

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 66.081.6

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ И СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В МИКРОФИЛЬТРАЦИОННОЙ ПОЛИАМИДНОЙ МЕМБРАНЕ

© 2024 г. С. И. Лазарев^а, Ю. М. Головин^а, Д. Н. Коновалов^{а, *},
Э. Ю. Яновская^б, Д. С. Лазарев^а

^аТамбовский государственный технический университет,
ул. Советская, 106, Тамбов, 392000 Россия

^бРоссийский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова,
ул. Островитянова, 1, Москва, 117997 Россия

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2023 г.

После доработки 15.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

В работе представлены результаты исследований структурных превращений и состояния воды в образцах нерабочей, водонасыщенной и рабочей мембраны ММК-045 методами ИК-спектроскопии НПВО и рентгенофазным анализом. Идентифицированы три типа водородных связей—(–CO...H₂O...CO–) (III) тип ~30 кДж/моль, H₂O...HN (II) тип ~16 кДж/моль, (I) тип ~9 кДж/моль. Сорбционная вода в водонасыщенном образце, уменьшая энергию межмолекулярных (N–H...O=C) связей, меняет конфигурацию макромолекул ПА-6 без изменения транс-конформеров. В то же время, ИК-спектр НПВО образца рабочей мембраны (отсутствие полосы поглощения при 1478 см^{–1}), демонстрирует разрыв Н-связей, сопровождающий изменения конфигурации молекул с увеличением гош-конформеров. Проявление сложной полосы поглощения при ~1723 см^{–1} и 1737 см^{–1}, отнесенной к терминальным карбоксильным группам (COOH), свидетельствует о деструкции макромолекул ПА-6. Исчезновение полосы поглощения при ~3089 см^{–1} впервые экспериментально подтверждает связь между явлением Ферми-резонанса в молекулах полимера и деструкцией макромолекул ПА-6 до элементарных структурных единиц. Рентгеновские исследования свидетельствуют о структурных изменениях в основном на надмолекулярном уровне в образцах ММК-045 мембраны. В водонасыщенном образце плотность молекул в аморфной фазе увеличивается ($2\theta = 26.4^\circ$), а в рабочем уменьшается ($2\theta = 20.9^\circ$). Общая кристалличность в образце рабочей мембраны относительно нерабочей уменьшилась с 36% до 33% отнюдь не в результате перекристаллизации, а уменьшения кристаллитов α -фазы и увеличения кристаллических образований γ -фазы с несовершенной кристаллической структурой.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, рентгеновские исследования, поверхность, мембрана, гош-конформация, трансформация, Ферми-резонанс, надмолекулярный уровень, аморфная фаза, кристалличность, сорбционная вода

DOI: 10.31857/S0044185624020057, EDN: NQZBUH

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы о состоянии воды и структурных перестройках кристалличности и аморфности в полимерных мембранах до настоящего времени остаются весьма дискуссионными. Авторы работы [1] методами ИК-спектроскопии, оптической и электронной микроскопии исследовали пористую структуру полимерных трековых мембран, перфорированных пленок и пленок мокрого формования. В результате исследований предложен эффективный ИК-спектральный метод оценки пористости полимерного

образца, позволяющий находить размер пор, их концентрацию и распределение по размерам. В работе [2] авторами приведены результаты исследования активного и дренажного слоев композитных пленок (мембран) УПМ-50 и УПМ-100 до и после воздействия трансмембранного давления методами ИК-спектров отражения, рентгеновского рассеяния и растровой электронной микроскопии. Установлено, что изменения в ИК-спектре рабочего образца вызваны разрушениями слабых связей C=O...H–N амидного фрагмента полисульфонамидной пленки. Рентгеновское рассеяние исходного и рабочего

образцов в интервале углов 2θ от $10\text{--}35^\circ$ фиксируется тремя интенсивными рефлексами при углах $2\theta \sim 17.23, 22.24, 25.41^\circ$ от кристаллографических плоскостей ((010), (100) и (110)), соответствующих кристаллической структуре лавсана. В работе [3] приведены исследования по разработке технологий производства наноструктурных полимерных композиционных пористых мембран на основе биоинертных термопластов, позволяющих использовать их для проведения ультрафильтрационных процессов в медицине. Для создания полимерных мембран с высокими механическими свойствами используют в качестве полимерной основы полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиамиды (ПА), политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полиметилметакрилат (ПММА). Наиболее же перспективным полимером, объединяющим высокие механические свойства и разрешенным к применению в медицине, является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), на котором проведены исследования структуры пленок СВМПЭ после облучения тяжелыми ионами с различной плотностью потока. Авторами работы [4] методами ИК- и УФ-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована морфология трековых мембран на основе ПЭТФ и ПП с различным диаметром треков и их поверхностной плотностью. Построены кривые распределения числа треков в зависимости от их среднего размера. Аналогичные кривые распределения получены на основе данных метода ИК-спектроскопии, хорошо согласующиеся с результатами метода СЭМ. Установлено, что с ростом степени пористости (диаметра треков и их поверхностной плотности) фоновое упругое рассеяние на КР-спектрах увеличивается по линейному закону. В работе [5] авторы провели исследования для картирования пористости полимерных мембран с использованием инфракрасной (ИК) спектроскопии. Результаты указывают, что объемная пористость исследуемой мембраны довольно однородна, в то время как поверхностная пористость характеризуется систематическими локальными отклонениями от ее среднего значения, примерно до 30%. ИК-спектроскопия оказывается подходящим и простым методом для характеристики распределения пористости мембран. Авторами работы [6] исследован молекулярный транспорт в пористых средах, где изучена система “полимер–мембрана–катализатор” (ПКМА), состоящая из ПЭТ-мембран с четко определенной структурой пор, покрытых термочувствительным полимером (поли(н-изопро-

пилакриламид), или п-НИПАМ), соединенных с *situ* ATR-IR ячейкой, содержащая палладий, нанесенная на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Предложена мультифизическая модель транспорта и хемосорбции СО на РСМА, которая предполагает, что задержка вызвана сильным сродством молекул СО с полимерными щетками. В работе [7] использовалась инфракрасная спектроскопия с нарушенным полным отражением (НПВО) и преобразованием Фурье (FTIR) для изучения характеристики химической природы видов обрастания на различных спирально-навитых мембранах, эксплуатируемых на заводе SWR соляного раствора. ATR/FTIR показал отчетливое усиление амида I (1650 см^{-1}) и амида II (1550 см^{-1}) полос, указывающих на белок, и полоса растяжения C–O, связанная с полисахаридами, видна около 1040 см^{-1} . Отложения, удаленные с поверхности мембран, показали отчетливые полосы при 3270 и 1080 см^{-1} , связанные с аминогруппой/полисахаридом. В работе [8] авторами исследовался режим набухания полимерной мембраны Нафион в воде, налитой в кювету, с помощью инфракрасной Фурье-спектрометрии. Интерес к этим исследованиям обусловлен тем, что при набухании мембраны Нафион в кювете, размер которой значительно превышает толщину мембраны, происходит эффективное разматывание полимерных волокон в объем воды. Образующиеся нанопузырьки в кювете “уносятся” растущими волокнами в сторону окна кюветы, и в зоне возникающих механических напряжений может происходить коалесценция (схлопывание) нанопузырьков, что должно способствовать образованию полости. Это косвенно подтверждается результатами, полученными в настоящей работе.

В работе [9] по ИК-Фурье-спектроскопии авторами исследован режим набухания полимерной мембраны Нафион в воде, залитой в кювету, характерный размер которой порядка толщины самой мембраны. Однако этот процесс не был изучен в случае, когда область, которую могут занять размотанные в объеме жидкости полимерные волокна, ограничена размером кюветы. Показано, что в этом случае временная динамика перехода полимера из гидрофобного в гидрофильное состояние имеет ряд специфических особенностей, которые зависят от размера кюветы, а также от изотопного состава, содержания ионов и предварительной обработки воды. Авторами работы [10] исследована зависимость физико-химических свойств от состава полимерных мембран, включений на основе ПВХ с применением методов ослабленного полного отражения Фурье-трансформации, инфракрасной

спектроскопии (ATR-FTIR), а также сканирующей электронной микроскопии (SEM). Видимость всех характерных полос в спектрах ATR-FTIR подтвердила наличие отдельных компонентов в мембранах: полимера, пластификатора и носителей. Это также свидетельствовало об отсутствии признаков образования ковалентной связи между полимером, пластификатором и носителем. Могут присутствовать только ван-дер-ваальсовы или водородные связи. Более того, на СЭМ-изображениях исследуемых ПИМ наблюдалась шероховатая поверхность без пор. Мембраны для ультраfiltrации, адсорбирующие ионы, предоставляют интересную возможность удаления токсичных ионов из воды. Кроме того, также возможно восстановить ценные элементы. В этой работе продемонстрированы две простые стратегии модификации полиакрилонитрильных мембран анион- и катион-адсорбирующими группами. В работе [11] авторы модифицировали мембраны, чтобы они имели положительно заряженные аминогруппы или отрицательно заряженные карбоксильные группы. Этот успех реакций был подтвержден с помощью ИК-спектроскопии и измерения дзета-потенциала. Мембраны, несущие отрицательно заряженные группы, давали отрицательный дзета-потенциал и имели изоэлектрическую точку при $\text{pH} = 3.6$, тогда как мембраны, несущие положительно заряженные группы, имели положительный дзета-потенциал в анализируемом диапазоне pH . Следовательно, эти мембраны являются хорошими кандидатами для очистки водных потоков, содержащих опасные ионы.

Выполненный анализ работ [1–11] указывает на актуальность и перспективность исследований состояния воды и структурных трансформаций в полимерных мембранах при взаимодействии полимер + вода + давление. Поэтому данная работа представляет результаты исследований

микроfiltrационной полиамидной мембраны ММК-045 в различных состояниях — нерабочая, водонасыщенная, рабочая (после проведения 3–4 часового эксперимента на установке по очистке водно-органического раствора) методами ИК-спектроскопии НПВО и рентгенофазного анализа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являются образцы коммерческой микроfiltrационной мембраны ММК-045 производства ООО НПП “Технофильтр”, г. Владимир [12], основные характеристики которой приведены в табл. 1. ИК-спектры НПВО регистрировали с применением Фурье-спектрометра (Jasco FT/IR 6700 на приставке НПВО с кристаллом ZnSe (угол отражения 45°) в области частот $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и количеством сканов 32) от нерабочих, водонасыщенных и рабочих образцов ММК-045 мембраны со стороны активного слоя и приведены на рис. 1. Образцы выдерживали на воздухе при температуре 22° и затем хранили в эксикаторе. Образец водонасыщенной мембраны помещался в дистиллированную воду на 3 часа и после удаления влаги использовался в эксперименте.

Рентгенограммы образцов мембраны ММК-045 были получены с помощью дифрактометра D2 Phaser (Bruker AXS, Германия) по методу на “отражение” ($\text{CuK}\alpha$ излучение с длиной волны $\lambda = 0.1542\text{ нм}$ в интервале $2\theta = 5\text{--}45^\circ$) при разных углах источника излучения и детектора, а затем объединяли полученные сканы в одну дифрактограмму, приведенную на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По химическому составу молекулярная структура нейлона-6 соответствует формуле

Таблица 1. Технические и эксплуатационные характеристики мембраны [12]

Марка мембраны	ММК-045
Давление “точки пузырька” МПа (атм), не менее	0.24 (2.40)
Производительность filtration по очищенной воде, при 0.1 МПа (1 атм), $\text{см}^3 / (\text{см}^2 \text{ мин})$, не менее	35
Прочность на разрыв, МПа, не менее	2.0
Удлинение при разрыве, %, не менее	20
Максимальный перепад давления, МПа	0.5
Максимальная температура эксплуатации, $^\circ\text{C}$	70 (80 кратковременно)
Диапазон pH	3–14
Материал, на основе которого выполнен активный слой	полиамид

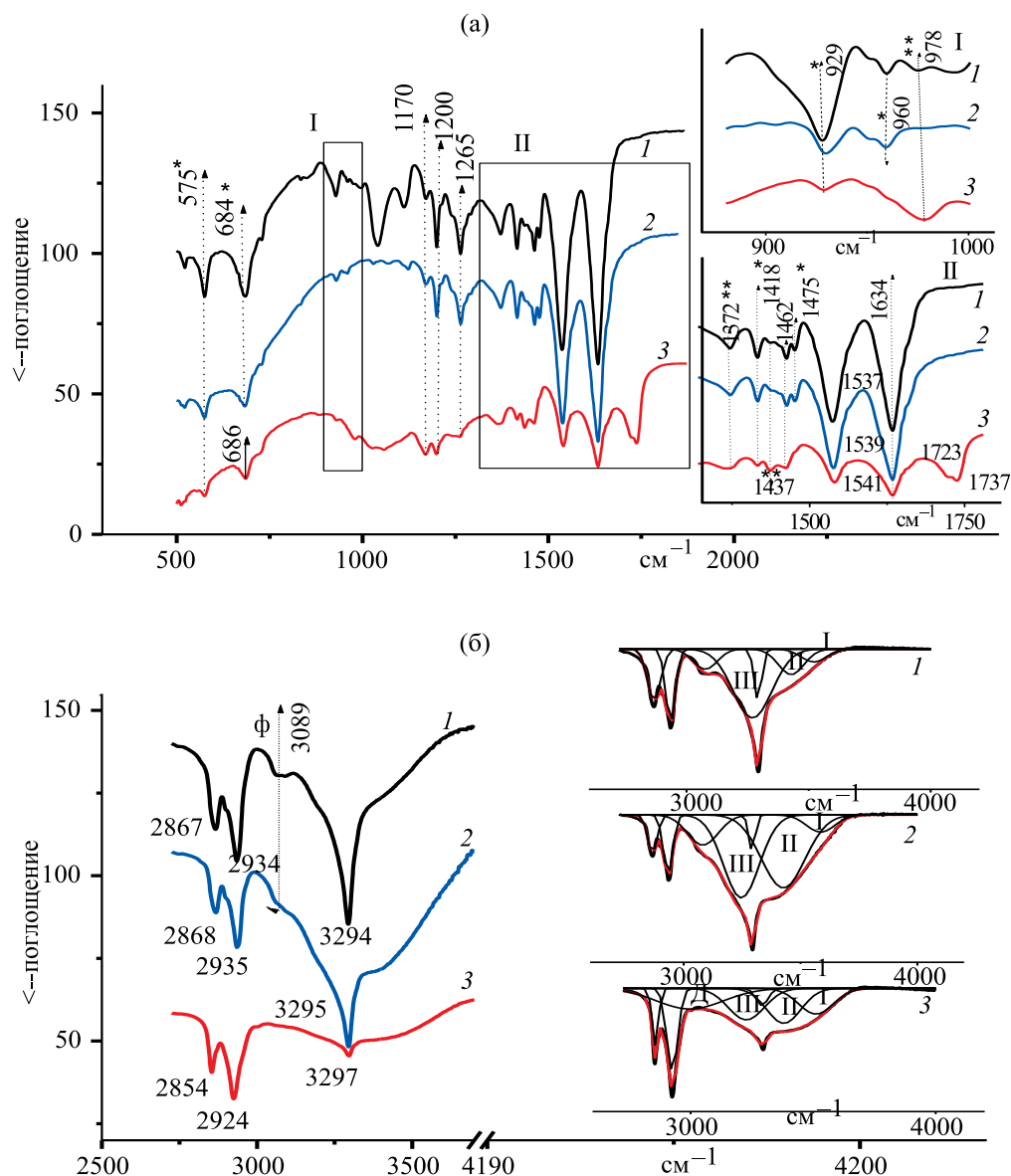


Рис. 1. ИК-спектры образцов ММК-045 мембраны: (а) — область “отпечатков пальцев”, (б) — область валентных колебаний CH_2 , NH , H_2O (вставка — результат деконволюции: 1 — нерабочей, 2 — водонасыщенной, 3 — рабочей). * — α -фаза, ** — γ -фаза.

элементарного звена: $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_n$, где n — степень полимеризации, состоит из амидных групп ($\text{CO}-\text{NH}$), разделенных линейными цепочками метиленовых звеньев $[-(\text{CH}_2)_5-]$, которые проявляются характеристическими колебательными частотами в ИК диапазоне спектров поглощения, представленных на рис. 1. Хорошо известно, что нейлон-6 имеет две основные кристаллические структуры: α - и γ -формы. Кристаллические формы структурно различаются по направлению полиамидных цепочек и их конформации. В α -форме цепи антипараллельны с полностью вытянутой зигзагообразной транс-конформацией, а в γ -форме цепи парал-

лельны с закрученной спиральной гош-конфигурацией [13]. Взаимодействия между цепочками не одинаковы в двух кристаллических формах. В γ -фазе изломанная структура позволяет амидным группам $\text{N}-\text{H}$ образовывать H -связи с $\text{C}=\text{O}$ как внутри молекулярных слоев, так и между ними, тогда как в α -фазе водородные связи между фрагментами NH и CO в соседних цепочках образуют двумерные листовидные структуры исключительно внутри молекулярных слоев.

Сравнения ИК-спектров НПВО образцов мембраны и интерпретация полос поглощения с привлечением литературных данных [14, 15]

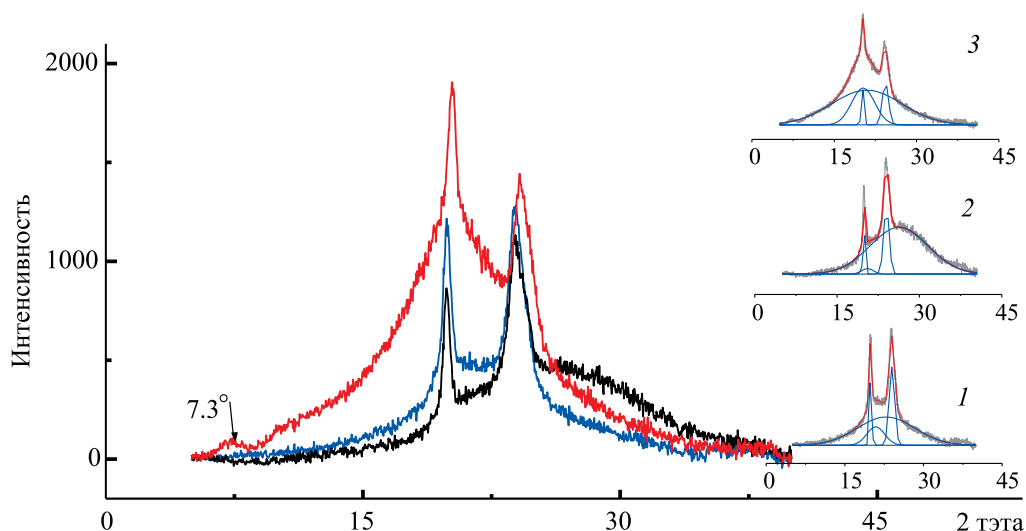


Рис. 2. Дифрактограммы образцов мембраны ММК-045 (вставка – результат деконволюции дифрактограмм образцов: 1 – нерабочего; 2 – водонасыщенного; 3 – рабочего).

показывают, что в области частот от 2700 см^{-1} до 4000 см^{-1} (рис. 1б) проявляются полосы поглощения амидной и метиленовой групп. Так, на фоне широкой полосы колебаний атомов ОН-групп в образцах мембраны регистрируется интенсивная полоса при $\sim 3294\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям атомов NH-групп, связанных водородом с С=О-группами полиамидных цепей, и слабая полоса при $\sim 3089\text{ см}^{-1}$ – обертоном амида II (резонанс Ферми). Полосы валентных колебаний алифатических групп полиамидной цепи $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ проявляются при $\sim 2934\text{ см}^{-1}$ и $\sim 2867\text{ см}^{-1}$ соответственно. Отметим, что в образце рабочей мембраны частота колебаний атомов NH-групп смещается в высокочастотную область спектра до $\sim 3297\text{ см}^{-1}$ (на 3 см^{-1}), а полоса при $\sim 3089\text{ см}^{-1}$ исчезает. Частоты ν_{as} и ν_{s} С–Н-групп смещаются в низкочастотную область спектра до $\sim 2924\text{ см}^{-1}$ и $\sim 2854\text{ см}^{-1}$ ($\sim 10\text{ см}^{-1}$) соответственно.

Диапазон ИК-спектров от 500 см^{-1} до 1750 см^{-1} (область “отпечатков пальцев”), представленный на рис. 1а, отражает сложные колебательные режимы, включающие колебания множества молекулярных групп, как из аморфной, так и из кристаллической областей и представляет информацию о морфологии кристалла ПА-6 [16]. Отметим, что на ИК-спектрах НПВО всех образцов ММК-045 мембраны фиксируются две сильные полосы поглощения при $\sim 1634\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1537\text{ см}^{-1}$, относящиеся к полосам амида I (С=О) и амида II (в основном обусловленные растяжением CN и деформацией NH в плоскости) соответственно. Эти полосы характерны для амидных групп, расположен-

ных в транс-конформации. Однако в ИК-спектре образца рабочей мембраны частота амида II 1537 см^{-1} смещается до 1541 см^{-1} . В образцах нерабочей и водонасыщенной мембраны проявляются полосы при $\sim 1475\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1417\text{ см}^{-1}$, отнесенные к ножничным колебаниям $-\text{CH}_2-$ звеньев этилена, а в образце рабочей мембраны фиксируется лишь полоса при $\sim 1417\text{ см}^{-1}$. Кроме этого полосы поглощения ножничных колебаний метиленовых CH_2 -групп макромолекул ПА-6 проявляются и при $\sim 1462\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1436\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения колебаний амида III и примыкающих CH_2 -групп фиксируются при $\sim 1373\text{ см}^{-1}$ (амид III + веерное CH_2), 1264 см^{-1} (амид III + веерное CH_2), 1200 см^{-1} (амид III + веерное + кручение CH_2). Полосы поглощения при $\sim 1111\text{ см}^{-1}$ и 1041 см^{-1} , характерные колебательным движениям алифатического скелета (C–C), исчезают в образце водонасыщенной мембраны и проявляются диффузной полосой при $\sim 1060\text{ см}^{-1}$ в образце рабочей мембраны. Колебания атомов CO...NH-групп между соседними цепями в плоскости регистрируются при $\sim 1170\text{ см}^{-1}$, $\sim 959\text{ см}^{-1}$ и $\sim 929\text{ см}^{-1}$, $\sim 978\text{ см}^{-1}$. Внеплоскостные деформационные колебания групп NH (амид V) и C=O (амид VI) (полосы “кристалличности”) наблюдаются при $\sim 684\text{ см}^{-1}$ и $\sim 575\text{ см}^{-1}$ соответственно. Таким образом, ИК-спектры подтверждают наличие всех функциональных групп ПА-6 в образцах мембраны ММК-045. Однако сравнения ИК-спектров выявляют не только различия в интенсивностях и частотах, но и отсутствие или проявление новых полос поглощения, что, естественно, отражает структурную трансформацию в образцах

полиамидной матрицы мембраны ММК-045. С целью получения количественной информации мы отслеживали изменения приведенных интегральных интенсивностей характеристических полос поглощения ПА-6 в области “отпечатков пальцев”, используя в качестве внутреннего стандарта полосу 1170 см^{-1} [17]. Анализ полос поглощения в интервале частот $2700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ проводили по результатам деконволюции всего участка спектра (см. рис. 16) с использованием программного обеспечения “ORIGIN-7.5”.

Данные ИК-спектроскопии представлены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что в ИК-спектрах (рис. 16) 1 и 3-образцов рабочей по отношению к образцу нерабочей мембраны интенсивность валентных колебаний атомов NH-групп уменьшается в ~ 3.5 раза со смещением полосы поглощения в высокочастотную область на 4 см^{-1} (от 3293 см^{-1} до 3298 см^{-1}). Интенсивность полосы деформационных колебания NH (амид II) уменьшилась в ~ 1.5 и сместилась с 1537 см^{-1} до 1540 см^{-1} ($\sim 3\text{ см}^{-1}$). Эти результаты предполагают, что вода, обладая высоким сродством к амидным и карбонильным группам, разрушает часть межмолекулярных водородных связей (NH...CO) типа и, как следствие, повышает подвижность молекул и конформацию в сегментах цепи полиамида [18]. Взаимодействиями ПА-6 + вода могут быть объяснены и изменения ИК-спектров образцов мембраны в области ножничных колебаний CH_2 -групп метиленовых звеньев цепи. Известно, что полосы ножничных коле-

баний CH_2 -групп рядом с амидными группами являются маркерами конформации молекул полиамида [19]. В модификации транс-конформации молекулярной цепи ПА-6 α -формы полоса поглощения ножничных колебаний CH_2 -звеньев смежных с группами NH проявляется при 1478 см^{-1} , а полосы поглощения смежных с C=O -группами – при 1417 см^{-1} . Как отмечают авторы работы [19], изменение конформации макромолекул происходит в результате, и, прежде всего, за счет поворота элементарного звена полимерной цепи вокруг связи C-N в группе $\text{-CH}_2\text{-NH-}$ из-за более низкого энергетического барьера по сравнению с поворотом вокруг связи C-C в группе $\text{-CH}_2\text{-CO-}$. Поэтому можно утверждать, что в образце рабочей мембраны отсутствие полосы поглощения при 1478 см^{-1} свидетельствует об относительном увеличении числа молекул в модификации γ -формы (рис. 1а, вставка II). Конформационную трансформацию полимерных цепей в образцах проследили, используя чувствительный эмпирический маркер конформационного порядка [20]. В полимерных материалах – это отношение интегральных интенсивностей ν_{as} и ν_{s} -частот метиленовых групп (CH_2), т.е. $I[\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)] / I[\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)]$. Известно, что в α -форме валентные колебания CH_2 алифатической группы проявляются на более высоких частотах, по сравнению с частотами γ -формы. В нашем случае это соотношение увеличилось до 2.5 раз в образце рабочей мембраны относительно нерабочей (табл. 2), что свидетельствует

Таблица 2. Приведенные интенсивности характерных полос поглощения и параметры водородных связей молекул воды в образцах полиамидной мембраны ММК-045

образец	приведенные интенсивности					Параметры Н-связей молекул воды		
	$\frac{I_{\text{NH}}(3292)}{I(1170)}$	$\frac{I_{\text{CH}_2(2864)}}{I_{\text{CH}_2(2934)}}$	$\frac{I_{\text{NH}}(1537)}{I_{\text{CO}}(1634)}$	$\frac{I(928)}{I(973)}$	$\frac{I(684)}{I(1170)}$	$\nu, \text{см}^{-1}$ (III) тип	$\nu, \text{см}^{-1}$ (II) тип	$\nu, \text{см}^{-1}$ (I) тип
						Массовая доля воды		
						Энергия связи, кДж/моль		
нерабочий	11.3	1.03	0.80	40.0	3.7	3270 0.74 27.3	3429 0.18 15.9	3522 0.08 9.2
водонасыщенный	8.5	1.52	0.73	20.8	2.5	3247 0.45 28.9	3427 0.48 16.0	3586 0.07 4.6
рабочий	2.2	2.5	0.71	0.16	0.6	3227 0.36 30.4	3380 0.37 19.4	3511 0.27 10.0

Примечание: деконволюция выполнена с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.998$.

об уменьшение транс-конформационного порядка макромолекул ПА-6. Дополнительным утверждением является уменьшение соотношения $I(928 \text{ см}^{-1}) / I(979 \text{ см}^{-1})$ (α/γ), нормированных полос регулярности в образце рабочей мембраны по отношению к образцу нерабочей мембраны с 40 до 0.16, что указывает на увеличение молекулярных цепей в конфигурации γ -формы (рис. 1а, вставка I). Кроме того, обнаруживается влияние воды на кристаллические области. Так, приведенная интегральная интенсивность полос “кристалличности” α -фазы ПА-6 при $\sim 684 \text{ см}^{-1}$ (амид V) и при $\sim 575 \text{ см}^{-1}$ (амид VI) уменьшается, в частности, для полосы поглощения при $\sim 684 \text{ см}^{-1}$ (амид V) в образце рабочей мембраны с 3.7 до 0.6. Сравнительный анализ ИК-спектров образцов мембраны в области частот $2700\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ позволил определить структуру адсорбированной воды в аморфной фазе ПА-6, поскольку считается, что большая часть воды поступает только в аморфную область полиамидов [21]. По результатам деконволюции представляется разумным предположить, что мы наблюдаем три типа структуры водородных связей ОН-групп (три Гауссиана – каждый может быть поставлен в соответствие с одной из гидроксильных групп, (I), (II), (III) типа), а их параметры дают возможность определить энергию связи (рис. 1б, вставка I, 2, 3, табл. 2). Т.е. вода в ПА-6 находится в трех состояниях: (III) тип – прочносвязанная ($\sim 3227 \text{ см}^{-1}$), (II) тип – слабосвязанная ($\sim 3380 \text{ см}^{-1}$) и (I) тип – капиллярная (кластерная) вода ($\sim 3511 \text{ см}^{-1}$). Связь (III) типа образована протонами молекулы воды между двумя карбонильными группами соседних молекул посредством свободных электронных пар на атомах кислорода ($-\text{CO}\dots\text{H}_2\text{O}\dots\text{CO}-$) $\sim 30 \text{ кДж/моль}$. (II) тип водородной связи образуется между $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HN}$, не образуя связи с $-\text{CO}$ $\sim 16 \text{ кДж/моль}$, и (I) тип связи внутри молекул воды в кластере (капиллярная) $\sim 9 \text{ кДж/моль}$, что согласуется с результатами работы [22].

Энергию водородной связи рассчитывали по уравнению [23]:

$$E_{\text{ОН}} = \frac{1}{K} \times \frac{v_0 - v}{v_0}, \quad (1)$$

где v_0 – частота поглощения свободной гидроксильной группой ($v_0 = 3650 \text{ см}^{-1}$); v – наблюдаемая частота поглощения гидроксильной группой, включенной в водородную связь; $\frac{1}{K} = 2.625 \times 10^2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Сравнения энергий связей ($-\text{CO}\dots\text{H}_2\text{O}\dots\text{CO}-$) 30 кДж/моль (III) тип с межмолекулярными связями ПА-6 ($\text{NH}\dots\text{CO}$) $\sim 25 \text{ кДж/моль}$ убедительно

указывают на конкурирующую роль водородной связи (III) типа в деструкции Н-связей ($\text{NH}\dots\text{CO}$). Разрыв этих связей предполагает уменьшение отношения интегральных интенсивностей полос поглощения амид II (-1537 см^{-1}) / амид I (-1634 см^{-1}). Величина этого соотношения в образце рабочей мембраны уменьшилась от 0.81 до 0.71 образца нерабочей мембраны.

Массовую долю водородных связей определяли по отношению интегральной интенсивности пика, соответствующего типу водородной связи, к суммарной интенсивности пиков трех типов водородных связей согласно результатам деконволюции (рис. 1б, вставка I, 2, 3). Данные сведены в табл. 2.

Из табличных данных следует, что доли связанной и капиллярной воды перераспределяются в образцах мембраны ММК-045. Так, в рабочем образце связанная и капиллярная вода распределены практически равномерно. Перераспределение воды по типам Н-связей в образцах мембраны является следствием изменения плотности молекул аморфной фазы в результате увеличения молекулярных цепей γ -формы. Разрыв водородных связей не только уменьшает межцепочечные силы сцепления, но, очевидно, влияет и на деструкцию молекул ПА-6. Свидетельством этого является проявление в ИК-спектре образца рабочей мембраны дуплетной полосы поглощения при $\sim 1723 \text{ см}^{-1}$ и 1737 см^{-1} . Известно [23], что разрыв цепи полиамидов происходит по $-\text{NH}-\text{CO}-$ связям в окрестности карбонильной группы, а реакция этой реактивной группы с водой приводит к образованию терминальных групп $-\text{COOH}$ и NH_2 . Поэтому в ИК-спектре образца рабочей мембраны проявляется полоса карбоксильной группы в мономерном и димерном состояниях при $\sim 1723 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1737 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Полоса поглощения водородных связей в димере выявляется при деконволюции и соответствует пиковой частоте при $\sim 2997 \text{ см}^{-1}$ (Гауссиан Д) (рис. 1б, вставка 2), энергия которой равна 47.6 кДж/моль . Что касается частот колебаний первичного амида NH_2 , то они маскируются в полосах поглощения вторичного амида. В завершении остановимся на интерпретации полосы поглощения при $\sim 3089 \text{ см}^{-1}$, соответствующей Ферми-резонансу, совершенно замечательному явлению в научном и структурном планах [24].

Ферми-резонанс в полимерных молекулах с точки зрения физики проявляется при наличии двух факторов – одинаковые квантовые состояния 2-х осцилляторов (принадлежность колебательных уровней к одному типу симме-

трии) и механическая связь между ними. Т.е. в мономерной элементарной группе ПА-6 не должен априори проявляться Ферми-резонанс. Наименьшая структурная единица, в которой должен проявляться резонанс Ферми, это двумерная группа в транс-конфигурации. Следовательно, исчезновение полосы поглощения при $\sim 3089 \text{ см}^{-1}$ является прямым доказательством деструкции молекул полиамида ПА-6 до одной элементарной группы, в которой нет двух осцилляторов ($-\text{NH}-$).

Таким образом, анализ ИК-спектров исследованных образцов, в первую очередь, свидетельствует о надмолекулярном изменении молекул аморфной фазы, вызванных водой и давлением. В водонасыщенном образце в результате уменьшения энергии водородных связей ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$) между цепями меняется конфигурация макромолекул при постоянстве транс-конформеров (присутствуют полосы поглощения при 1478 см^{-1} и при 1417 см^{-1}). В то же время, ИК-спектр образца рабочей мембраны (отсутствует полоса поглощения при 1478 см^{-1}) демонстрирует разрыв Н-связей, сопровождающий изменения конформации молекул с преобладанием гош-конформеров как энергетически выгодной. Такое явление возможно объяснить наиболее сильными водородными связями между молекулами воды и межмолекулярными CO -группами ($-\text{CO}\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CO}-$) (III) тип $\sim 30 \text{ кДж/моль}$). Уменьшение интенсивности полос “кристалличности” амид V при $\sim 684 \text{ см}^{-1}$ и амид VI при $\sim 575 \text{ см}^{-1}$, отнесенных к кристаллитам ПА-6 α -фазы, указывает на проникновение молекул воды в пограничные области кристаллит-аморфная фаза. Впервые установлена связь между деструкцией (разрыв) полиамидных молекул по $-\text{NH}-\text{CO}$ -связям до мономерных единиц ПА-6 и явлением Ферми-резонанса (исчезновение полосы при $\sim 3089 \text{ см}^{-1}$). Методами деконволюции идентифицированы три типа водородных связей между фрагментами полиамидных молекул и молекулами воды $-(\text{CO}\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CO}-)$ (III) тип $\sim 30 \text{ кДж/моль}$, $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HN}$ (II) тип $\sim 16 \text{ кДж/моль}$, (I) тип $\sim 9 \text{ кДж/моль}$. Перераспределение воды по типам Н-связей в образцах мембраны является следствием изменения плотности молекул аморфной фазы.

Рентгенограммы образцов, представленных на рис. 2, содержат два узких пика при $2\theta = 19.9^\circ$ (α_1) и $2\theta = 23.9^\circ$ (α_2) на фоне аморфного гало. Отличие рентгенограмм можно заметить лишь по возникновению между пиками небольшого наплыва у пика (α_1) (рис. 2, вставка 1, 2, 3), интенсивность которого увеличивается в образце рабочей мембраны. Известно, что ПА-6 представляет собой типичный полукристаллический

полимер, кристаллическая структура которого полиморфна, обычно образует две стабильные фазы α - и γ -типа, различающиеся морфологией упаковки молекулярных цепей. Дифракционные пики, наблюдаемые во всех образцах согласно работам [25–27], проявляются в результате отражения от плоскостей кристалла (200) и (002/202) кристаллической α -фазы соответственно, а наплыв у пика α_1 связан с отражением от кристаллической плоскости (100), относящейся к γ -фазе.

Для разделения отражений, связанных с α -, γ - и аморфной фазами выполнялась деконволюция кривых рентгеновского рассеяния с использованием программного обеспечения “ORIGIN-7.5”. После создания базовой линии от 5 до 45° кривые рассеяния были смоделированы 4-мя пиками Гаусса и идентифицированы кристаллические пики, соответствующие углам дифракции α_1 , α_2 и γ , а также пик аморфного гало (рис. 2, вставка 1, 2, 3). В целом, совпадение между моделью и экспериментальными данными было достаточным, с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.998$. Значения результатов деконволюции использовали для оценки структурных параметров образцов мембраны. Степень рентгеновской кристалличности (РСК) каждой фазы рассчитывали по отношению площадей кристаллических отражений к общей площади кривой рассеяния (аморфной + кристаллической), а межплоскостные параметры (d) элементарной ячейки определяли согласно соотношению Дебая. Значения структурных параметров, полученных на основе деконволюции рентгенограмм, представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что α -фаза в большей степени подвержена изменениям. Так, в образце рабочей по отношению к нерабочей мембране наблюдается уменьшение интенсивности кристаллических пиков α_1 , α_2 практически в два раза (с 6 до 3% и с 17 до 7%) соответственно (табл. 3, столбец 2) и смещение пиков в область больших углов до $2\theta = 20.2^\circ$ (α_1) ($d = 0.440 \text{ нм}$) и $2\theta = 24.3^\circ$ (α_2) ($d = 0.370 \text{ нм}$). Это свидетельствует об относительном уменьшении кристаллитов в результате увеличения их плотности. Изменение углового положения аморфного гало (смещение составляет -2°) для нерабочего образца с $2\theta = 22.9^\circ$ до 20.9° указывает на уменьшение относительной плотности макромолекул аморфной фазы. Общая кристалличность для нерабочей мембраны составляет 36%. Увеличение γ -фазы до 23% на фоне уменьшения кристалличности α -фазы свидетельствует, на наш взгляд, не о перекристаллизации α - в γ -фазу, а об уменьшении размеров кристаллитов (рис. 2, встав-

Таблица 3. Рентгеноструктурные параметры образцов полиамидной мембраны ММК-045 по результатам деконволюции

образец	параметры				РСК, %
	$2\theta(\alpha_1)$	$2\theta(\alpha_2)$	$2\theta(\gamma)$	2θ аморфной фазы	
	Межплоскостной параметр d (нм)				
	Массовая доля кристаллитов, %				
нерабочий	19.9	23.9	20.9	22.9	36
	0.447	0.374	0.425		
	6	17	13		
водонасыщенный	29.9	23.9	20.6	26.4	17
	0.447	0.374	0.433		
	4	11	2		
рабочий	20.2	24.3	20.3	20.9	33
	0.440	0.370	0.438		
	3	7	23		

ка 2, табл. 2). Подобное утверждение основано на том, что поток, облегчая диффузию молекул воды в менее упорядоченные и дефектные пограничные участки межфазного пространства, разрушает межмолекулярные Н-связи. Нарушение межмолекулярных связей инициирует реорганизацию молекул в гош-конформацию и, как следствие, приводит к увеличению кристаллической структуры γ -формы. Угловое положение пика γ -фазы при $2\theta = 20.3^\circ$ ($d = 0.438$ нм) и значительная его полуширина ($\beta = 4.2^\circ$) указывает на образование мелких кристаллитов с довольно неупорядоченной кристаллической структурой. Увеличение γ -фазы в образце рабочей мембраны подтверждается экспериментально проявлением на рентгенограмме пика от плоскости (020) при $2\theta = 7.3^\circ$ ($d \approx 1.2$ нм), что не наблюдалось в нерабочем образце с массовой долей γ -фазы равной 13%. Заметим, что это направление связано с главной молекулярной осью ПА-6 (ось (2)) и свидетельствует о перпендикулярности молекул ПА-6 к поверхности мембраны. Наводит на мысль, что молекулы фибрилов γ -фазы в объеме мембраны ориентируются по направлению диффузионного потока, т.е. перпендикулярно плоскости мембраны. При этом общая кристалличность составила для рабочего образца 33%.

Анализ рентгенограммы водонасыщенного образца (рис. 2, вставка 2) и данные из табл. 2 указывают на уменьшение кристалличности γ -фазы в 6.5 раза и смещение пика аморфного гало до $2\theta = 26.4^\circ$, что свидетельствует о повышении степени упорядоченности молекулярных цепей аморфной фазы. Зафиксированные изменения можно связать с проникновением

воды не только в аморфную область, но и в межфазное пограничное пространство кристаллит-аморфная фаза, и разрушением границ кристаллита. Общая кристалличность водонасыщенного образца составила 17%. Это подтверждается исследованиями ИК-спектров. Таким образом, рентгеновские исследования показывают, что структурные превращения при взаимодействии вода + полимер в полиамидной мембране ММК-045 происходят в основном на надмолекулярном уровне. Однако стационарные и динамические условия набухания инициируют перестройки полиамида в разных структурных образованиях. Так, диффузионный поток (динамическая вода) в рабочем образце инициирует образование кристаллической γ -фазы, а сорбционная вода (водонасыщенный образец) разрушает. Сорбционная вода увеличивает плотность молекул аморфной фазы, напротив, динамическая вода уменьшает. Эти заключения согласуются с исследованиями и интерпретацией ИК-спектров НПВО образцов нерабочей, водонасыщенной и рабочей мембраны ММК-045.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе выполненных исследований и результатов их интерпретации можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что ИК-спектр образца рабочей мембраны демонстрирует разрыв Н-связей между полимерными цепями, сопровождающий изменения конфигурации молекул, которые принимают гош-конформацию как энергетически выгодную. Методами деконволюции иден-

тифицированы три типа водородных связей – ($-\text{CO}\dots\text{H}_2\text{O}\dots\text{CO}-$) (III) тип ~ 30 кДж/моль, $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HN}$ (II) тип ~ 16 кДж/моль, (I) тип ~ 9 кДж/моль. Перераспределение массовой доли воды, согласно типам Н-связей, в образцах мембраны свидетельствует об изменении плотности молекул аморфной фазы.

2. Уменьшение интенсивности приведенных полос кристалличности свидетельствует, что влажность индуцирует нарушение порядка и в кристаллической области рабочего и водонасыщенного образцов. Впервые установлена связь между деструкцией (разрывом) полиамидных молекул по $-\text{NH}-\text{CO}-$ связям до мономерных единиц ПА-6 и явлением Ферми-резонанса.

3. Рентгеновские исследования показывают, что структурные изменения в полиамидной мембране ММК-045 происходят в основном на надмолекулярном уровне при взаимодействии вода + полимер. Однако стационарные и динамические условия набухания инициируют перестройки полиамида в разных структурных образованиях. Диффузионный поток воды инициирует образование кристаллической γ -фазы, а сорбционная вода разрушает. Сорбционная вода увеличивает плотность молекул аморфной фазы, напротив, динамическая вода уменьшает. Общая кристалличность (РСК) в образце рабочей по отношению к нерабочей мембраны уменьшается с 36 до 33%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № FEMU-2024-0011, по теме исследований “Теоретические и экспериментальные исследования электрокинетических и структурных характеристик полимерных мембран посредством применения искусственных нейронных сетей в процессах электромембранной очистки промышленных растворов, содержащих ионы металлов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П.М., Малинин М.Н., Хижняк С.Д. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2005. Т. 47. № 6. С. 1066.
2. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Хорохорина И.В. и др. Анализ влияния трансмембранного давления на изменение структурных и транспортных свойств активного и дренажного слоев композитных пленок УПМ-50 и УПМ-100 // Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1398. DOI: 10.31857/S0044453720090150
3. Сенатов Ф.С., Сенатова С.И., Горшенков М.В. и др. // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 5. <https://science-education.ru/ru/article/view?id=10046> (дата обращения: 06.06.2023).
4. Королева О.Е., Григорьева И.А., Иванова А.И. и др. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2018. № 3. С. 119. DOI: 10.26456/vtchem13
5. Kiefer J., Rasul N.H., Ghosh P.K. et al. // Journal of Membrane Science. 2014. V. 452. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.022>
6. Enes da Silva M.J., Banerjee A., Lefferts L. et al. // ChemCatChem. 2022. V. 14. I. 10. P. e202101835. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101835>
7. Rahman M.M., Al-Sulaimi S., Farooque A.M. // Applied Water Science. 2018. № 8. P. 183. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0806-7>
8. Bunkin N.F., Bashkin S.V., Gudkov S.V. et al. // Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences. 2022. V. 100. № 1. P. 122. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-1-122-140>
9. Bunkin N.F., Kozlov V.A., Kir'yanova M.S. et al. // Optics and Spectroscopy. 2021. V. 129. № 4. P. 460. DOI 10.1134/S0030400X2104007X
10. Witt K., Radzyńska-Lenarcik E. Characterization of PVC-based polymer inclusion membranes with phosphonium ionic liquids // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2019. V. 138. P. 4437. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08912-3>
11. Kishore Chand A.A., Bajer B., Schneider E.S. et al. // Membranes. 2022. № 12. P. 580. <https://doi.org/10.3390/membranes12060580>
12. URL: <https://www.technofilter.ru/catalog/laboratory-filtration/filtrovalnye-membrany/mmk/> (дата обращения: 01.06.2023).
13. Okada A., Kawasumi M., Tajima I. et al. // Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. P. 1363.
14. Fornes T.D., Paul D.R. // Polymer. 2003. V. 44. № 14. P. 3945.
15. Murthy N.S. // Polymer Communications. 1991. V. 32. № 10. P. 301.
16. Wu Q., Liu X., Berglund L.A. // Polymer. 2002. V. 43. P. 2445.
17. Inc. J. Polym Sci B: Polym Phys. 2001. V. 39. P. 536.
18. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M. et al. // J Mater Res. 1993. № 8. P. 1185.
19. Yoshioka Y., Tashiro K.J. // Phys. Chem. 2003. V. 107. P. 11835.
20. Fornes T.D., Paul D.R. // Polymer. 2003. V. 44 № 14. P. 3945.
21. Illers K.H. // Makromol. Chem. 1960. V. 38. P. 168.
22. Puffr R., Bebeda J. // Journal of polymer science. Part C. 1967. № 16. P. 79.
23. Rusu G., Rusu E. // High performance polymer. 2004. V. 16. P. 569.
24. URL: <https://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tara-sevich-spectr-IK/lecture-3-2020.pdf> (дата обращения: 01.06.2023).
25. Arimoto H.J. // Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1964. V. 2. № 5. P. 2283.
26. Suzuki H., Ishii S., Sato H. et al. // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 575. P. 36.
27. Pepin J., Miri V., Lefebvre J.-M. // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 564.