

УДК 66.081.63

ТЕРМИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В АКТИВНОМ СЛОЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВЫХ МЕМБРАН

© 2021 г. С. И. Лазарев^{a, *}, Ю. М. Головин^a, Д. А. Родионов^{a, **},
О. А. Абоносимов^a, А. Ю. Селиванов^a

^aТамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru

**e-mail: dimok-407@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.

После доработки 22.02.2021 г.

Принята к публикации 25.02.2021 г.

Представлен аналитический обзор по исследованию структурных изменений в мембранах. Методом термогравиметрии исследованы ультрафильтрационные пленки политетрафторэтиленовых мембран в температурном интервале от 30 до 500°C. Проведен анализ термических данных, который указывает на то, что в диапазоне температур от 100–215°C происходит первая стадия деструкции, где величина потерянной массы для воздушносухого образца составляет 33%, а для водонасыщенного образца потеря массы составляет 10%, что в три раза меньше, чем у первого образца. Для рабочего образца наблюдается медленный процесс изменения массы в широком интервале температур от 100 до 410°C, что при общей потере массы составляет порядка около 9%. Вторая стадия деструкции происходит в интервале температур от 410 до 500°C с потерей массы для воздушносухого образца на 61% и для водонасыщенного образца на 85%, а рабочий образец при этом теряет 86% массы. Данные по рентгеноструктурному анализу позволяют сделать вывод, что воздействие воды и трансмембранного давления приводит к существенному изменению морфологии молекул полимера на надмолекулярном уровне. Если для воздушносухого образца политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембраны наблюдается диффузный характер рефлекса с максимумом при $2\theta = 12^\circ$, то для водонасыщенного образца проявляется интенсивный пик дифракции при $2\theta = 17^\circ$ на фоне аморфного гало. Для рабочего образца рефлекс отличается компактной структурой с резким несимметричным пиком при $2\theta = 13.8^\circ$. Взаимодополняющими методами термогравиметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгеноструктурным анализом и гравиметрии установлено, что конформационные изменения молекул в матрице политетрафторэтиленовой мембраны происходят в результате отрыва боковых мономеров или олигомеров и их сублимации из объема пленки под влиянием трансмембранного давления и взаимодействия молекул воды.

Ключевые слова: термогравиметрия, дифференциально-сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, политетрафторэтиленовая мембрана, деструкция, активный слой, олигомеры, мономеры, гравиметрия.

DOI: 10.31857/S1028096021090089

ВВЕДЕНИЕ

При разделении технологических растворов и сточных вод баромембранными и электромембранными методами наиболее важным является исследование системы “мембранная пленка–раствор” (особенно их структурных характеристик) при изменяющейся температуре раствора и ряда других параметров процесса. В работе [1] методами рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что с повышением температуры от-

жига в пленках жесткоэластических образцов полипропилена увеличивается толщина 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 своих исследованиях авторы работы [2] представили данные о структуре катодных каталитических слоев воздушно-водородных топливных элементов и разработали модель тепломассопереноса и

массопереноса в этих слоях. Авторами работы [3] проведена оценка состояния воды и предельных алифатических спиртов в катионообменных мембранных материалах различной химической природы. На основании результатов термогравиметрического анализа предложен расчет кинетических параметров процессов дегидратации и десольватации материалов, на основе которого сформулирован вывод о влиянии матрицы мембранного материала на состояние воды и спиртов в полимерах. В работе [4] 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 после прививки серебра поверхность мембран стала более гидрофобной, при этом однородность поверхности увеличилась. В источнике [5] отмечается, что процесс образования полимерной пленки происходит на первых двух стадиях. На третьей ступени при $T = 453$ К протекает процесс высокотемпературной дегидроциклизации, где проходит процесс отщепления воды с образованием имидных связей, а также удаление остатков растворителя из продукта. Авторами работы [6] на основе пространственно-энергетических представлений разработана методология оценки энергии активации диффузионных процессов в биологических пленках. Исследованию кристалличности наноматериалов посвящена работа [7], где авторы методами рентгенографии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии изучали образование нанокристаллов при деформации в аморфных сплавах на основе алюминия, железа, кобальта. Образованию нанокристаллов способствует наличие большого количества пересекающихся полос сдвига, а также повышение температуры материала в области полосы сдвига при интенсивной пластической деформации. Авторами работы [8] представлены результаты золь-гель-синтеза с участием тетраэтоксисилана и гетероароматических производных сульфокислот (2-фенил-5-бензимидазолсульфокислота и 3-пиридинсульфокислота) в присутствии ортофосфорной кислоты и поливинилбутираля, которые привели к получению пленок, обладающих хорошей протонной проводимостью, удельной электропроводностью при 353 К, ионообменной емкостью и энергией активации протонного переноса более 20 кДж/моль. В работе [9] отмечается, что золь-гель-синтезом с участием сополимеров 4-винилпиридина с 2-гидроксиэтилметакрилатом и тетраэтоксисилана получены гибридные пленки, состоящие из полимерной матрицы, в которой равномерно распределены частицы гид-

ратированного диоксида кремния. Гибридные пленки характеризуются протонной проводимостью, ионообменной емкостью, и термостойкостью. Авторами работы [10] методом термогравиметрии установлено, что сорбция тирозина и применение мембран в электродиализе вызывают уменьшение деструкции материалов, из которых изготовлены мембраны, что влияет на массоперенос аминокислоты. В статье [11] отмечается, что применение методов ИК-, РФЭ-спектроскопии, термогравиметрии и сканирующей растровой электронной микроскопии позволяет получить удовлетворительные экспериментальные данные по исследованию структуры исследуемых образцов модифицированных трековых мембран на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ ТМ) с диаметром пор 450 ± 12 нм. Исследования кристалличности мембран с использованием методов рентгенодифракции, электронной микроскопии и термического анализа были приведены в статье [12]. Результаты исследований выявили, что полупроницаемые мембраны обладают более равномерным распределением пор по размерам, имеют высокую степень кристалличности и лучшую стойкость к температуре по сравнению с монолитными пленками из целлюлозного материала. В работе [13] показано влияние воздействия плазмы и стерилизации на уменьшение пропускной способности трековых мембран ТМ, связанной с увеличением степени кристалличности и образованием артефактов подобных материалов. В работе [14] авторами выполнен большой обзор, рассмотрены последние научные достижения в области исследования структурных и транспортных характеристик, а также моделирования процессов в перфторированных сульфокислотных мембранах (PFSA). В обзоре рассмотрены проблемы, вытекающие из корреляции различных физических (например, механических) и транспортных факторов, а также свойств с морфологией и структурой мембраны.

На основе проведенного аналитического обзора литературы [1–14], можно отметить, что исследование композиционных пленок с применением методов термогравиметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии и рентгенодифрактометрии позволяет контролировать процесс изменения структуры в поверхностных слоях, оценить влияния трансмембранного давления и воды.

Целью работы является проведение термических и рентгеноструктурных исследований деструктивных изменений в активном слое ультрафильтрационных политетрафторэтиленовых мембран при их различном физическом состоянии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

Таблица 1. Качественные показатели исследуемых пленок

№	Показатель	Ультрафильтрационные политетрафторэтиленовые пленки
1	Внешний вид	Полимерные полупрозрачные или белого цвета пленки на основе политетрафторэтилена материал трубки: стекло-угле- или органопластик
2	Толщина подложки пленки, мкм	3–5% от толщины мембраны
3	Толщина активного слоя пленки, мкм	180–210
4	Приблизительная молекулярная масса задерживаемых веществ, кДа	20–70

1. Провести термогравиметрические исследования термодеструкции ультрафильтрационных политетрафторэтиленовых мембран. Выполнить сравнительный анализ термогравиметрических кривых для воздушносухих, водонасыщенных и рабочих образцов ультрафильтрационной политетрафторэтиленовой мембраны.

2. Выполнить исследования методом ДСК по деструкции активного слоя ультрафильтрационных политетрафторэтиленовых мембран. Провести сравнительный анализ ДСК-кривых для воздушносухих, водонасыщенных и рабочих образцов ультрафильтрационных политетрафторэтиленовых мембран с позиций деструктивных изменений.

3. Методом рентгеноструктурного анализа проанализировать влияния воды и трансмембранного давления на изменение морфологии ультрафильтрационной политетрафторэтиленовой мембраны. Гравиметрическим способом провести исследования по определению степени набухания воздушносухих образцов политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембраны.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На основе проведенного аналитического обзора для исследования была выбрана промышленно выпускаемая политетрафторэтиленовая ультрафильтрационная мембрана, тип элемента БТУ 05/2 (производитель ЗАО НТЦ “Владипор”, г. Владимир) [15, 16]. В экспериментальных исследованиях использовались образцы политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембран – исходной (воздушносухой), водонасыщенной, полученной в результате набухания гравиметрическим методом и рабочей. Качественные показатели исследуемых пленок представлены в табл. 1.

Экспериментальные исследования методом термогравиметрии (ТГ) проводили на термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter (“Netzsch Gerätebau

GmbH”, Германия), работающем в динамическом режиме при постоянной скорости нагрева 10 град/мин в воздушной атмосфере.

Для ДСК-исследований нагрев осуществляли в интервале температур от 30 до 500°C, скорость нагрева составляла 5 град/мин, среда – воздух, нагревание проводили в тиглях из Al₂O₃.

При рентгеноструктурных исследованиях получали дифрактограммы при различных углах между источником излучения и детектором (примерно от 5 до 50 град), затем объединяли полученные дифрактограммы в одну. Протокол экспериментальных данных ТГ, ДСК и рентгеноструктурных исследованиях импортировался в программное обеспечение Origin 7.5 для дальнейшего анализа и определения параметров процесса деструкции [16–19].

Так как в рабочем положении мембрана имеет водонасыщенное состояние, методика проведения исследований по определению водонасыщения образца мембраны (степени набухания) гравиметрическим способом состояла в следующем: проводили взвешивание мембран на аналитических весах Sartorius Ce–124с с классом точности I и ценой деления 0.0001 г; образцы известной массы помещали в бюксы, наполненные дистиллированной водой на три часа; с поверхности мембран убирали влагу впитывающей салфеткой и определяли их массы.

Рабочие образцы ультрафильтрационной политетрафторэтиленовой мембраны при воздействии трансмембранного давления получали на трубчатой ультрафильтрационной установке. Схема установки и методика проведения исследований подробно описана в работе [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термического анализа политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембраны получены при измерениях на воздухе, где

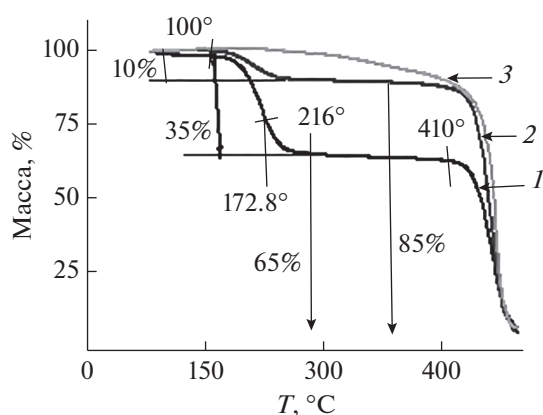


Рис. 1. Термогравиметрические кривые: кривая 1 — воздушносухой образец, кривая 2 — водонасыщенный образец, кривая 3 — рабочий образец.

процесс термодеструкции образца происходит в две стадии: в областях температуры 100–250°C и 450–500°C (рис. 1) Термограмма (ТГ-кривая) для образца политетрафторэтиленовой мембраны (рис. 1) имеет начальный участок, на котором изменение массы для всех образцов практически не меняется. Начальный участок характеризует температурный интервал, в котором отсутствует деструкция материалов при нагревании. На ТГ-кривой четко видно начало ($T_d = 100^\circ\text{C}$) деструкции, т.е. наблюдается отклонение прямой от горизонтального участка (рис. 1). В диапазоне температур от 100 до 215°C происходит первая стадия деструкции, где величина общей потерянной массы составляет 33% для воздушного образца (кривая 1), а для водонасыщенного образца (кривая 2) — 10%, что в три раза меньше, чем для первого образца. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [19]. Далее ТГ-кривая выходит на горизонтальный уровень вплоть до 410°C. На кривой ТГ для рабочего образца (кривая 3) наблюдается медленный процесс изменения массы в широком интервале температур от 100 до 410°C, при этом общая потеря массы составляет порядка 9%.

Вторая стадия деструкции происходит в интервале температур от 410 до 500°C, где воздушносухой образец теряет 61% массы, водонасыщенный образец — 85%, а рабочий образец — 86% массы. Известно, что проявления тепловых осо-

бенностей полимеров (плавления, начала потери молекулярной массы) при нагревании зависят от молекулярной массы макромолекул [20]. Поэтому в низкомолекулярных фазах полимера процессы начинаются при меньших температурах. Следовательно, первая стадия (интервал температур от 100 до 215°C), скорее всего, относится к изменениям в низкомолекулярной фракции, а при дальнейшем нагреве (в интервале температур от 410 до 500°C) идет разложение высокомолекулярных фаз политетрафторэтилена, т.е. происходит процесс пиролиза матрицы политетрафторэтиленовой мембраны, сопровождающийся образованием большого количества различных молекулярных фторуглеродных фрагментов, представляющих собой морфологические формы фторуглеродного полимера. Обратим внимание, что экспериментальные результаты термического анализа фторполимерного продукта, полученные при измерениях в атмосфере воздуха, согласуются с работой [21], в которой авторы отмечают стадийность термической деструкции. Однако наблюдаемый на ТГ-кривой факт уменьшения массы водонасыщенного образца политетрафторэтиленовой мембраны (рис. 1, кривая 2) требует особого внимания при интерпретации подобного эффекта.

С этой целью была проведена работа по исследованию степени набухания образца мембраны гравиметрическим способом. Образец помещали в дистиллированную воду, где вода воздействовала на структуру полимера в течение трехчасового набухания. После трехчасового набухания было установлено, что масса образца уменьшалась на 15–18% (табл. 2). По мнению авторов, это произошло в результате частичного вымывания в процессе взаимодействия воды с полимером низкомолекулярных или мономерных фрагментов полимера, а также примесных по отношению к материалу мембраны — политетрафторэтиленовых соединений, таких как глицерин [22], которые образовались в процессе изготовления мембраны. Это вызвано отрывом примесных молекул, а также, вероятно, боковых олигомеров или мономеров полимерных молекул [21], от поверхности мембраны.

С физической точки зрения, молекулы воды, проникая вследствие наличия водорастворимых примесных молекул в поровое пространство мембраны, производят расклинивающее действие за

Таблица 2. Изменение массы образцов мембран

№ образца	1	2	3	4	5
Масса воздушносухого образца (m_0), г	0.1680	0.2686	0.3754	0.4620	0.6433
Масса набухшего образца (m_n), г	0.1371	0.2202	0.3133	0.3940	0.5358

счет гидрофобных свойств макромолекул ПТФЭ. Поэтому на ТГ-кривых наблюдаются существенные потери массы в образцах, находившихся в воде и в рабочем состоянии.

На ДСК- кривых (рис. 2) для воздушносухих и водонасыщенных образцов (кривые 1 и 2) в температурном интервале от 100 до 215°C наблюдается сложный эндотермический пик. Возможно, что этот эндотермический эффект связан с плавлением низкомолекулярной фазы, как утверждают авторы [21]. Однако отметим, что плавление кристаллитов не должно сопровождаться уменьшением массы. Детальный анализ с привлечением метода деконволюции кривой эндотермического пика показывает, что в данном температурном интервале маскируются два эффекта. Первый эффект: при низких температурах (140°C) плавится кристаллическая фаза, а второй эффект, при котором испаряются из полимерного материала олигомеры и мономеры, относящиеся к аморфной низкомолекулярной фазе, наблюдается при температуре 172°C. Из табл. 3 видно, что площади пиков при температуре ≈140°C для воздушносухого и водонасыщенного образцов практически одинаковы и равны 1.4–1.45, соответственно, а площадь пика при температуре 172°C равна 7.62. Для воздушносухого образца площадь пика уменьшается до 0.95 по сравнению с водонасыщенным образцом, т.е. площадь второго пика симбатна уменьшению массы образца на ТГ-кривой. Для рабочего образца (рис. 2, кривая 3) на ДСК-кривой четко фиксируется единичный пик при температуре 142.8°C и площадью 0.78. Следовательно, особенность наблюдаемого эндотермического эффекта в температурном интервале от 100 до 215°C связана не только с плавлением мелкокристаллических фрагментов, но и с деградацией молекул низкомолекулярной фазы. Заметим, что, отрыв от макромолекул боковых низкомолекулярных фрагментов и их сублимация повышают упорядоченность макромолекул за счет их кинетической подвижности. На ДСК-кривых водонасыщенного и рабочего образцов (рис. 2, кривые 2 и 3 соответственно) эта упорядоченность прояв-

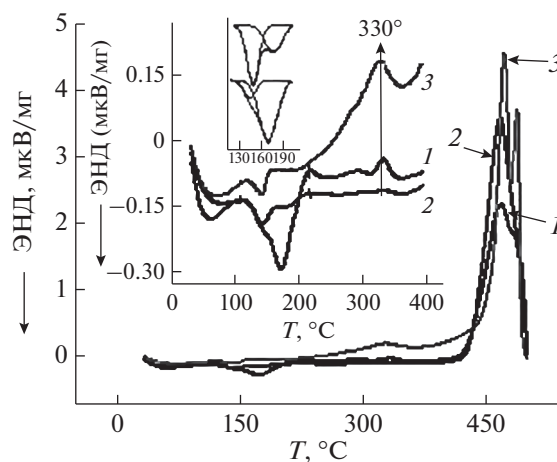


Рис. 2. ДСК-кривые политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембраны (обозначения для рисунка и врезки): кривая 1 – воздушносухой образец, кривая 2 – водонасыщенный образец, кривая 3 – рабочий образец.

ляется продолжительным эндотермическим эффектом от ≈220 до ≈300°C, т.е. низкомолекулярные фрагменты, олигомеры и мономеры формируют на надмолекулярном уровне аморфную фазу для активного слоя из политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембраны.

Второй этап потери массы на ТГ-кривых во всех образцах происходит с выделением тепла. Регистрируемые на ДСК-кривых интенсивные экзотермические пики в интервале температур, от 410 до 500°C свидетельствуют о термоокислительной деструкции ПТФЭ-пленки с образованием большого количества различных молекулярных фторуглеродных фрагментов согласно работам [23].

На рис. 3 представлены данные по рентгеноструктурным исследованиям политетрафторэтиленовой мембраны для воздушносухого, водонасыщенного и рабочего состояния. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что воздействие воды и трансмембранного давления приводит к существенному изменению морфологии полимера на надмолекулярном уровне. Если для

Таблица 3. Параметры деконволюции эндотермического пика на кривых ДСК образцов политетрафторэтиленовых мембран в интервале температур от 100 до 200°C при $R^2 = 0.996$

Параметры	Тип образца		
	Сухой	Водонасыщенный	Отработанный
$T_1, °C$	140	142	142.8
S_1	1.4	1.45	0.78
$T_2, °C$	172.6	176	—
S_2	7.5	0.98	—

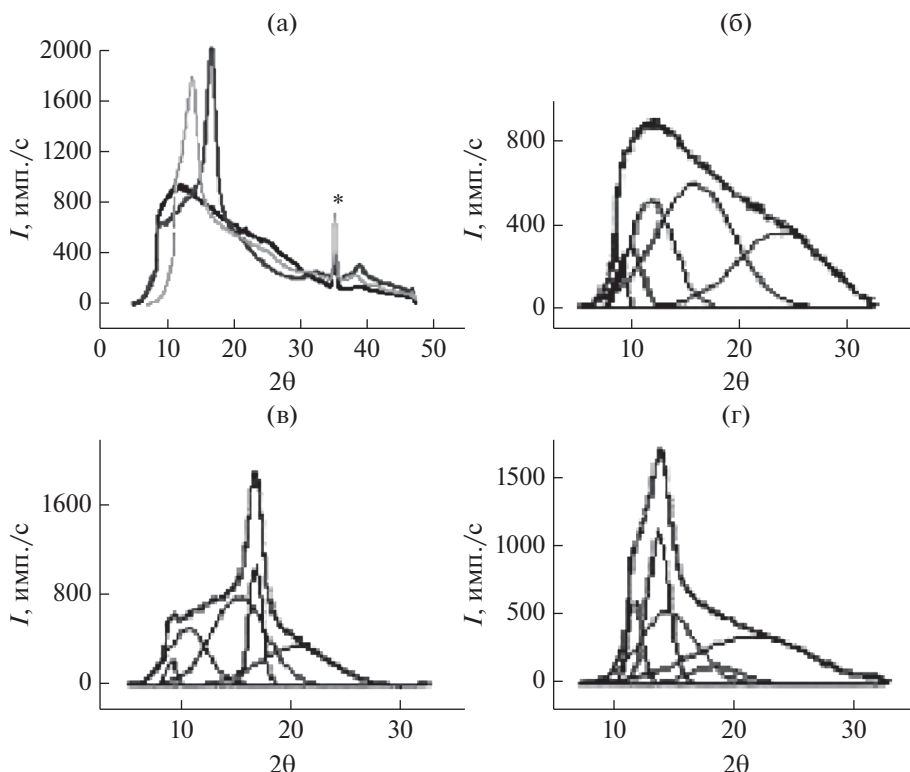


Рис. 3. Рентгенограммы политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембраны: а – рентгенограмма для всех образцов мембран, б – деконволюция воздушносухого образца мембраны, в – деконволюция водонасыщенного образца, г – деконволюция рабочего образца мембраны.

воздушносухого образца политетрафторэтиленовой ультрафильтрационной мембраны наблюдается диффузный характер рефлекса с максимумом при $2\theta = 12^\circ$, то для водонасыщенного образца проявляется интенсивный пик дифракции при $2\theta = 17^\circ$ на фоне аморфного гало. Для водонасыщенного образца (рис. 3в) рефлекс отличается компактной структурой с резким несимметричным пиком при $2\theta = 13.8^\circ$. Известно, что для ПТФЭ должен наблюдаться интенсивный пик, соответствующий брэгговскому углу $2\theta = 18.1^\circ$ от кристаллографической плоскости (100), однако в нашем случае этот

рефлекс смещается в область малых углов. На наш взгляд проявляемое увеличение межплоскостного расстояния в направлении оси (а) отражает воздействия потока воды на материал мембраны при ультрафильтрации. Рассчитанные микроскопические параметры деконволюции рентгеновских рефлексов от пленки ПТФЭ (табл. 4) указывают, что кристалличность увеличивается в водонасыщенном и рабочем образцах (рис. 3в, 3г), а аморфная фаза в объеме образцов неоднородна. Слабые по интенсивности и диффузные рефлексы при $2\theta = 32^\circ$ и 38.1° проявляются во

Таблица 4. Микроскопические параметроны деконволюции рентгеновских рефлексов от образцов политетрафторэтиленовых мембран при $R^2 = 0.997$

Параметры	Тип образца														
	Сухой образец					Водонасыщенный образец (помещенный в воде)					Отработанный в экспериментальной установке				
2θ	9.0	10.0	12.0	16.0	24.3	9.0	10.5	15.2	16.8	20.5	11.8	13.7	14.5	18.5	21.5
Пик β , град	0.68	1.8	4.0	7.6	8.0	0.8	3.6	4.9	1.2	6.4	1.1	1.8	4.5	4.1	9.5
Площадь S пика	222.1	635.1	2429.9	5865.2	3477.1	233.8	2257.6	4882.0	1624.1	2749.3	897.3	2492.5	2971.2	639.2	4155.0
Степень кристалличности, %	7					16					30				

всех образцах, что свидетельствует о неизменности на молекулярном уровне структуры пленки ПТФЭ. Таким образом, методы ТГА, ДСК и рентгеноструктурный анализ позволили установить, что уровень структурных изменений в активном слое пленки ПТФЭ-мембраны возрастает с удалением боковых низкомолекулярных фрагментов из объема пленки. Надмолекулярная структура аморфной фазы пленки неоднородна и состоит из аморфных участков макромолекул с различной плотностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы исследования термогравиметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа позволили установить, что уровень деструктивных изменений в активном слое пленки политетрафторэтиленовой мембраны возрастает с удалением боковых низкомолекулярных фрагментов из объема пленки. Надмолекулярная структура аморфной фазы политетрафторэтиленовой пленки мембраны неоднородна и состоит из аморфных участков макромолекул с различной плотностью. Установлено, что масса образцов при набухании снижается на 15–18% за счет удаления олигомеров, мономеров из объема мембраны, что согласуется с физическими методами исследования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90036.

Исследование выполнены с использованием оборудования научно-образовательного центра “Безотходные и малоотходные технологии” и центра коллективного пользования “Получение и применение полифункциональных наноматериалов “Тамбовского государственного технического университета”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ельяшевич Г.К., Курындин И.С., Лаврентьев В.К., Попова Е.Н., Вукосек В. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. Вып. 10. С. 1975. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.10.46526.097>
2. Кожевин В.М., Томасов А.А., Гуревич С.А., Забродский А.Г. // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 4. С. 438. <https://doi.org/10.7868/S042485701604006X>
3. Котов В.В., Нетесова Г.А., Перегончая О.В., Кузнецова И.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 208.
4. Atouatouha M, Badalians Gholikandi G. // Membranes (Basel). 2017. Т. 12. № 7(4). Р. 64. <https://doi.org/10.3390/membranes7040064>
5. Семилетова Е.С., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф., Дьяконова О.В., Соколова С.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 5. С. 734.
6. Кораблев Г.А., Заиков Г.Е. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2013. № 1(4). С. 72.
7. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2018. № 5. С. 91. <https://doi.org/10.7868/S0207352818050116>
8. Лебедева О.В., Чеснокова А.Н., Бадлуева Т.В., Сипкина Е.И., Ржещицкий А.Э., Пожидаев Ю.Н. // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 5 С. 87. <https://doi.org/10.1134/S2218117215010046>
9. Лебедева О.В., Сипкина Е.И., Пожидаев Ю.Н. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 2. С. 138. <https://doi.org/10.1134/S2218117216020097>
10. Майгурова Н.И., Рёсснер Ф., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2016 Т. 59. Вып. 4. С. 73. <https://doi.org/10.6060/tcct.20165904.5336>
11. Корольков И.В., Машенцева А.А., Гювен О., Здоровец М.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 6. С. 414. <https://doi.org/10.1134/S2218117217060062>
12. Wu S., Qin X., Li M. // J. Industrial Textiles. 2014. V. 44. № 1. P. 85–98.
13. Филиппова Е.О., Корепанов В.И., Пичугин В.Ф. // Журн. технической физики. 2020. Т. 90. № 4. С. 66. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.04.49093.325-19>
14. Kusoglu A., Weber A.Z. // Chemical Reviews. 2017. V. 117(3). P. 987. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>
15. Владипор: сайт ЗАО НТЦ Владипор. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vladipor.ru/> (дата обращения: 29.04.2020).
16. Мулдер М. Введение в мембранные технологии. М.: Мир, 1999. С. 513.
17. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. Новосибирск: Наука, 1982. 128 с.
18. Бузник В.М., Курявый В.Г. // Российский химический журн. 2008. Т. 52. № 3 С. 131.
19. Pompe G., Lappan U., Hausler L. // Thermochem. Acta. 2002. V. 391. P. 257.
20. Родионов Д.А., Лазарев С.И., Эккерт Е.В., Полянский К.К. // Сыроделие и маслоделие. 2020. № 1. С. 40. <https://doi.org/10.31515/2073-4018-2020-1-40-41>
21. Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Курявый В.Г. // Перспективные материалы. 2009. № 5. С. 69.
22. Бильдюкевич А.В., Ермолинская Т.М., Фенько Л.А. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2007. № 11. С. 1979.
23. Мадорский С.Л., Вальковский Д.Г., Выгодский Я.С., Круковский С.П. // Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. С. 328.

Thermal and X-Ray Structural Studies of Structural Changes in the Active Layer of Ultrafiltration Polytetrafluoroethylene Membranes

S. I. Lazarev^{1,*}, Yu. M. Golovin¹, D. A. Rodionov^{1,**}, O. A. Abonosimov¹, and A. Yu. Selivanov¹

¹Tambov State Technical University, Tambov, 392000 Russia

*e-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru

**e-mail: dimok-407@mail.ru

An analytical review on the study of structural changes in membranes is presented. Ultrafiltration films of polytetrafluoroethylene membranes in the temperature range from 30 to 500°C were investigated by thermogravimetry. An analysis of thermal data was carried out, which indicates that in the temperature range from 100 to 215°C, the first stage of destruction occurs, where the value of the lost mass for the air-dry sample is 33%, and for the water-saturated sample, the mass loss is 10%, which is 3 times less than the first sample. For the working sample, a slow process of mass change is observed in a wide temperature range from 100 to 410°C, which with a total weight loss is about 9%. The second stage of destruction occurs in the temperature range from 410 to 500°C with a loss of mass for an air-dry sample by 61 and 85% for a water-saturated sample, and the working sample loses 86% of its mass. The data on X-ray crystallography (X-ray crystallography) allow us to conclude that the effect of water and transmembrane pressure leads to a significant change in the morphology of polymer molecules at the supramolecular level. If for an air-dry sample of a polytetrafluoroethylene ultrafiltration membrane, a diffuse nature of the reflection with a maximum at $2\theta = 12^\circ$ is observed, then for a water-saturated sample an intense diffraction peak appears at $2\theta = 17^\circ$ against the background of an amorphous halo. For the working sample, the reflex has a compact structure with a sharp asymmetric peak at $2\theta = 13.8^\circ$. Complementary methods of TG (thermogravimetry), DSC (differential scanning calorimetry), X-ray diffraction analysis (XRD), and gravimetry have established that conformational changes in molecules in the polytetrafluoroethylene membrane matrix occur as a result of the detachment of side monomers or oligomers and their sublimation from the film volume under the influence of transmembrane pressure and the interaction of water molecules.

Keywords: thermogravimetry, differential scanning calorimetry, X-ray structural analysis, polytetrafluoroethylene membrane, destruction, active layer, oligomers, monomers, gravimetry.