

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 66.081.6

ВЛИЯНИЕ ТРАНСМЕМБРАННОГО ДАВЛЕНИЯ И ДИФФУЗИИ  
ЭФИРНЫХ СУБСТАНЦИЙ НА ТРАНСФОРМАЦИЮ СТРУКТУРЫ  
В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ВИДА УПМ-100 И ПП-190

© 2022 г. С. И. Лазарев<sup>1</sup>, Ю. М. Головин<sup>1</sup>, С. В. Ковалев<sup>1, 2, \*\*</sup>,  
Д. Н. Коновалов<sup>1, \*</sup>, С. И. Котенев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, Тамбов, 392000 Россия

<sup>2</sup>Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,  
ул. Интернациональная, 33, Тамбов, 392000 Россия

\*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

\*\*e-mail: sseedd@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2021 г.

После доработки 09.07.2021 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

В работе исследовано влияние трансмембранного давления и диффузии эфирных субстанций на трансформацию структуры в полимерных мембранах вида УПМ-100 и ПП-190. Термическими методами установлено, что процессы уменьшения массы образцов рабочих пленок для ПП-190 порядка 15%, а для УПМ-100 – 13%, наблюдаемые при температурах 160–220°C, обусловлены деградацией полимерных молекул дренажного слоя. Анализ кривых ТГ и ДСК исходного и рабочего образцов пленок УПМ-100 и ПП-190 позволяет отметить, что трансмембранное давление и диффузия эфирных субстанций вызывают деградацию в основном молекул аморфной фазы дренажного слоя с незначительным уменьшением кристалличности полимерной матрицы. Рентгеноструктурные исследования констатируют, что трансмембранное давление инициирует в композитной УПМ-100 пленке конформацию кристаллитов полимерной ПЭТФ матрицы с ориентацией кристаллографических осей (*a*) и (*b*) под некоторым углом к поверхности пленки, а цепей макромолекул – параллельно поверхности пленки. Сравнения данных рентгеноструктурного анализа показали, что существенные изменения микроструктуры образцов рабочих пленок происходят в межкристаллитной аморфной фазе в результате конформации ламелярных кристаллитов, при этом степени кристалличности полимерных ПП и ПЭТФ матриц уменьшаются на ~10%.

**Ключевые слова:** трансформация, термогравиметрия, деградация, кристалличность, пленки, давление, поверхность, диффузия

**DOI:** 10.31857/S0044185622020127

## ВВЕДЕНИЕ

Методы очистки растворов и сточных вод занимают главенствующую роль в мире, так как государственные органы (природоохранные, контролируемые) стараются снизить негативное воздействие на окружающую среду, в том числе, уменьшить или сократить сброс сточных вод в окружающую среду без должной очистки.

В настоящее время применяются различные методы очистки растворов и сточных вод (фильтрация, центрифугирование, выпарка, сорбция, абсорбция и другие), но одними из более распространенных, по сравнению с имеющимися, являются сорбционные и мембранные. Изучение сорбционных, мембранных методов разделения органических и неорганических растворов, сточных вод, газов и других процессов сталкивается с необходимостью изучения кинетики, морфологии поверхности исследуемых объектов, но мало внимания при этом уделяется исследованию

структурных характеристик материалов, пористых пленок. В настоящее время подобные вопросы решаются с применением различных методов исследования: термогравиметрии, атомно-силовой микроскопии, дифференциальной калориметрии, рентгеноструктурного анализа и других [1–6].

Например, авторами работы [7] 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.

Авторами работы [8] представлены результаты золь-гель синтеза с участием тетраэтоксисилана и гетероароматических производных сульфокислот (2-фенил-5-бензимидазолсульфокислота и 3-пи-

ридинсульфо кислота) в присутствии ортофосфорной кислоты и поливинилбутираля, которые привели к получению пленок, обладающих хорошей протонной проводимостью. Подобные пленки представляют собой гели, состоящие из полимерной матрицы поливинилбутираля, в которой равномерно распределены частицы диоксида кремния, в трехмерную структуру которого механически встроены молекулы гетероароматических производных сульфокислот. Синтезированные подобным образом полимерные пленки характеризуются хорошей удельной электропроводностью при 353 К, ионообменной емкостью и энергией активации протонного переноса в среднем более 20 кДж/мол.

Авторами работы [9] показаны результаты исследования гидратации гетерогенных катионообменных Fumasep FTSM и анионообменных материалов Fumasep FTAM в водородной и гидроксильной формах, соответственно, в форме, сорбирующей аминокислоту (тирозин), а также образцов, использованных в электродиализном концентрировании раствора тирозина. Авторами работы методом термогравиметрии установлено, что сорбция тирозина и применение подобных мембран в электродиализе вызывают уменьшение гидратации материалов, что влияет на массоперенос аминокислоты.

В работе [10] показаны результаты изучения состава и температуры деструкции вторичных полимеров при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Анализ зависимостей ДСК–ТГ показал, что все вторичные полимеры имеют многокомпонентный состав, полимерную составляющую и минеральные добавки. Авторами отмечается, что определение температуры деструкции исследуемого объекта позволило установить температурный режим переработки вторичных полимеров.

В литературе [11] изучено влияние способа пробоподготовки на результаты термогравиметрических (ТГ) испытаний неоднородных композиционных полимерных материалов. Авторами отмечается, что выбранный способ пробоподготовки, обеспечивает хорошую воспроизводимость экспериментов и может использоваться для работоспособности измерительного оборудования.

Авторами работы [12] на основе термогравиметрического анализа результатов исследования предложена кинетическая модель термодеструкции композиции борной кислоты и поливинилового спирта, учитывающая каталитический характер процесса дегидратации и ускоренную карбонизацию, отмечены особенности механизма протекающих процессов.

В работе [13] показаны результаты изменения структуры волокон из углерода при увеличении температуры термомеханической обработки при рентгеноструктурном анализе. На основе исследований сделан вывод о том, что подобный мате-

риал гетерогенен, а на его компонентный состав влияет режим термомеханической обработки. Отмечается, что когерентное рассеяние зависит от угла ориентировки относительно оси исследуемой нити.

В литературе [14] 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.

Роль связанной и капиллярной воды в мембране из работы [15] характеризуется тем, что в ней существуют кристаллические и аморфные области, причем кристаллические области не явно влияют на перенос воды и растворенного вещества. Молекулы воды, проникая в аморфные области, связываются водородными связями с функциональными группами полимера. Образующийся слой связанной воды имеет упорядоченную структуру и не обладает растворяющей способностью. Образование прочных водородных связей с поверхностными ионами пор в аморфных областях и дефектах кристаллитов мембраны ведет, в той или иной степени, к нарушению надмолекулярной структуры полимерной мембраны. В источнике [16] при анализе сульфатных целлюлоз отмечается, что показатели кристалличности и их теплофизические свойства не влияют на прочность вискозного волокна.

Проведенный литературный обзор работ [1–16] по изменению структурных характеристик и деградации поверхностных слоев в пленках УПМ-100 и ПП-190 при взаимодействии с растворами позволил сформулировать цель работы. Целью работы являются исследования воздействия трансмембранного давления и диффузии эфирных субстанций на трансформацию структуры полимерных пленок УПМ-100 и ПП-190 методами термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенографии (РСА).

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являются исходные и рабочие образцы коммерческих пористых пленок УПМ-100 (производства ЗАО НТЦ “Владипор”) и ПП-190 (производства ООО НПП “Технофильтр”) г. Владимир, характеристики которых представлены в табл. 1, 2 [17, 18]. Рабочие образцы вырезались из пленок, отработанных в баромембранной ячейке, которые использовались для очистки или концентрирования эфирных субстанций.

Пористые пленки УПМ применяют для концентрирования и очистки ферментных раство-

**Таблица 1.** Характеристики пористой пленки УПМ-100

Рабочее давление $P$ , МПа	Удельный поток растворителя $J$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> с	Коэффициент задерживания по альбумину 67000Д	Рабочий диапазон рН	Максимальная температура, °С
0.1	$2.33 \times 10^{-4}$	0.97	2–12	100

**Таблица 2.** Характеристики пористой пленки ПП-190

Эффективность удержания частиц, мкм		Начальная производительность по дистиллированной воде, при $P = 0.05$ МПа, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> , мин, не менее	Максимальный перепад давления, МПа	Максимальная температура, К	Диапазон рН
не менее 98%	не менее 95%				
3	2	400	0.5 при 293 К, 0.2 при 353 К	363	2–13

ров, молочного сырья, биологически активных веществ (вирусов, препаратов крови и т.п.), а также для комплектации специальных установок ультрафильтрации [17]. Пористые пленки ПП используются для предварительной и тонкой осветляющей фильтрации жидкостей с высоким уровнем отделения частиц или для снижения нагрузки на мембранные фильтры [18].

Исследования термических характеристик гомогенной ПП и композитной УПМ-100 мембран проводились на анализаторе EXSTAR TG/DTA 7200 (SHI NanoTechnology Inc., Япония) в азотной среде. Температурную шкалу и энтальпию плавления калибровали по стандартному образцу с использованием олова ( $T_{\max} = 231^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = 59$  Дж/г).

Степень кристалличности определяли из соотношения:

$$X_{\text{ДСК}} = \frac{\Delta H_{\text{экс}}}{\Delta H_{100\%}} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $\Delta H_{\text{экс}}$  – величина энтальпии, соответствующая плавлению исследуемого образца, а  $\Delta H_{100\%}$  – энтальпия плавления полностью кристаллического полимера [19].

За энтальпии плавления 100% кристаллического ПП и ПЭТФ были приняты значения 146.5 кДж/кг, 120 Дж/г соответственно [20–22].

Рентгеноструктурные измерения выполняли в центре коллективного пользования научным оборудованием “ТГУ им. Г.Р. Державина” на дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Германия) по методу на отражение при возбуждении длиной волны  $\lambda = 0.1542$  нм в интервале  $2\theta = 5^\circ\text{--}45^\circ$ .

Рентгеновскую степень кристалличности ( $X_{\text{рск}}$ ) определяли способом Аггарвала–Тилля [23]. Для этого дифрактограмма разделяется на кристаллическую и аморфную фазы путем проведения линии, соединяющей минимумы между двумя кристаллическими пиками во всем интер-

вале углов дифракции. Область спектра с пиками (рефлексами) выше линии характеризует кристаллическую фазу, а область спектра, ограниченная линией и базисной прямой, связана с аморфной фазой. Деление площади под дифракционной кривой на аморфную (ам) и кристаллическую (кр) выполняли с помощью программы Origin 7.5. Рентгеновскую степень кристалличности ( $X_{\text{рск}}$ ) вычисляли по формуле:

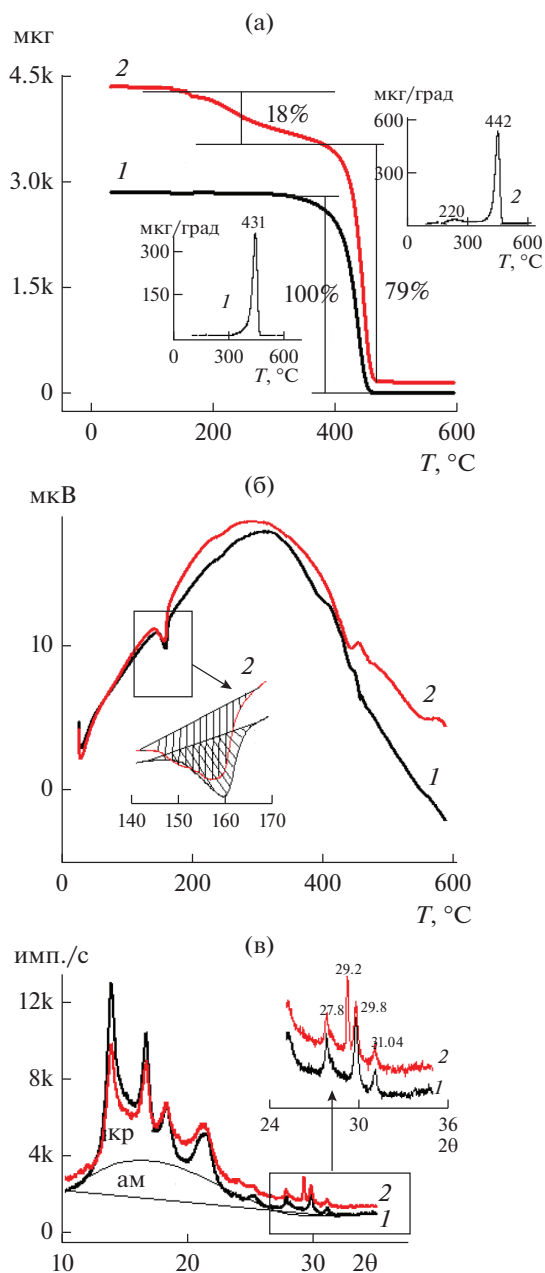
$$X_{\text{рск}} = \frac{S_{\text{кр}}}{S_{\text{кр}} + S_{\text{ам}}} \times 100\%, \quad (2)$$

где  $S_{\text{кр}}$  – площадь кристаллических пиков, имп/с град;  $S_{\text{ам}}$  – площадь под кривой аморфной фазы, имп/с град (определяются по дифракционной кривой).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полипропилен (ПП) является синтетическим термопластичным полимером и относится к группе неполярных полиолефинов. Кристаллическая фаза состоит из макромолекул изотактического ПП, а в аморфную фазу входят макромолекулы как изотактического, так и атактического ПП. Известно, что  $\alpha$ -фаза является доминирующей кристаллической модификацией ПП. Номинальная температура плавления находится в диапазоне от 160 до 175°C, а деградация происходит выше 350°C [24–26].

На представленных кривых ТГ для исходного образца ПП (рис. 1а, кривая 1) наблюдается одностадийный процесс термодеструкции в интервале температур от 420 до 470°C при  $T_{\max} = 431^\circ\text{C}$ . Общая потеря массы составила 100%, что свидетельствует о гомогенной структуре образца. В тоже время для рабочего образца (рис. 1а, кривая 2) потеря массы происходит в два этапа: при  $T_{\max} = 220^\circ\text{C}$  на 18% и при  $T_{\max} = 442^\circ\text{C}$  на 79% от массы образца. Известно, что тепловые свойства полимеров зависят от молекулярной массы [27], а процессы де-



**Рис. 1.** Экспериментальные зависимости для пленки ПП-190, полученные методами термогравиметрии (а), дифференциально-сканирующей калориметрии (б), рентгеноструктурного анализа (в): (1) исходная, (2) рабочая.

струкции в низкомолекулярных фазах начинаются при меньших температурах. Поэтому уменьшение на 18% массы рабочего образца при  $T_{\max} = 220^{\circ}\text{C}$ , скорее всего, свидетельствует о деструкции низкомолекулярных фракций ПП, которые образуются в результате разрыва макромолекул в аморфных межкристаллитных областях под действием трансмембранного давления и высоких напряжений сдвига при диффузии эфирных масел [28–30].

Полная деструкция высокомолекулярных молекул ПП происходит на второй стадии с потерей 79% массы образца при  $T_{\max} = 442^{\circ}\text{C}$ .

На кривых ДСК чистого образца ПП (рис. 1б, кривая 1) регистрируется одиночный тепловой эффект при пиковой температуре плавления  $T_{\max} = 160^{\circ}\text{C}$ , который обычно характерен для ПП с энтальпией плавления  $\Delta H = 68$  кДж/кг. Для рабочего образца (рис. 1б, кривая 2) энтальпия плавления составила  $\Delta H = 67$  кДж/кг при  $T_{\max} = 157^{\circ}\text{C}$ . Изменение температуры плавления на  $3^{\circ}\text{C}$ , свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов. Значения термических и теплофизических параметров, полученных из термограмм – максимальной температуры деградации, энтальпии плавления и степени кристалличности образцов приведены в табл. 3. Табличные данные свидетельствуют, что внешние факторы (трансмембранное давление, диффузия эфирных масел) практически не влияют на энтальпию плавления и степень кристалличности, а деструкция происходит лишь в аморфной фазе ПП матрицы.

Микроструктурные изменения в исходном и рабочем образцах ПП исследовались методами дифракции рентгеновского излучения. На дифрактограммах видно, что как в исходном, так и в рабочем образцах полипропилена наблюдаются на фоне аморфного гало сравнительно узкие кристаллографические рефлексы с одинаковыми дифракционными углами  $2\theta = 13.8^{\circ}; 16.6^{\circ}; 18.3^{\circ}; 21.3^{\circ}; 25.1^{\circ}; 27.8^{\circ}; 29.8^{\circ}$ , которые соответствуют кристаллитам доминирующей моноклинной ( $\alpha$ -фазы) изотактического ПП [31, 32]. Тем не менее, на рентгенограмме рабочего образца можно заметить некоторое перераспределение интенсивностей рефлексов и появление дифракционного пика при  $2\theta = 29.2^{\circ}$ , что, очевидно, указывает на переориентацию ламелярных кристаллитов. Следует подчеркнуть, что на интенсивность рефлексов в рентгеноструктурных исследованиях влияет ориентация кристалла. В общем случае, если (а)-, (б)- или (с)-оси кристаллов ориентируются перпендикулярно поверхности исследуемого образца, интенсивность отражения от плоскостей (h00), (0k0) или (00l) увеличивается.

Эволюцию молекулярной ориентации в образцах ПП оценивали по приведенным пиковым интенсивностям рефлексов – при  $2\theta = 13.8^{\circ}; 16.6^{\circ}; 18.3^{\circ}; 21.3^{\circ}$ , соответствующих кристаллографическим плоскостям с индексами (110), (040), (130), (111) относительно самого интенсивного рефлекса  $2\theta = 13.8^{\circ}$  (110), табл. 4. Анализ показал, что дифракционная картина для исходного образца (рис. 1в, кривая 1) характеризуется меньшей приведенной интенсивностью, чем для рабочего образца (рис. 1в, кривая 2) для  $2\theta = 16.6^{\circ}$  от 0.78 до 0.92 для  $2\theta = 18.3^{\circ}$  от 0.44 до 0.62 и для  $2\theta = 21.3^{\circ}$  от 0.33 до 0.5 соответственно (табл. 4). Это свидетельствует о том, что в рабочем образце кристаллиты ПП в результате конформации ориентируются кристаллографической осью (с) предпо-

Таблица 3. Данные анализа кривых ТГ и ДСК

Параметры		Пленка			
		ПП-190		УПМ-100	
		исх. обр.	раб. обр.	исх. обр.	раб. обр.
Параметры по термостабильности	$T_{\max 1}, ^\circ\text{C}$	431	220	160	208
	$\Delta m_1, \%$	100	18	15	18
	$T_{\max 2}, ^\circ\text{C}$	–	442	405	405
	$\Delta m_2, \%$	–	79	52	50
	$T_{\max 3}, ^\circ\text{C}$	–	–	465	–
	$\Delta m_3, \%$	–	–	10	–
Данные по ДСК	$\Delta H, \text{кДж/кг}$	68	46	22; 15	29
	$X_{\text{ДСК}}, \%$	67	45	15; 12.5	24

Таблица 4. Приведенные значения пиковых интенсивностей и рентгеновская степень кристалличности

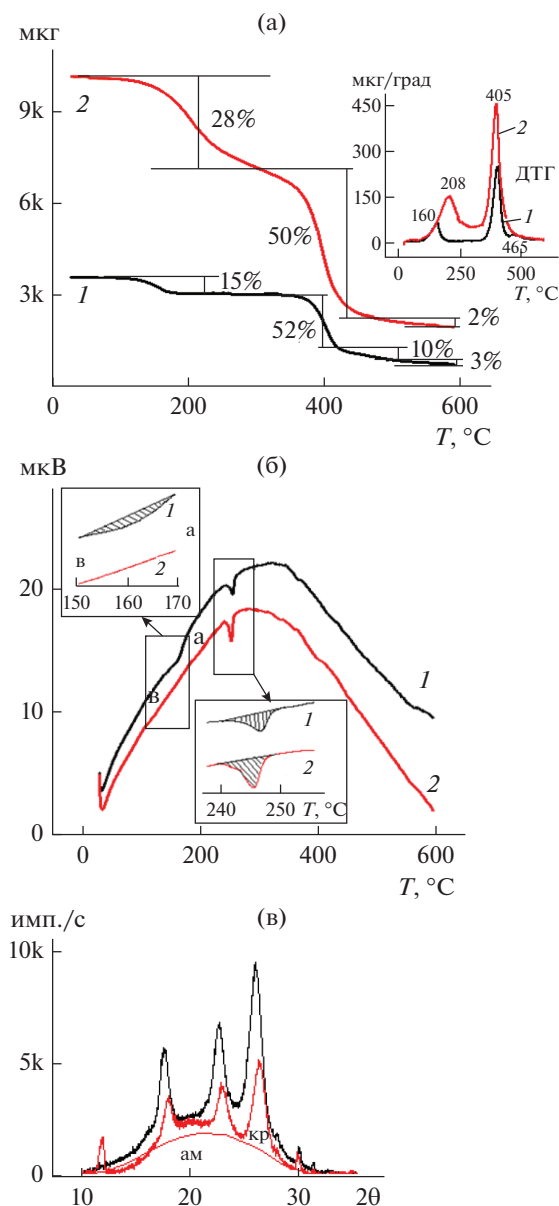
Пленка		Параметры				
		кристаллографические параметры				рентгеновская степень кристалличности $X_{\text{рск}}, \%$
ПП	Угл. дифрак. (град)	21.3	18.3	16.6	14.3	47
	Кристалл. плоск.	(111)	(130)	(040)	(110)	
	Исход. ( $I_{\text{отн}}$ )	0.32	0.44	0.78	1	
	Рабоч. ( $I_{\text{отн}}$ )	0.5	0.62	0.92	1	
УПМ-100	Угл. дифрак. (град)	25.8	22.5	17.5	–	–
	Кристалл. плоск.	(100)	(110)	(010)	–	
	Исход. ( $I_{\text{отн}}$ )	0.43	0.31	0.26	–	
	Рабоч. ( $I_{\text{отн}}$ )	0.4	0.32	0.28	–	

чительно перпендикулярно, а ламели почти параллельно плоскости мембраны. Подобный факт торсионной деформации ламелярных кристаллов происходит из-за ослабления или уменьшения числа “проходных” макромолекул аморфной фазы между кристаллическими областями, что согласуется с данными по потери массы при термогравиметрических (ТГ) исследованиях образцов ПП пленки. Рентгеновская степень кристалличности уменьшилась от  $X_{\text{рск}} = 47\%$  исходного образца до  $X_{\text{рск}} = 43\%$  рабочего образца.

Кривые термического анализа (ТГ) для образцов УПМ-100 пленки представлены на рис. 2а. Термодеструкция исходного образца (кривая 1) происходит в три стадии: в областях температуры 98–195, 342–472, 455–510°C. На первой стадии при  $T_{\max} = 160^\circ\text{C}$  теряется 15% массы образца, очевидно, согласно литературным данным [33, 34], соответствующей деструкции низкомолекулярных сополимеров ПЭТФ. На второй стадии при  $T_{\max} = 405^\circ\text{C}$  происходит полное разложение макромолекул ПЭТФ с потерей 52% массы образца, а на третьей стадии при  $T_{\max} = 465^\circ\text{C}$  происходит деградация макромолекул ПП при потере 10% массы образца. Это связано, очевидно, с малой концентрацией полипропиленовой фракции в дренажной подложке. На ТГ-кривой рабочего об-

разца (кривая 2) наблюдается существенное увеличение температурного интервала первой стадии деструкции от 98 до 260°C ( $\Delta T = 162^\circ\text{C}$ ) при  $T_{\max} = 208^\circ\text{C}$ , при этом теряется 28% массы образца, что может быть связано с образованием в межкристаллитном аморфном пространстве дополнительных низкомолекулярных сополимеров. Наибольшая потеря массы в обоих образцах при  $T_{\max} = 405^\circ\text{C}$  свидетельствует о стадии деструкции ПЭТФ, при которой происходит разрыв связей в концевых группах –  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  алифатической части молекулярной цепи [35, 36] и полной деградации полимерных молекул ПП. Изменение образцов с ~3% потерей массы при температуре выше 470°C, вероятно, можно отнести к процессу деструкции полисульфонамида [37].

Сравнительный анализ кривых ДСК наглядно свидетельствует о том, что на кривой исходного образца (рис. 2б, кривая 1) фиксируются два эндотермических пика – низкотемпературный при  $T_{\max} = 160^\circ\text{C}$  и высокотемпературный при  $T_{\max} = 260^\circ\text{C}$ , которые соответствуют плавлению кристаллитов ПП и ПЭТФ. Величина энтальпии плавления для ПП равна  $\Delta H = 22 \text{ кДж/кг}$ , а для ПЭТФ –  $\Delta H = 15 \text{ кДж/кг}$ . На кривой ДСК рабочего образца (рис. 2б, кривая 2) наблюдается



**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости для пленки УПМ-100, полученные методами термогравиметрии (а), дифференциально-сканирующей калориметрии (б), рентгеноструктурного анализа (в): (1) исходная, (2) рабочая.

лишь один эндотермический пик при  $T_{\max} = 260^\circ\text{C}$  с  $\Delta H = 29$  кДж/кг.

Степень кристалличности по ДСК кривым для исходного образца составила  $X_{\text{ДСК}} = 15\%$  и  $X_{\text{ДСК}} = 12.5\%$ , а для рабочего образца  $X_{\text{ДСК}} = 24\%$ .

Таким образом, анализ кривых ТГ и ДСК исходного и рабочего образцов УПМ-100 пленки позволяет утверждать, что трансмембранное давление и диффузия эфирных масел вызывают деструкцию (деполимеризацию) в основном молекул аморфной фазы дренажного слоя с незна-

чительным уменьшением кристалличности полимерной матрицы.

Отмеченные факты изменения структуры образца рабочей пленки находят подтверждения с рентгеноструктурными исследованиями. Дифрактограммы пленок исходного и рабочего образцов, представленные на рис. 2в, четко демонстрируют три интенсивных пика при углах  $2\theta \sim 17.23^\circ; 22.24^\circ; 25.41^\circ$  на фоне аморфного гало, характерные рефлексам первого порядка от кристаллографических плоскостей (010), (100) и (110) элементарной ячейки лавсана, согласно работам [38, 39]. При этом на дифрактограммах заметны рефлексы при углах  $2\theta = 29.6^\circ$  и  $31.1^\circ$ , очевидно, принадлежащие кристаллографической текстуре ПП матрицы.

На спектрограмме рабочего образца можно заметить перераспределение интенсивностей рефлексов с увеличением диффузного гало, смещенного в область малых углов дифракции и появление рефлекса при угле  $2\theta = 11.83^\circ$ . Подобные изменения, следуя формальной логике, свидетельствуют об эволюции кристаллографической текстуры. Для анализа ориентации кристаллитов в композитной УПМ-100 пленке проводился расчет приведенных пиковых интенсивностей от плоскостей (100) и (010) по отношению к сумме пиковых интенсивностей от трех кристаллографических плоскостей – (100), (110), (010) (табл. 4). Плоскости (100) и (010) были выбраны потому, что они составляют две поверхности элементарной ячейки лавсана. Числовые значения микроструктурных параметров и рентгеновская степень кристалличности ( $X_{\text{рск}}$ ) сведены в табл. 4.

Из табличных данных следует, что в пленке УПМ-100 соотношение интенсивности рефлекса от плоскости (100) к интенсивности рефлекса от (010) плоскости уменьшается с 1.65 для исходного до 1.43 для рабочего образцов. Следовательно, в образцах УПМ-100 пленки количество кристаллитов, ориентированных плоскостью (100) параллельно поверхности пленки в рабочем образце уменьшилось на 13% (табл. 4). В этом случае “крякотовая нора” (межплоскостное расстояние между кристаллографическими плоскостями (100)), если она преимущественно в исходном образце (кривая 1) располагалась параллельно плоскости пленки, то в рабочем образце (кривая 2) ориентирована под некоторым углом к плоскости пленки с уменьшением Брэгговского параметра на 0.046 нм (исходная –  $d = 0.383$  нм, а рабочая –  $d = 0.379$  нм), что может свидетельствовать о влиянии трансмембранного давления на молекулярную ориентацию макромолекул в кристаллитах [40].

Таким образом, можно утверждать, что трансмембранное давление инициирует в композитной УПМ-100 пленке конформацию кристаллитов полимерной ПЭТФ матрицы с ориентацией кристаллографических осей (а) и (б) под некоторым углом к поверхности пленки, а цепей макромолекул – параллельно поверхности пленки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическими методами (ТГ и ДСК) установлено, что процессы уменьшения массы образцов рабочих пленок для ПП порядка 15%, а для УПМ-100 – 13%, наблюдаемые при температурах 160–220°C, обусловлены деструкцией (деполимеризацией) полимерных молекул дренажного слоя под воздействием трансмембранного давления и диффузии эфирных масел.

Сравнения данных, полученных из рентгеноструктурного анализа (РСА), показали, что существенные изменения микроструктуры образцов рабочих пленок происходят в межкристаллитной аморфной фазе в результате конформации ламеллярных кристаллитов, при этом степени кристалличности полимерных ПП и ПЭТФ матриц уменьшаются на ~10%.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arslanov V.V., Kalinina M.A., Ermakova E.V. et al. // Russian Chemical Reviews. 2019. Т. 88. № 8. С. 775.
2. Sedelkin V.M., Potekhina L.N., Chirkova O.A. et al. // Petroleum Chemistry. 2014. Т. 54. № 7. С. 526.
3. Aslamazova T.R., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A. et al. // Measurement Techniques. 2019. Т. 62. № 8. С. 681.
4. Sedelkin V.M., Potekhina L.N., Oleynikova D.F. et al. // Petroleum Chemistry. 2016. Т. 56. № 4. С. 303.
5. Tsivadze A.Y., Knyazeva M.K., Solovtsova O.V. et al. // Russian Chemical Reviews. 2019. Т. 88. № 9. С. 925.
6. Sedelkin V.M., Potekhina L.N., Lebedeva O.A. et al. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. Т. 1. № 5. С. 306.
7. Котов В.В., Нетесова Г.А., Перегончая О.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 208.
8. Lebedeva O.V., Chesnokova A.N., Badlueva T.V. et al. // Petroleum Chemistry. 2015. V. 55. P. 333. <https://doi.org/10.1134/S0965544115040040>
9. Майгурова Н.И., Рёсснер Ф., Елисеева Т.В. и др. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 4. С. 73. <https://doi.org/10.6060/tcct.20165904.5336>
10. Ершова О.В., Мельниченко М.А., Трифонова К.В. // Успехи современного естествознания. 2015. № 11-1. С. 26.
11. Красильников С.В., Патрина Ж.Г. // Космонавтика и ракетостроение. 2014. № 3(76). С. 143.
12. Ломакин С.М., Шаулов А.Ю., Коверзанова Е.В. и др. // Химическая физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 74.
13. Томенцев В.А., Фазлитдинова А.Г. // Журн. прикладной химии. 2013. Т. 86. № 5. С. 813.
14. 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.
15. Шиповская А.Б. Фазовый анализ систем эфир целлюлозы-мезофазогенный растворитель. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. С.: Ин-т, 2009. 41 с.
16. Шевчук М.О., Зильберглейт М.А., Шишаков Е.П. // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 43. <http://journal.asu.ru/cw/article/view/jcprm.1303043>
17. Владипор: сайт ЗАО НТЦ Владипор. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vladipor.ru/catalog/show/> (дата обращения: 07.02.2021).
18. Технофильтр: сайт ООО НПП Технофильтр. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.techno-filter.ru/catalog/laboratory-filtration/filtry-dlya-laboratoriy/> (дата обращения: 07.02.2021).
19. Черникова Е.В., Ефимова А.А., Спиридонов В.В. и др. // Спецпрактикум по физико-химическим и физико-механическим методам исследования полимеров. Ч. 1. (теория). М: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2013. С. 112.
20. Уайт Д.Л., Чой Д.Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. М: Профессия, 2006. С. 240.
21. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 216.
22. Вундерлих Б., Баур Г. // Теплоемкость линейных параметров. Пер. с англ. и нем. Ю.К. Годовского. М.: Мир, 1972. 238 с.
23. Zaroulis J.S., Boyce M.C. // Polymer 1997. V. 38. P. 1303.
24. Арисова В.Н. // Структура и свойства КМ: учеб. пособие. Волгоград: ВолгГТУ, 2008. С. 96.
25. Полипропилен. Под ред. Пилиповского В.И., Ярцева И.К. Пер. со словацкого В.А. Егорова. Л.: Химия, 1967. С. 316.
26. Narutun G. Karian. Handbook of polypropylene and polypropylene composites. Second Edition, Revised and Expanded. NY.: Marcel Dekker, 2003. P. 576.
27. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б., Павлова И.В. и др. // Полимерные материалы. 2008. Т. 7. С. 3.
28. Pompe G., Lappan U., Hausler L. // Thermochem. Acta. 2002. V. 391. P. 257.
29. Hinsken H., Moss S., Pauqueta J. et al. // Polymer Degradation and Stability. 1991. V. 34. P. 279.
30. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. // Добавки к полимерам. Справочник. Пер. англ. 6-ого изд. под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. СПб.: ЦОП “Профессия”, 2010. С. 1144.
31. Da Costa H.M., Ramosa V.D., de Oliveirab M.G. // Polymer Testing. 2007. V. 26. P. 676.
32. Favaro M.M., Branciforti M.C., Suman Bretas R.E. // Materials Research. 2009. V. 12. P. 455.
33. Завадский А.Е., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П. // Хим. волокна. 2013. № 3. С. 22.
34. Урманцев У.Р., Грудников И.Б., Табаев Б.В. и др. // Химия и технология производства полиэтилентерефталата: уч. пособие. 2015. С. 130.
35. Venkatchalam S., Nayak S.G., Labde J.V. et al. // Additional information is available at the end of the chapter. 2012. Электронный ресурс. <https://doi.org/10.5772/48612>
36. Урманцев У.Р., Грудников И.Б., Табаев Б.В. и др. // Химия и технология производства полиэтилентерефталата: уч. пособие. 2015. С. 130.
37. Справочник химика. Под ред. Б.П. Никольского, Л.: Химия, 1971. С. 427.
38. Bellare A., Cohen R.E., Argon A.S. // Polymer. 1993. V. 34. P. 1393.
39. Новаков И.А., Рахимова Н.А., Нистратов А.В. и др. // Известия ВолгГТУ. Серия “Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов”. 2011. Вып. 8. С. 121.
40. Huisman R., Heuvel H. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. P. 943.