульсий

на основе масла марки “И-20А”, с использованием ультрафильтрационных полисульфонамидных мембран. Методами растекающейся капли, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, проведены исследования поверхностных и структурных характеристик ультрафильтрационных полисульфонамидных мембран, обработанных в потоке высокочастотной плазмы пониженного давления в среде аргона и азота.

В работе [13] обосновано расширение областей применения традиционных мембранных технологий, что обуславливает повышение требований к мембранам, в первую очередь, повышение производительности и прочности. Наиболее перспективным способом решения этой проблемы является модификация промышленно выпускаемых мембран. Лучшие результаты были достигнуты при применении в качестве модифицирующего агента хитозана. Доказано, что хитозан играет роль структурирующей добавки, непосредственно влияющей на формирование структуры модифицированных полиамидных мембран.

Выполненный анализ работ [1–13] позволил оценить значимость рентгенодифрактометрических и термических исследований в изучении структуры пористых пленок. Поэтому целью работы явилось исследование изменений кристалличности и аморфности в поверхностных слоях микрофильтрационных пленок дифференциально-сканирующей калориметрией и рентгенодифрактометрическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изменения надмолекулярной структуры микрофильтрационных мембран проводили аналитическими методами – ДСК и рентгеновским рассеянием в больших углах (WAXS). Теплофизические характеристики образцов микрофильтрационных мембран измерялись на модернизированном дифференциальном сканирующем калориметре, на базе прибора ДСК-2 (Perkin-Elmer, США), который соединен с персональной ЭВМ через специализированную плату сбора данных NI USB-6009. Специальное программное обеспечение при этом реализовывает функции визуализации и обработчика данных эксперимента. Рабочими параметрами являлась скоростью нагрева 10°C в минуту при интервале температур от 50 до 300°C . Термический анализ проводился в воздушной атмосфере, при этом использовались образцы с массой от 4.5 до 12 мг. Рентгенодифрактометрические исследования осуществлялись на дифрактометре Дрон-3 с автоматической записью на ПК в геометрии на отражение в области больших углов (WAXS) 2θ в интервале от 6° – 70° , где использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). Монохроматизация обеспечивалась Ni-филь-

Таблица 1. Основные показатели микрофльтрационных пленок

№	Наименование показателя	Микрофльтрационная пленка типа		
		МФФК	МПС	ММПА
1	Внешний вид	Мелкопористая пленка белого цвета на нетканой подложке без видимых дефектов, механических включений и повреждений	Пленка белого цвета без видимых дефектов, механических включений и повреждений	Пористая пленка белого цвета без видимых дефектов: отверстий, царапин, складок
2	Диаметр диска, м	0.293	0.24	0.293
3	Толщина диска, мкм	110	110	100
4	Производительность пор, $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	Этиловому спирту при давлении 0.05 МПа, не менее 7500	Воде при давлении 0.1 МПа (1 атм), не менее 60	Дистиллированной воде при давлении 0.1 МПа (1 атм), не менее 50
5	pH	1–13	1–14	2–13
6	Максимальная температура, К	353	373	338
7	Диаметр пор, мкм		0.45	
8	Цена 2019 года., руб./ м^2 (без НДС)	308	635	231

тром. Полученные экспериментальные данные из пакета Difwin-1 передавались в программный пакет Origin 7.5 на ПК для дальнейшей интерпретации и идентификации фазового состава мембран.

В качестве объекта исследования служили образцы промышленно выпускаемых микрофльтрационных пленок ММПА, МПС и МФФК воздушно-сухого и водонасыщенного состояния.

Промышленно выпускаемые ООО НПП “Технофильтр” г. Владимир пористые микрофльтрационные пленки: МФФК (гидрофобная пленка, изготовленная на основе фторопласта Ф42Л (сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида), армированная нетканым лавсаном), МПС (гидрофильная полиэфирсульфоновая мембрана с ассиметричной структурой пор), ММПА (гидрофильная мембрана из полиамида (Nylon-6 и Nylon-66) с положительным потенциалом), основные показатели для которых представлены в табл. 1.

Результаты исследований пористых микрофльтрационных пленок ММПА⁺, МПС, МФФК методами (ДСК) (рис. 1а–1в) и дифракции рентгеновских лучей в интервале больших углов (WAXS) приведены на рис. 2а–2в.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На кривых ДСК воздушно-сухих образцов микрофльтрационных пленок ММПА (рис. 1а, кривая 1), МФФК (рис. 1в, кривая 1) проявляются по два бимодальных эндотермических пика в

низко- и высокотемпературном интервалах. При этом отмечается нелинейность кривой изменения теплоемкости полимера в широком интервале температур ~120 до 280°C с явным проявлением экзотермического эффекта.

Отмеченный факт, предполагается, можно отнести к кинетической упорядоченности макромолекул аморфной фазы при повышении температуры в калориметре. При этом в водонасыщенных образцах кривизна и нелинейность термограмм заметно уменьшается. Более наглядно это проявляется на термограммах микрофльтрационной пленки МПС (рис. 1б). Если на кривой ДСК пленки МПС (рис. 1б, кривая 1) воздушно-сухого образца после расстеклования на фоне широкого экзотермического пика возникает еще и слабый экзотермический пик при $T = 231.3^\circ\text{C}$ с выделением тепла $\Delta H = 4.86 \text{ Дж/г}$, то в водонасыщенном образце пленки МПС (рис. 1б, кривая 2) эти явления исчезают. Эта особенность, исходя из изложенного выше утверждения, объясняется ограничением движения молекулярных цепочек взаимодействующих с молекулами воды или упорядочением макромолекул аморфной фазы вдоль оси молекул.

Идентификацию эндотермических пиков, отвечающих за плавления кристаллитов, осуществляли на основании литературных данных [14–19]. Сопоставление с литературными данными, приведенными в работах [14–19] термограмм образцов микрофльтрационных пленок ММПА (рис. 1а), указывает, что кристаллическая структура мембраны полиамидна, состоит из полиамида 6 (ПА 6)

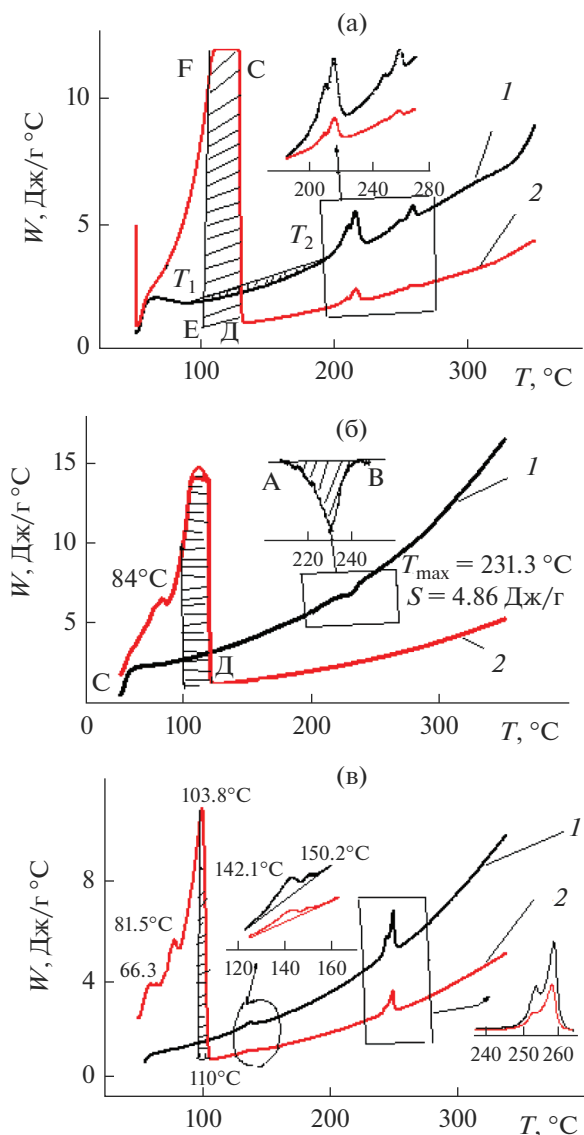


Рис. 1. Экспериментальные кривые по ДСК образцов микрофильтрационных пленок ММПА⁺ (а), МПС (б), МФФК (в): 1 – воздушно-сухой, 2 – водонасыщенный.

и полиамида 66 (ПА 66). Отмечается, что обе структуры полиморфны, образуют α и γ кристаллические формы, при этом α -фаза ПА 66 термодинамически устойчива. Действительно, на кривых ДСК образцов микрофильтрационных пленок ММПА (рис. 1а мембраны регистрируется первый низкотемпературный бимодальный эндотермический пик в интервале температур от 210 до 223°C, и второй – в интервале температур от 245 до 263°C. Проявление двойной низкотемпературной эндотермы, на которой первый пик примерно на $\Delta T = 6^\circ\text{C}$ ниже основного пика плавления при $T_{\text{пл}} = 216^\circ\text{C}$ (см. (рис. 1а и данные табл. 2), можно объяснить плавлением двух раз-

личных кристаллических фаз ПА 6, сосуществующих изначально. Первый пик соответствует плавлению низкотемпературной γ -фазе, а второй пик – α -фазе ПА 6, что согласуется с литературными данными, где значение 46 кал/г (192 Дж/г) было принято за тепло идеал полиамид-6,6 кристалла [20]. Двойной эндотермический пик в интервале температур от 245 до 263°C на кривой ДСК соотносится с плавлением кристаллитов ПА 66. Поскольку, α -фаза в ПА 66 термодинамически устойчива, то проявление двойного пика плавления кристаллического ПА 66 соответствует, очевидно, плавлению разных по размерам или совершенству кристаллитов.

Для образцов микрофильтрационной пленки МФФК, на кривой ДСК (рис. 1в) в интервале температур 135–144°C наблюдаются слабо разделяющиеся эндотермические пики. Выделяют три основных полиморфных модификации α -, β -, γ -фазы. Авторы работы [19] утверждают, что пик при $T = 139^\circ\text{C}$ отвечает за изменение доменной структуры β -фазы, а при $T = 142^\circ\text{C}$ за плавление α -фазы сополимеров ВДФ/ТФЭ. Высокотемпературный пик с близкими температурами плавления $T_1 = 254^\circ\text{C}$ и $T_2 = 258^\circ\text{C}$, согласно табличным данным [21] и кополимерности мембраны, характерен для температуры плавления кристаллического лавсана (ПЭТФ), который выступает армирующим материалом подложки мембраны МФФК (данные разработчика). Кристаллическая структура лавсана (ПЭТФ) описывается триклинной решеткой Браве с одной молекулярной единицей [19]. Бимодальный характер эндотермы, очевидно, вызван плавлением кристаллитов с различной структурной иерархией.

Степень кристалличности ДСК образцов пленок рассчитывали по значениям тепловых эффектов плавления с помощью формулы источника [22].

$$X_{(\text{ст. кр ДСК})} = (\Delta H_{\text{экс}} / \Delta H_{100\%}) \times 100\%, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{экс}}$ – энтальпия плавления кристаллита в образце, которая равна площади этого эндотермического пика; $\Delta H_{100\%}$ – значение энтальпии плавления для исследуемого образца полностью кристаллического, соответствующей фазовому переходу I рода [22].

На основании литературных данных [23], энтальпия плавления 100% кристаллического ПА 6, была принята как 167.2 Дж/г (40 кал/г). Значение 46 кал/г (192 Дж/г) было принято за тепло идеал ПА 66 кристалла [20]. Энтальпия плавления ПЭТ-кристаллов 100% – $\Delta H_{100\%}$ принимается равной 120 Дж/г [24]. Энтальпия плавления 100% кристаллического образца, ПВДФ составляет 104.6 Дж/г [25–27]. Значения термодинамических параметров и степени кристалличности сведены в табл. 2.

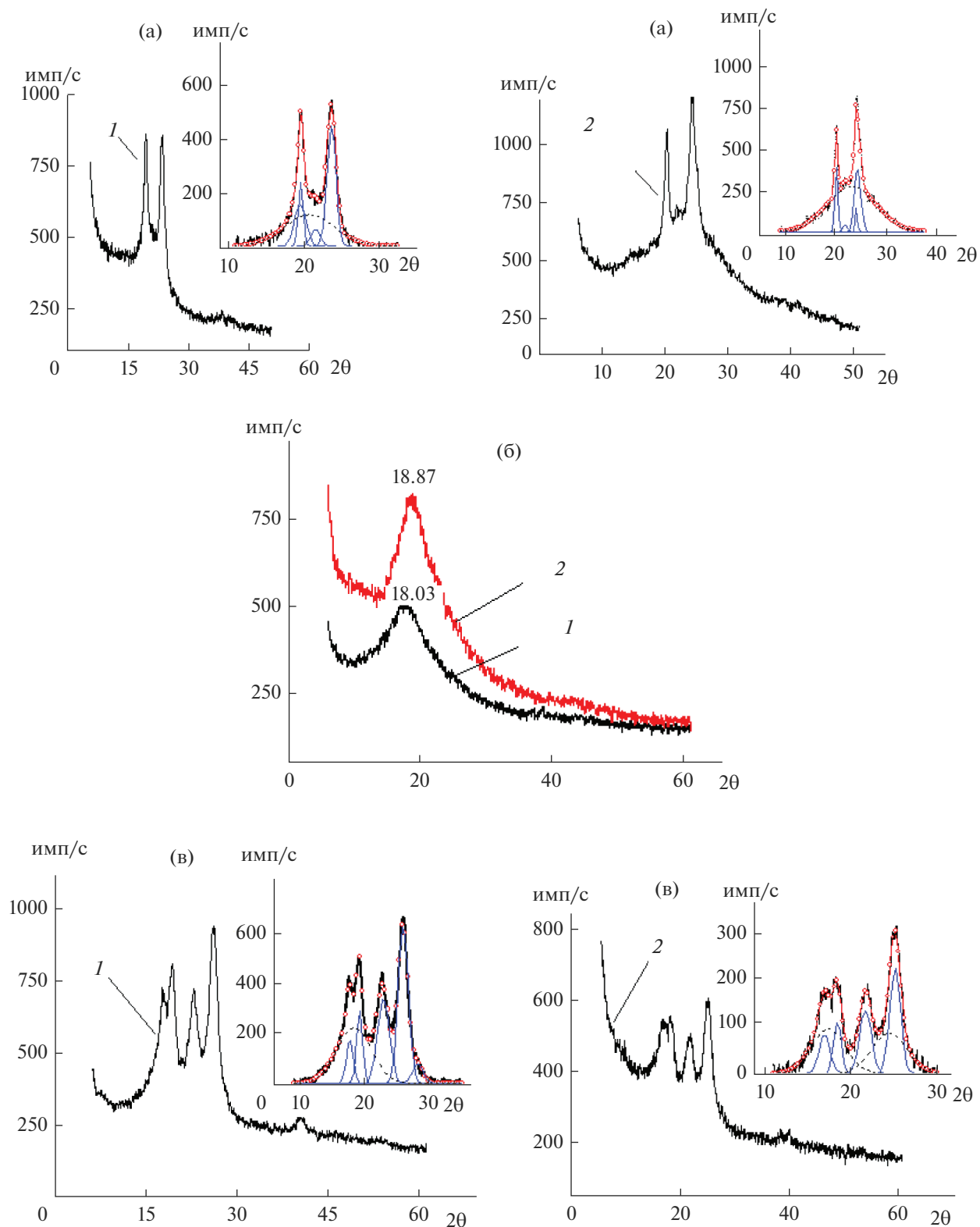


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы микрофильтрационных пленок: ММПА+ (а), МФС (б), МФК (в): 1 – воздушно-сухой, 2 – водонасыщенный.

Таблица 2. Теплофизические параметры микрофльтрационных пленок

Мембрана		Испарение воды			Максим. Темпер. Плавление кристаллитов						Σ
		$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кон}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T_3, ^\circ\text{C}$	$T_4, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	
ММПА	Воздушно-сухой	—	—	—	210.1	215.4	18.16 (*) 11%	247.9	258.8	4.12 (*) 2%	13%
	Водонасыщенный	51.5	132.5	532.6	209.8	215.8	4.47 3%	248.1	257.6	1.04 0.5%	3.5%
МФФК	Воздушно-сухой	—	—	—	142	150	2.38 2.55%	253.3	258.6	9.44 (*) 8%	10.55%
	Водонасыщенный	51.5	110	213.5	142.5	149.7	0.9 1%	252.2	258.1	4.57 4%	5%
МПС	Водонасыщенный	51.5	132.5	427.3	—	—	—	—	—	—	—

(*) В скобках приведено – проценты кристалличности фаз.

Термограммы ДСК водонасыщенных образцов мембран ММПА, МФФК (рис. 1а, кривая 2), (рис. 1в, кривая 2) от воздушно-сухих (рис. 1а, кривая 1, рис. 1в, кривая 1) отличаются меньшей интенсивностью пиков плавления кристаллических фаз полимеров, и соответственно, уменьшением суммарной степени кристалличности с 13 до 3.5% и с 10.55 до 5% (табл. 2). В то же время проявляется интенсивный эндотермический пик и на мембране МПС, в интервале температур от 50°C до ~135°C, который отвечает за испарение молекул сорбированной воды. Известно, что вода специфически взаимодействует с полимером [28]. Одна часть называется “связанной” – гидратной, количество которой определяется в основном природой противоионов, а другая сорбируется как подвижная фаза со свойствами, близкими к свойствам объемной воды, и которая, возможно, образует кластеры с помощью водородных связей внутри слоя. Четкую границу между “связанной” – гидратной и не гидратной водой провести достаточно сложно. Однако если принять во внимание тот факт, что “связанная” вода не замерзает при 0°C, а испаряется при температуре выше 100°C, то возможно установить доли гидратной и не гидратной воды, а также способность материала микрофльтрационных полимерных пленок к сорбционным свойствам. Для этого во всем интервале температур $\Delta T_{T_2} = T_{\text{кон}} - 50^\circ\text{C}$ вычислялись площади под эндотермическим пиком, затем площади в интервале температур $\Delta T_{T_1} = T_{\text{кон}} - 100^\circ\text{C}$, и определяли соотношение площадей по формуле:

$$L = (S(\Delta T_{T_1})/S(\Delta T_{T_2})) \times 100\% = (S(T_{\text{кон}} - 100^\circ\text{C})/S(T_{\text{кон}} - 50^\circ\text{C})) \times 100\%, \quad (2)$$

где $S(T_{\text{кон}} - 100^\circ\text{C})$, $S(T_{\text{кон}} - 50^\circ\text{C})$ – площади под эндотермическими пиками в интервале температур на ДСК кривых $\Delta T_{T_1} = T_{\text{кон}} - 100^\circ\text{C}$; $\Delta T_{T_2} = T_{\text{кон}} - 50^\circ\text{C}$.

Так для микрофльтрационных пленок это отношение равно: ММПА – 42%, для МФФК – 28%, а для МПС – 37%. Учитывая отмеченный факт, можно предположить, что поровое пространство блокируется молекулами гидратной воды в большей мере для пленки ММПА чем для МФФК. При этом заметим, что на эндотерме испарения воды для пленки МПС (рис. 1б, кривая 2), проявляется пик при температуре $T = 84.0^\circ\text{C}$, а для пленки МФФК два пика – при $T = 66.3^\circ\text{C}$, и $T = 81.5^\circ\text{C}$. Эта важная особенность в общем случае, очевидно, отражает сложную кластерную структуру внутри фазы не гидратной воды.

На рис. 2 представлены экспериментальные дифрактограммы микрофльтрационных пленок ММПА (а), МПС (б), МФФК (в): для воздушно-сухого (кривая 1) и водонасыщенного (кривая 2) образцов. Примечательной особенностью всех рентгенограмм является наличие узких интенсивных дифракционных пиков в угловом интервале от $2\theta \sim 15^\circ$ до $\sim 35^\circ$, что свидетельствует о кристалличности полимерного материала пленок ММПА и МФФК. Анализ экспериментальных рентгенограмм (WAXS) полимерных пленок и идентификация пиков позволяют оценить характер и эволюцию текстуры, а, следовательно, и степень кристалличности.

Дифрактограммы пленки ММПА воздушно-сухих и водонасыщенных образцов (рис. 2а, кривая 1, 2), практически подобны, но отличаются по ширине и смещению положения пиков при углах 2θ от 19.69° до 20.12° и от 23.84° до 24.2° и увеличением аморфного гало (рис. 2а, кривая 2 на вставке). Согласно ранним исследованиям пик при $2\theta = 20.3^\circ$ принадлежит к (200) плоскости, а пик при $2\theta = 23.7^\circ$ принадлежит к (002)/(202) плоскостям α -формы ПА 6 [29]. В свою очередь можно заметить перегиб на рентгенограмме в районе $2\theta \sim 21.6^\circ$, который возникает при дифракции от плоскостей (200) и (201) γ -формы.

Таблица 3. Микроструктурные параметры ММПА⁺, МФФК пленок

Мембрана		Относительная интенсивность кристаллических пиков		Относительная интенсивность аморфных пиков		ОКР (н.м.)		РСК%
ММПА ⁺	Параметры	$I_{(200)}$	$I_{(002)/(202)}$	I		$L_{(200)}$	$L_{(002)/(202)}$	
	Воздушно-сухой	0.135 (*) ($2\theta = 19.7^\circ$)	0.296 ($2\theta = 23.8^\circ$)	0.44 ($2\theta = 20.8^\circ$)		5.4	6.9	
	Водонасыщенный	0.07 ($2\theta = 20.07^\circ$)	0.14 ($2\theta = 24.2^\circ$)	0.84 ($2\theta = 23.1^\circ$)		13.1	6.6	24%
МФФК	Параметры	$I_{(100)}$ ПВДФ	$I_{(100)}$ ПЭТФ	ПВДФ	ПЭТФ	$L_{(100)}$	$L_{(100)}$	65%
	Воздушно-сухой	0.06 ($2\theta = 17.6^\circ$)	0.29 ($2\theta = 25.87^\circ$)	0.35 ($2\theta = 18.5^\circ$)	–	7.9	5.4	
	Водонасыщенный	0.08 ($2\theta = 17.4^\circ$)	0.20 ($2\theta = 25.55^\circ$)	0.27 ($2\theta = 17.78^\circ$)	0.25 ($2\theta = 24.69^\circ$)	6.6	6.9	

(*) В скобках отмечены углы, соответствующие дифракционным пикам.

Однако, выполненные ранее исследования термических свойств мембраны ММПА методами ДСК указывают, что в образцах выявляются кристаллиты ПА 66 α -фазы. Характерные дифракционные пики ПА 66 проявляются при $2\theta = 20.1^\circ$ (α_1 -пик) и 23.8° (α_2 -пик) от соответствующих плоскостей (100) и (010/110) α -фазы [30] которые на экспериментальной дифрактограмме маскируются рефлексами ПА 6. Поэтому для извлечения информации об эволюции надмолекулярной структуры полимера была проведена деконволюция кривых интенсивности рентгеновского рассеяния от пленки ММПА (а ниже и для МФФК). На каждой рентгенограмме выделялась область дифракции в углах 2θ от $\sim 10^\circ$ до $\sim 35^\circ$, проводилось линейное вычитание фоновой составляющей, далее подбирались количество Гауссовых функций необходимых соответствию профиля кривой рентгенограммы с наибольшим коэффициентом регрессии. В нашем случае, хорошая подгонка была выполнена суперпозицией пятью функций Гаусса при $R^2 = 0.993$ ((рис. 2а, 2в), кривая 1, 2), со вставками). Широкий пик, отмеченный пунктиром, относится к аморфной фазе.

Результаты расчетов микроструктурных параметров из процедуры деконволюции рентгенограмм от соответствующих кристаллографических плоскостей титульной фазы ПА 6 (это (200) и (002)/(202)) приведены в табл. 3.

Из анализа табличных данных следует, что приведенная интенсивность рефлекса от (200) плоскости водонасыщенного образца уменьшается с 0.135 до 0.07, а от плоскостей (002)/(202) с 0.296 до 0.14 практически в два раза, а относительная интенсивность аморфного пика увеличивается в 1.9 раза. Это означает, что вода на границе раздела полимер-вода, вследствие образования водородных связей разрушает мелкие дефектные кристаллиты, увеличивая аморфную фазу. При

этом отметим, гидратная вода смещает угловое положение аморфного гало в область больших углов дифракции с $2\theta = 20.87^\circ$ до 23.16° . Следуя формальному признаку можно утверждать, что вода за счет капиллярного эффекта увеличивает плотность аморфной составляющей полиамида. Таким образом, вода меняет кристаллическую и аморфную фазы полимерной пленки ММПА. Рентгеновская степень кристалличности уменьшается с 56 до 24% (табл. 3). Приведенная интегральная интенсивность рефлексов рассчитывалась по отношению к интегральной интенсивности под всей кривой рассеяния в углах от $2\theta \sim 10^\circ$ до $\sim 35^\circ$.

Средний размер кристаллитов определяли, используя уравнение Шеррера–Селякова

$$D = k\lambda/\beta \cos \theta, \quad (3)$$

а рентгеновскую степень кристалличности (РСК) определяли по традиционной методике [31].

Эффект изменения плотности аморфной фазы наблюдается и на дифрактограмме полимерной гидрофильной мембраны МПС, структура которой полностью аморфна. На (рис. 2б, кривая 2), видно, что положение максимума аморфного гало для водонасыщенного образца пленки смещается в сторону больших углов по сравнению с воздушно-сухим (рис. 2б, кривая 1) на величину $\Delta 2\theta = 0.84^\circ$ с уменьшением Брегговского параметра от $d = 0.547$ нм до $d = 0.523$ нм.

Дифрактограммы воздушно-сухого и водонасыщенного образцов МФФК мембраны представлены на рис (рис. 2в, кривая 1 и кривая 2 соответственно). Известно [32], что МФФК мембрана композитна и сформирована на основе сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТФЭ) (ПВДФ) на полимерном каркасе из полипропилена или лавсана (ПЭТФ). Выше отмечалось, что каркас мембраны МФФК по

данным ДСК выполнен из лавсана – (ПЭТФ). Кристаллическая фаза ПВДФ сополимеров винилиденфторида + тетрафторэтилена характеризуется наличием трех основных полиморфных модификаций, отличающихся конформацией и характером упаковки макромолекул в элементарной ячейке. Выделяют три основных полиморфных модификации α , β , γ [17], α -фаза является стабильной и наиболее распространенной из кристаллических фаз. На рентгенограммах α -фаза проявляется характерными рефлексами в при $2\theta = 17.66^\circ$, 18.30° и 19.90° от плоскостей (100), (020) и (110) соответственно и пиком при $2\theta = 26.70^\circ$, соответствующему дифракции от плоскости (021) [33]. Кристаллическая структура полиэтилентерефталата (ПЭТФ [34] с параметрами элементарной ячейки $a = 0.45$ нм, $b = 0.59$ нм, $c = 10.7$ нм [35], идентифицируется дифракционными пиками при t $2\theta = 17^\circ$, 23° , 26° , от кристаллографических плоскостей (010), (110), (100). Необходимо отметить, что оси макромолекул ПВДФ и ПЭТФ в кристаллических ячейках располагаются параллельно кристаллографической оси c и плоскости поверхности пленки, что является критерием, определяющим особые свойства композитного материала мембраны, его кристалличности и термостойкости.

Сравнение экспериментальных рентгенограмм с данными авторов [17, 36] по рентгеноструктурному исследованию чистых ПВДФ и ПЭТФ полимеров позволяет допустить, что дифрактограмма от образцов МФФК мембраны представляет суперпозицию двух кристаллических фаз кополимеров перекрывающих друг друга. Рефлексы от воздушно-сухого образца при $2\theta = 17.48^\circ$, 19.11° от соответствующих плоскостей (100), (110) ПВДФ маскируют рефлекс при $2\theta \sim 17.23^\circ$ от плоскости (010) ПЭТФ, а рефлексы при $2\theta \sim 22.72^\circ$; 25.92° от плоскостей ((110) (100)) ПЭТФ маскирует пик при $2\theta = 26.70^\circ$ от плоскости (021) ПВДФ. На дифрактограмме от воднонасыщенного образца не наблюдается дополнительных рефлексов, но заметно отличается их интенсивность и положение. Угловое смещение рефлексов в сторону малых дифракционных углов, отражает обычный процесс расширения кристаллитов. Для идентификации наблюдаемых фактов, которые свидетельствуют о структурных изменениях фаз в образцах МФФК мембраны, была проведена деконволюция кривых интенсивности рентгеновского рассеяния. Кривые рентгеновского рассеяния удалось удовлетворительно симитировать суммой шестью функциями Гаусса при $R^2 = 0.992$, из которых два широких пика, отмеченные пунктирными линиями (рис. 2в на вставке), соответствуют аморфным фазам.

В табл. 3 приведены микроскопические параметры, которые определяются рефлексами основных кристаллографических плоскостей при

$2\theta = 17.48^\circ$ от (100) для ПВДФ фазы, а при $2\theta = 25.92^\circ$ от (100) фазы ПЭТФ. Табличные данные свидетельствуют: 1) в сополимере ПВДФ воднонасыщенного образца приведенная интенсивность рефлекса от (100) плоскости увеличивается на 25%, а аморфной фазы уменьшается на 23%, размеры ОКР уменьшаются с 7.9 до 6.6 нм; 2) в сополимере ПЭТФ интенсивность рефлекса от (100) плоскости уменьшается на 30%, но одновременно в этой области кристаллического рефлекса выделяется аморфное гало при $2\theta = 24.9^\circ$, размеры ОКР увеличиваются с 5.4 до 6.9 нм. Отмеченное не симбатное изменение размеров кристаллитов свидетельствует о различной энергии водородных связей возникающих между молекулами сополимеров и молекулами гидратной воды. Увеличение приведенной интенсивности рефлекса при $2\theta = 17.48^\circ$ от (100) плоскости для сополимера ПВДФ на 25% при уменьшении ОКР возможно связано с наложением отражения от плоскости (010) при $2\theta \sim 17.23^\circ$ для ПЭТФ. Таким образом, можно утверждать, что гидратная вода увеличивает аморфизацию кополимеров мембраны МФФК, уменьшая плотность упаковки сегментов аморфной фазы. Кристалличность полимерной основы мембраны уменьшается от 65 до 48%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований по изменению кристалличности и аморфности в поверхностных слоях, микрофильтрационных пленок, методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенодифрактометрии можно сделать следующие выводы:

1. На основании термических исследований следует отметить, что в микрофильтрационных мембранах присутствует гидратная (связанная) и не гидратная вода, между которыми нет четкой границы. Можно отметить, что поровое пространство блокируется молекулами гидратной воды в большей мере для пленки ММПА, чем для МФФК. При этом следует заметить, что на эндотерме испарения воды для пленки МПС проявляется пик при температуре $T = 84.0^\circ\text{C}$, а для пленки МФФК – два пика при $T = 66.3^\circ\text{C}$, и $T = 81.5^\circ\text{C}$. Эта важная особенность, очевидно, отражает сложную кластерную структуру не гидратной воды.

2. Результаты рентгеновских исследований свидетельствуют о структурных изменениях фаз в образцах пленок ММПА и МФФК. С позиции отмеченных структурных особенностей эти изменения указывают на различный характер взаимодействия молекул воды с молекулами сополимеров, очевидно α -фаза ПВДФ проявляет более сильные гидрофобные свойства, чем ПЭТФ. Таким образом, сорбированная вода изменяет надмолекулярную структуру в аморфной и кристал-

лической фазах полимерной пленки МФФК, а кристалличность уменьшается с 65 до 48%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ельяшевич Г.К., Курьиндин И.С., Лаврентьев В.К., Попова Е.Н., Вукосек В. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. Вып. 10. С. 1975.
2. Вольфкович Ю.М., Кардаш М.М., Кононенко Н.А., Александров Г.В., Черняева М.А. // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 12. С. 1243.
3. Hossieny N., Shaayega V., Ameli A., Saniei M., Park C.B. // Polymer. 2017. V. 112. P. 208.
4. Xu W., Zhang R., Liu W., Zhu J., Dong X., Go H., Hu G.H. // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 5931.
5. Fernández-D'Aras B., Balko J., Baumann R.P., Pösel E., Dabbous R., Eling B., Thurn-Albrecht T., Müller A.J. // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 7952.
6. Toroghi M., Raisi A., Aroujalian A. // Polym. Adv. Technol. 2014. V. 25. P. 711.
7. Amouamouha M., Badalians Gholikandi G. // Membranes (Basel). 2017. V. 12. № 7(4). P. 64.
8. Ronova I.A., Kryuchkova S.V., Yablokova M.Y., Alentiev A.Y., Gasanova L.G., Buzin M.I., Kepman A.V. // High Performance Polymers. 2018. V. 30(1). P. 58.
9. Aslamazova T.R., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Y., Lomovskoi V.A., Tsvadze A.Y. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 6. P. 1081.
10. Belova T., Ershova L., Ratchina T. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19(6). С. 673.
11. Крючкова С.В., Яблокова М.Ю., Алентьев А.Ю., Гасанова Л.Г., Кепман А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2017. Т. 58. № 3. С. 126.
12. Федотова А.В., Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О., Абдуллин И.Ш., Свергузова С.В. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 5. С. 167.
13. Панов Ю.Т., Тарасов А.В., Лепешин С.А., Ермолаева Е.В. // Современные наукоемкие технологии. 2015. № 12-2. С. 258.
14. Bureau M.N., Denault J., Cole K.C., Enright G.D. // Polymer Engineering and Science. 2002. V. 42. P. 1897.
15. Li L., Li C.Y., Ni C., Rong L., Hsiao B. // Polymer. 2007. V. 48. P. 3452.
16. Lu Y., Zhang Y., Zhang G., Yang M., Yan S. and Shen D. // Polymer. 2004. V. 45. P. 8999.
17. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. № 10(65). С. 936.
18. Антонова Л.В., Матвеева В.Г., Твердохлебов С.И., Бузник В.М. // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 4. С. 30.
19. Bellare A., Cohen R.E., Argon A.S. // Polymer. 1993. V. 34. P. 1393.
20. Starkweather H.W., Jr., Zoller P., Jones G.A. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn. 1984. V. 22. P. 1615.
21. Лунатов Ю.С. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
22. Спецпрактикум / Под редакцией чл.-корр РАН, проф. В.П. Шибаева. М.: МГУ, 2013.
23. Kunugi T., Chida K., Suzuki A. // J. Applied Polymer Science. 1998. V. 67. P. 1993.
24. Zaroulis J.S., Boyce M.C. // Polymer. 1997. V. 38. P. 1303.
25. Teyssedre G., Bernes A., Lacabanne C. // J. Polym. Sci. Pol. Phys. 1993. V. 31. № 13. P. 2027.
26. Priya J.P. // J. Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2002. V. 41. P. 31.
27. Вода в полимерах / Под ред. С.М. Роуланда. М.: Мир, 1984. 555 с.
28. Kohan M. Nylon Plastics Handbook, Hanser // Gardner Publications, Inc.: Cincinnati, 1995.
29. Li L., Li C.Y., Ni C., Rong L., Hsiao B. // Polymer 2007. V. 48. 3452.
30. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА. 1999. 628 с.
31. Hult E., Iversen J., Sugiyama J. // Cellulose. 2003. № 10. P. 103.
32. Технофильтр: сайт ООО НПП Технофильтр. [Электронный ресурс]. Дата обновления: 15.10.2019. URL: <https://www.technofilter.ru/prod/laboratornaya-filtraciya/filtr-disc/mffk/> (дата обращения: 10.02.2020).
33. Gregorio R. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. P. 3272–3279.
34. Daubeny R. de P., Bunn C.W., Brown C.J. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1954. V. 226. P. 531.
35. Daubeny R. de P., Bunn C.W., Brown C.J. Proc. Roy. Soc. A226. 1955. 531 – электронный ресурс.
36. Arkhangelsky E., Kuzmenko D., Gitis V. // J. Membr. Sci. 2007. V. 305. P. 176–184.