

УДК 66.081.6

ТЕРМИЧЕСКИЕ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ТРАНСМЕМБРАННОГО ДАВЛЕНИЯ НА КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ОФАМ-К И ОПМН-П

© 2021 г. С. И. Лазарев^a, О. А. Ковалева^{a, b}, Д. Н. Коновалов^{a, *}, Н. Н. Игнатов^a

^aТамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000 Россия

^bТамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2020 г.

После доработки 25.08.2020 г.

Принята к публикации 30.08.2020 г.

Представлены экспериментальные исследования и анализ влияния трансмембранного давления на композиционный пористый пленочный материал мембран ОФАМ-К, ОПМН-П и их компоненты методами дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии. Исследования наночастиц композиционных материалов методом дифференциально-сканирующей калориметрии позволили изучить тепловые эффекты, вызывающие изменение структуры и фазовые превращения при повышении температуры в образце мембраны. Рентгеноструктурный анализ кристаллических и аморфных областей композиционных пленок с применением методики построения функции радиального распределения позволил установить изменение кристаллических ячеек в образце полимера мембраны вследствие повышения межатома расстояния. Кристалличность в образце мембраны, подвергнутому воздействию трансмембранного давления, повышается от 44 до 55% вследствие возникновения в пленке дополнительной кристаллической фазы. Исследования подложки мембран методом оптической микроскопии показывают морфологическую особенность, напоминающую собой уплотнение волокон, а также наличие микроскопических пустот, что в итоге можно объяснить наличием более сбитых друг к другу волокон в некоторых областях мембраны.

Ключевые слова: наночастицы, кристаллографические параметры, уплотнение, межмолекулярные образования, микроскопические пустоты, волокна.

DOI: 10.31857/S1028096021030080

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы о влиянии трансмембранного давления на структурные и теплофизические характеристики наночастиц мембран до настоящего времени остаются дискуссионными [1–12]. Авторы работы [1] методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) провели исследования термостабильности композитных мембран с различным содержанием кератина и AgNP. В результате было обнаружено, что существующий кератин в качестве легирующей примеси с полиамидом-6 (РА6) не только улучшает эффективность фильтрации воздуха, но также улучшает пропускание водяного пара через мембрану. В работе [2] выполнены исследования фотоинициируемой прививочной полимеризации N-винилимидзола (ВИ), а также сополимеризации функциональных мономеров ВИ и акриловой кислоты (АК) на трековые мембраны на основе полиэтил-

ентерифталата (ПЭТФ ТМ) с диаметром пор 450 ± 12 нм. В работе [2] отмечается, что применение методов ИК-, РФЭ-спектроскопии, термогравиметрии и растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволяет получить удовлетворительные экспериментальные данные по исследованию структуры исследуемых образцов. Авторами сделан вывод, что модифицированные образцы ПЭТФ ТМ имеют функциональные группы высокой концентрации, что делает их перспективными материалами для получения наносенсоров и нанокатализаторов.

В работе [3] при исследовании пленок методами рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что при повышении температуры отжига увеличивается толщина ламелей, большой период и степень ориентации складчатых ламелей, что сопровождается ростом температуры и энтальпии плавления. В работе [4] методами рентгенографии, просвечивающей и растровой электронной

микроскопии исследовано образование нанокристаллов при деформации в аморфных сплавах на основе алюминия, железа, кобальта. Показано, что наличие полос сдвига в деформированных аморфных сплавах не является достаточным условием формирования нанокристаллов. Образованию нанокристаллов способствует наличие большого количества пересекающихся полос сдвига, а также повышение температуры материала в области полосы сдвига при интенсивной пластической деформации.

В работе [5] изучали воздействие гамма-излучения на оптические и структурные параметры образцов пленок, выполненных из полиамида-6.6, которые, в свою очередь, подвергались облучению различными дозами. Данные по спектроскопическим и рентгеновским исследованиям отметили смещение в сторону поглощения в видимой области для облученных образцов пленок. Исследования морфологических и структурных свойств ацетатцеллюлозных пленок и полупроницаемых материалов с использованием методов электронной микроскопии, рентгенодифракции и термического анализа были приведены в работе [6]. Было показано, 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 [7] приведены данные по исследованию пористого материала, изготовленного из смеси двух компонентов: ацетата целлюлозы и активированного угля. В этой работе авторы изучали пористость и морфологические свойства пленок методами электронной и атомно-силовой микроскопии. Данные работы свидетельствуют о хороших характеристиках по противообрастающей способности, гидрофильности, температурной стойкости и водопроницаемости пленок, полученных способом фазовой инверсии при сочетании компонентов в следующем соотношении: 2.5% активированного угля и 97.5% ацетата целлюлозы. В [8] представлен анализ морфологических и структурных свойств, формованных ацетатцеллюлозных пленок и мембран с применением растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и термического анализа. В образцах пленок и мембран исследовано распределение пор и гидрофильность поверхности электроформованных мембран и отлитых пленок из ацетата целлюлозы. Результаты исследований показали, что мембраны имеют более равномерное распределение пор по размерам при большем среднем их размере и обладают повышенной степенью кристалличности и лучшей термической стабильностью при сравнении с литыми пленками из ацетата целлюлозы.

В работе [9] авторы исследовали нанесение наночастиц серебра на поверхность полиэтиленсульфонных мембран (ПЭУ), которые были изготовлены с помощью фазовой инверсии. Морфо-

логия и эксплуатационные характеристики были сопоставлены с синтезированными антимикробными мембранами PES путем добавления наночастиц серебра в литейный раствор в процессе фазовой инверсии. Морфологию и свойства поверхности полученных мембран исследовали методами электронной и атомно-силовой микроскопии.

В материалах работы [10] проанализированы достоверные ориентации пиридинозных звеньев от боковых конформиров при C2 и C3 атомов целлюлозы в системе конформационных превращений макромолекул ацетата целлюлозы в аморфном состоянии. В статье [11] охарактеризованы нанопористые мембраны для органических сред, которые разделены на две группы: асимметричные мембраны на основе низкопроницаемых стеклообразных полимеров с нанопористым селективным слоем (например, полиамиды, полиимиды, полисульфоны), композитные мембраны на основе эластомеров с непористым селективным слоем (прежде всего, сшитые силиконовые каучуки). Авторами сделан вывод, что для решения задач по нанопористости органических сред необходимо вовлечение в эту область новых термически и химически стойких полимерных материалов, где перспективным новым направлением является создание композитных мембран на основе нанопористых полимерных стекол.

Подводя итог в анализе работ, особо отметим работу [12], где авторами выполнен большой обзор и 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, свойств с морфологией и структурной мембраны. Здесь же анализируются направления, которые представляют интерес в последнее время, такие как корреляции структуры/транспорта и моделирование.

Анализ литературных данных [1–12] показал, что при действии трансмембранного давления, температуры и других параметров мембранного разделения растворов различных отраслей промышленности происходят изменения структурных и кинетических характеристик, как в поверхностном, так и поровом пространстве мембраны.

Целью работы явилось проведение термических, рентгеноструктурных и микроскопических исследований по влиянию трансмембранного давления на кристаллографические и поверхностные параметры нанопористых мембран вида ОФМ-К и ОПМН-П.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Методом ДСК в нанопористых мембранных материалах (полупроницаемых мембран ОФМ-К и ОПМН-П) исследовать тепло-

Таблица 1. Рабочие характеристики мембран ОФАМ-К и ОПМН-П

Тип мембраны	Рабочие характеристики мембран				
	Рабочее давление, МПа	Минимальная производительность по воде при $T = 298 \text{ K}$, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	Коэффициент задержания по 0.15% NaCl, не менее	Рабочий диапазон pH	Максимальная температура, K
ОФАМ-К	3.0	2.22×10^{-5}	0.95	2–12	323
ОПМН-П	1.6	2.77×10^{-5}	0.55		

вые эффекты, которые позволят изучить фазовые и структурные превращения при воздействии трансмембранного давления.

2. Провести анализ структуры пористых областей компонентов композиционных пленок ОФАМ-К и ОПМН-П с применением метода рентгеноструктурного анализа, который позволит исследовать перестройку кристаллических ячеек в образце полимера мембраны.

3. Исследовать методом оптической микроскопии поверхности исходных и рабочих образцов активного слоя и подложек пленок ОФАМ-К и ОПМН-П, что позволит определить структурные изменения полимера при воздействии трансмембранного давления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали полимерные промышленные нанофильтрационные мембраны ОФАМ-К и ОПМН-П, рабочие характеристики которых представлены в табл. 1 [13].

Для оценки тепловых эффектов в нанофильтрационных мембранах типа ОФАМ-К и ОПМН-П применяли дифференциальный сканирующий калориметр, разработанный на основе прибора DSC-2 фирмы Perkin-Elmer (США) [14]. Накопление данных с прибора DSC-2 происходит через специальное устройство согласования и многофункциональную плату NI USB-6009 с необходимой передачей полученных данных на портал ЭВМ. Обработку и коррекцию данных эксперимента производили посредством установленной программы, разработанной в графической среде LabVIEW 8.6 [14]. Получение экспериментальных данных с образцов нанофильтрационных мембран ОФАМ-К и ОПМН-П производилось программным модулем в режиме (Test), а регистрация данных эксперимента осуществляется в автоматическом режиме при отображении их на мониторе ПК. В данном программном модуле существуют этапы редактирования и копирования экспериментальных данных с построением графических кривых в режиме Recalculate. Это необходимо для перевода результатов эксперимента в приложение Microsoft Excel и их корректного представления [14].

Для анализа и прогнозирования изменения структурных областей в нанофильтрационных мембранах вида ОФАМ-К и ОПМН-П использовалась функция радиального распределения в современной компьютерной версии [15]. Методика предполагает следующие этапы исследований [16]:

а) выполнение рентгеновских исследований и получение дифрактограмм пленок по исходным и рабочим образцам мембран;

б) применение функции радиального распределения для исходных и рабочих образцов нанофильтрационных мембран с расчетной формулой (1):

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

где ρ_0 — средняя атомная плотность, $i(s)$ — интенсивность когерентного рассеяния на один атом.

Исходные и рабочие образцы нанофильтрационных пленок ОФАМ-К, ОПМН-П до и после воздействия трансмембранного давления в плоскокамерном аппарате обрабатывались на оптическом микроскопе Axio Observer Z1 (Carl Zeiss, Германия). Процедура отображения изображения и установки масштаба производилась посредством программы анализа изображений Axiovision.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На представленных на рис. 1 кривых ДСК нанофильтрационной мембраны ОФАМ-К присутствуют два эндотермических максимума (1) и (2), соответственно, $T_{\max} = 225.9^\circ\text{C}$, $\Delta H = 1.059 \text{ кДж/кг}$ (16%) и $T_{\max} = 257.9^\circ\text{C}$, $\Delta H = 5.68 \text{ кДж/кг}$ (84%) для исходного образца и один эндотермический максимум (1) при $T_{\max} = 259.9^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{пл}} = 7.87 \text{ кДж/кг}$ (табл. 2) для рабочего образца, что связано со структурированием молекул фенолона в аморфной и кристаллической фазах [17].

В то же время на кривых ДСК (рис. 2) нанофильтрационных мембран ОПМН-П для исходного образца (кривая 1) и рабочего образца (кривая 2) проявляются одиночные эндотермические пики. Так для исходного (кривая 1) образца максимальная температура плавления (1) $T = 260.6^\circ\text{C}$ с соответствующей энтальпией плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 7.17 \text{ кДж/кг}$, а для рабочего образца (кривая 2) пик кристалличности по своему характеру несим-

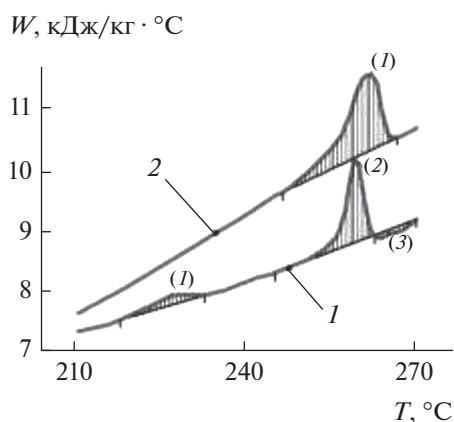


Рис. 1. Кривые ДСК для пористой мембраны ОФАМ-К: 1 – исходная, 2 – рабочая.

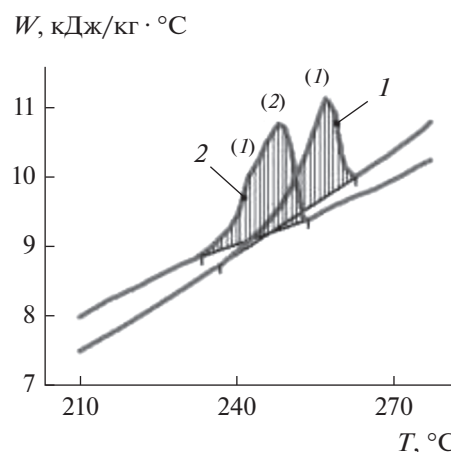


Рис. 2. Кривые ДСК для пористой мембраны ОПМН-П: 1 – исходная, 2 – рабочая.

метричный с температурами плавления (1) при $T_1 = 252.8^\circ\text{C}$ и (2) $T_2 = 255.6^\circ\text{C}$ с энтальпией плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 9.54$ кДж/кг (табл. 2). При тангенциальной подаче разделяемого раствора трансмембранное давление, действующее как приложенная нагрузка, вызывает конформационные перестройки макромолекул в кристаллографических плоскостях. Наблюдаемые изменения кристаллографических параметров кристаллической ячейки, очевидно, связаны с исчезновением эндотермического пика при температуре $T = 225.9^\circ\text{C}$. Расчет рентгеновской степени кристалличности указывает на ее уменьшение (с 49 до 36%), размеры ОКР по сравнению с исходным образцом мембраны также уменьшаются (табл. 2).

Проведенный анализ рентгеноструктурных исследований образцов нанофильтрационной мембраны ОПМН-П показал, что кристаллическая фаза полимерной основы мембраны испытывает полиморфные превращения [18]. Происходящие изменения кристаллических параметров решетки в кристаллитах вызваны ориентацией и некоторыми особенностями строения макромолекул полиамида в процессе кристаллизации.

Известно, что структура полиамида 6.6 включает зигзагообразные плоские ленты (цепи), которые соединяются между собой водородными

связями с атомом кислорода карбонильной группы в одной цепи и атомом водорода амидной группы противоположной цепи [19]. В работе [18] при исследовании методом рентгеноструктурного анализа исходной нанофильтрационной мембраны отмечается, что аморфная фаза пленки является межмолекулярным образованием. Однако в рабочем образце нанофильтрационной мембраны присутствуют два вида аморфных гало-рефлекса (в области $2\theta = 25.3^\circ$ с периодом $d = 3.9$ Å и $2\theta = 36.81^\circ$ с $d = 2.78$ Å). Первый обозначает уплотнение межмолекулярного образования, а второй относится к внутримолекулярным образованиям. Внутримолекулярное образование является структурированием проходных молекул между кристаллитами вдоль основной оси молекулы, что означает образование аморфной кристаллоподобной прослойки [18].

В работах [17, 18] отмечается, что действие трансмембранного давления на пористый полимер вызывает упорядочение структуры вдоль оси зигзагообразной молекулы полиамида, что позволяет увеличить размеры кристаллитов с 32.99 до 47.4 Å, а, следовательно, и кристалличность. Так, кристалличность для рабочего образца нанофильтрационной мембраны ОПМН-П имеет значение 55% (по сравнению с исходным образцом

Таблица 2. Термодинамические параметры для мембран ОФАМ-К и ОПМН-П

Мембраны	Исходная			Рабочая		
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж/кг}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж/кг}$
ОФАМ-К						
Эндотермический пик (1)	17	225.9	1.059	—	—	—
Эндотермический пик (2)	17	257.9	5.68	15.2(MN)	259.9	7.87
Экзотермический пик (3)	11.0	265.9	0.711	—	—	—
ОПМН-П						
Эндотермический пик (1)	17.4	260.6	7.17	14.7	252.8 255.6	9.54

Таблица 3. Структурные параметры для мембран ОФАМ-К и ОПМН-П

ОФАМ-К										
Исходный образец						Рабочий образец				
ЭКС при 2 θ	17.66	20	22.8		25.61	17.8	22.89		25.58	
Угол ППА 2 θ	17.62	20.46	22.56	22.96	25.55	17.52	22.38	25.3	25.81	36.81
d , Å	5.59	4.94	4.33	4.3	3.86	5.55	4.31	3.9	3.86	2.78
	1.75	1.12	1.13	6.89	1.38	3.95	2.97	8.95	1.84	11.9
$L_{(ОКР)}$, Å	51.9	82.2	79.5	13.07	65.6	25.9	30.14	10.11	47.7	7.77
$I/I_{25.95}$	0.54		0.6	2.5	1	1.9	1.3	4.4	1	3
Крист.	—	—	49%	—	—	—	—	36%	—	—

ОПМН-П										
Исходный образец						Рабочий образец				
ЭКС при 2 θ	—	17.9	22.6	—	25.95	—	14.72	—	22.2	25.63
Угол ППА 2 θ	17.22	17.72	22.62	13.33	26.04	11.24	14.79	21.88	21.95	25.3
d , Å	5.72	5.51	4.38	4.24	3.82	8.71	6.7	4.49	4.41	4.0
	6.08	0.86	2.82	12.6	1.67	3.59	3	7.59	1.93	1.47
$L_{(ОКР)}$, Å	14.68	103.84	32.99	7.13	54.31	24.97	29.86	12.04	47.4	60.7
$I/I_{25.95}$	1.4	0.1	1.26	2.8	1	1.5	4.5	6.8	3	1
Крист.	—	—	44%	—	—	—	—	55%	—	—

ЭКС — экспериментальные данные, ППА — полнопрофильный анализ.

мембраны — 44%) при повышении степени кристалличности основы пленки на 20%, что объясняется действием трансмембранного давления (табл. 3). При этом структурные изменения вызваны структурированием молекул аморфной фазы, прилегающих к кристаллитам при образовании водородных связей между свободными амидами и карбонильными группами.

Полученные данные по функции радиального распределения (ФРР) — $W(r)$, приведенные на рис. 3, указывают на относительную вероятность расположения соседних атомов на расстоянии r от фиксированного атома, что свидетельствует о структурных изменениях в подложке нанофиль-

трационной мембраны ОФАМ-К. Данные на графиках (рис. 3) для радиусов ($r_2 = 4.38$ Å для исходного образца, $r_2 = 4.44$ Å — рабочего образца, $r_3 = 7.8$ Å — исходного образца, $r_3 = 7.84$ Å — рабочего образца) второй и третьей координационных сфер исходного образца практически идентичны данным радиусов рабочего образца мембраны ОФАМ-К. Это, по всей видимости, подтверждает неизменность кристаллографических параметров решетки. Имеющиеся отличия по положительным пикам в относительных площадях, вероятно, можно объяснить конформационными превращениями макромолекул в кристаллографических плоскостях, что свидетельствует об изменении

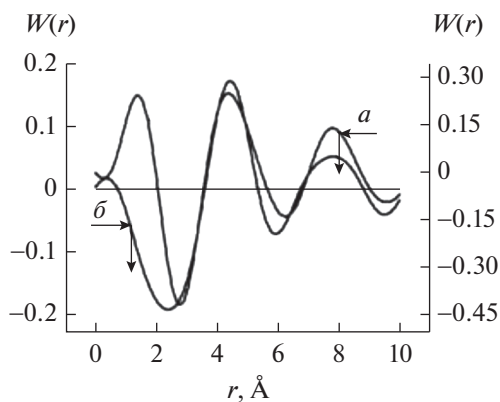


Рис. 3. Функция радиального распределения для нанофильтрационной пленки ОФАМ-К: a — исходная, b — рабочая.

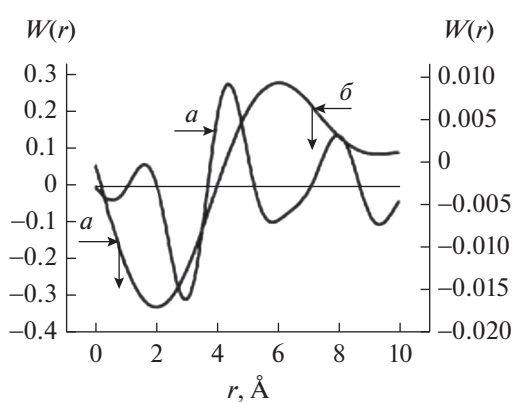


Рис. 4. Функция радиального распределения для нанофильтрационной пленки ОПМН-П: a — исходная, b — рабочая.

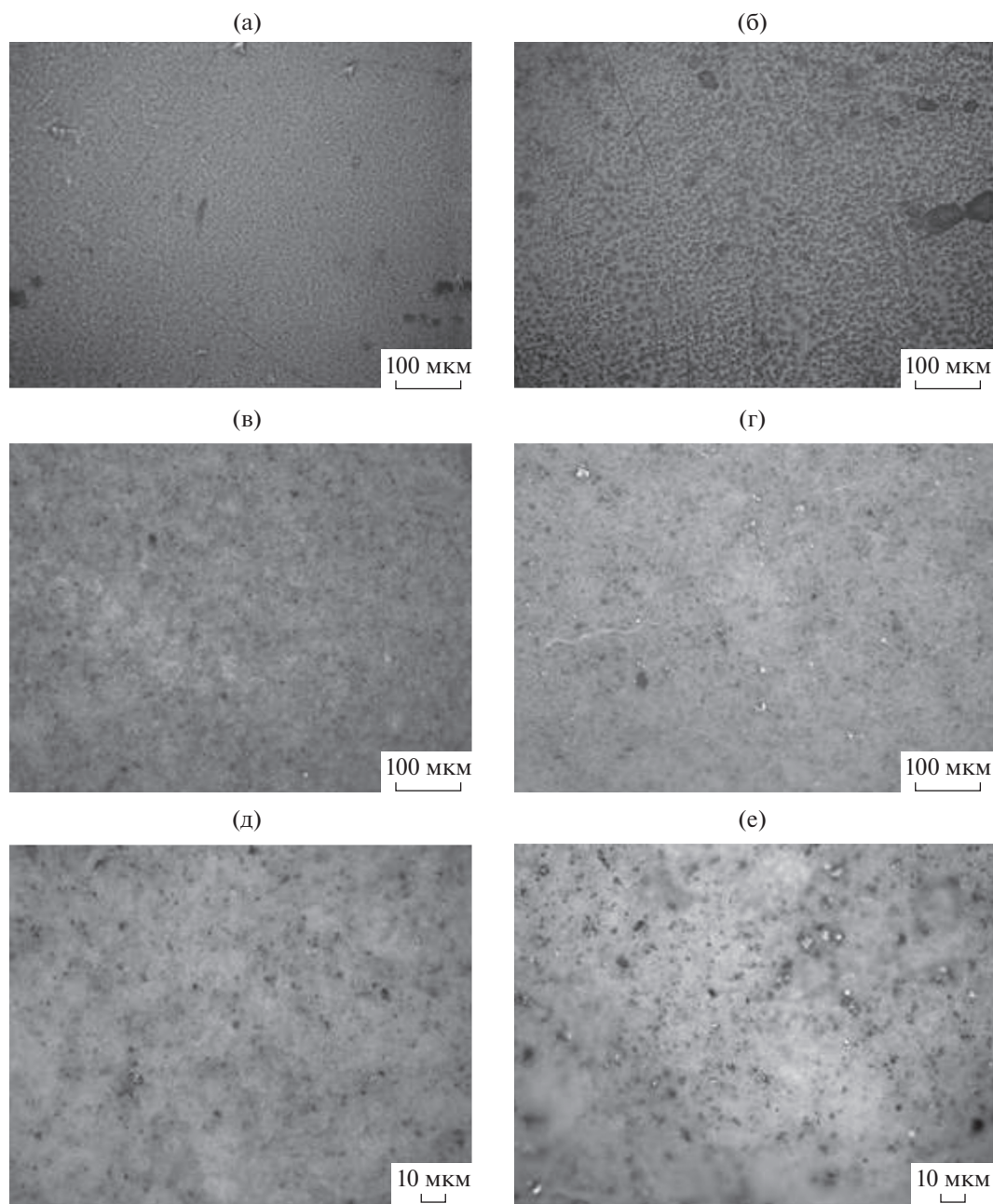


Рис. 5. Оптические изображения нанофильтрационных пленок ОФАМ-К и ОПМН-П: а, б — исходные образцы ($\times 200$); в, г — отработанные образцы ($\times 200$), д, е — отработанные образцы ($\times 500$).

интенсивности рефлексов в рабочем образце нанофильтрационной мембраны [16, 20, 21].

Результаты, полученные при сравнении кривых ФРР исходной и рабочей мембраны ОПМН-П, приведенные на рис. 4, являются подтверждением перестройки кристаллической ячейки. На кривых ФРР (рис. 4) наблюдаются в исходном образце мембраны ОПМН-П три положительных пика с радиусами $r_1 = 1.62 \text{ \AA}$, $r_2 = 4.38 \text{ \AA}$, $r_3 = 8 \text{ \AA}$, а в рабочем образце присутствует один максимум с радиусом $r = 6.04 \text{ \AA}$. В рабочем образце мембра-

ны рентгеновская степень кристалличности повышается с 44 до 55% вследствие образования дополнительной кристаллической фазы.

Анализ оптических изображений при различных увеличениях образцов мембран ОФАМ-К и ОПМН-П (исходных и рабочих), полученных до и после действия трансмембранного давления (рис. 5) в мембранном канале плоскокамерного аппарата (геометрические параметры плоского канала фильтрационного элемента: $a = 0.06 \text{ м}$ — ширина канала, $b = 0.13$ — длина канала, $i =$

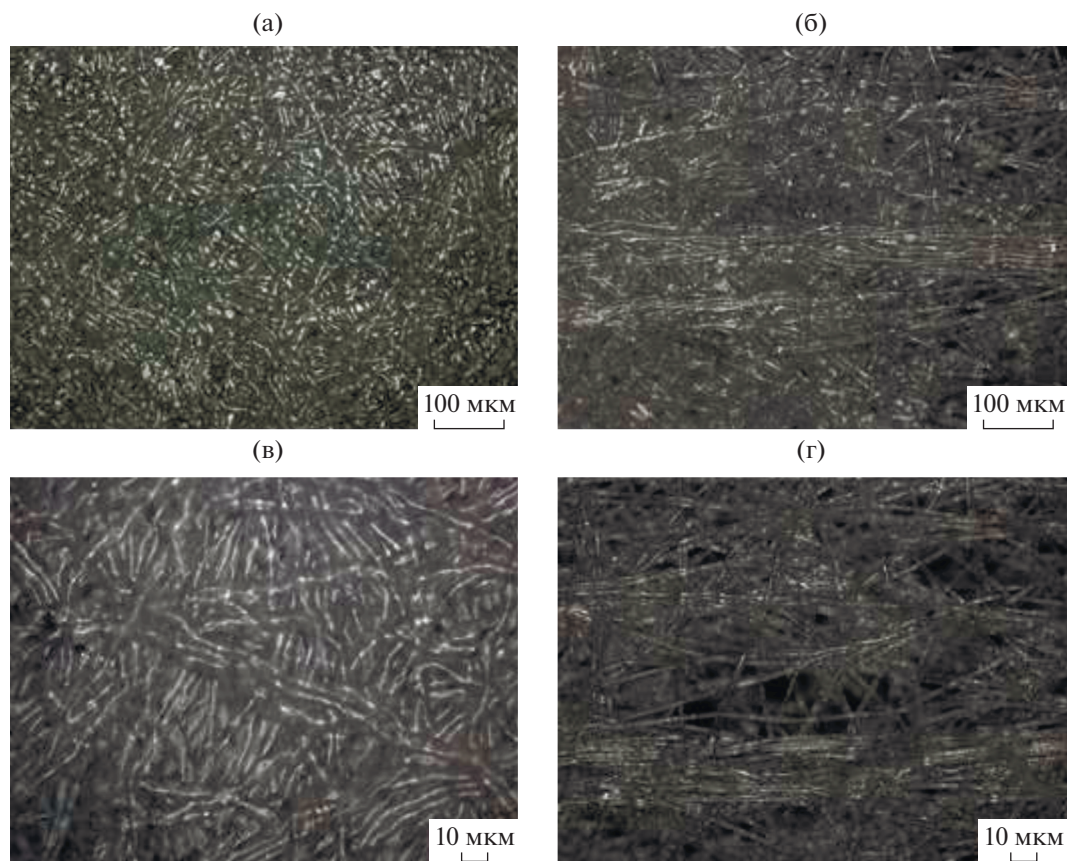


Рис. 6. Оптические изображения подложек нанофильтрационных пленок ОФАМ-К и ОПМН-П: а, б — исходные образцы ($\times 200$); в, г — отработанные образцы ($\times 500$).

$= 0.001$ м — высота канала от плоской стенки до плоской композиционной нанофильтрационной пленки) при циркуляции раствора, показывает, что на мембранах имеются поверхностные изменения.

Анализ оптических изображений подложки мембраны ОПМН-П, полученных при 200-кратном и 500-кратном увеличении (рис. 6б, 6г), показывает морфологические особенности в различных областях подложки: в одних наблюдается “уплотнение волокон”, а именно, видны более сбитые волокна друг к другу, а в других волокна наоборот отсутствуют (имеют место межволоконные пустоты). Подложка же мембраны ОФАМ-К (рис. 6а, 6в) выглядит как равномерно плетеная (или “валенная”).

Поэтому при работе мембраны ОПМН-П на подложке с микроскопическими пустотами в баромембранных и электробаромембранных установках при действии трансмембранного давления активный слой может изменять свою структуру, что, вероятно, может привести к снижению или увеличению доли кристаллических или аморфных областей в активном слое мембраны, в отличие от мембраны ОФАМ-К, когда подложка равномерно “валенная” или плетеная. То есть

при равных условиях в первом случае активный слой будет вести себя как постоянно изменяющийся цепной полимер, а во втором случае он будет вести себя намного стабильнее, что присуще цепным полимерам, работающим под постоянным трансмембранным давлением на равномерных подложках [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами дифференциально-сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа выявлено уплотнение межмолекулярных образований в мембранах ОФАМ-К, ОПМН-П, образующееся в результате действия трансмембранного давления на композиционный пленочный материал, приводящее к изменению кристаллографических параметров кристаллической ячейки и его компонентов, что означает образование аморфной кристаллоподобной прослойки.

Исследования подложки мембран методом оптической микроскопии определили морфологическую особенность, напоминающую собой уплотнение волокон, а также наличие микроскопических пустот, что в итоге можно объяснить

наличием более сбитых друг к другу волокон в некоторых областях мембраны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen B., Zhang D., Wei Y., Zhao Z., Ma X., Zhao X., Wang S., Yang W. // *Polymers*. 2019. V. 11(9). P. 1511. <https://doi.org/10.3390/polym11091511>
2. 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>
3. Ельяшевич Г.К., Курьин И.С., Лаврентьев В.К., Попова Е.Н., Bukosek V. // *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60. Вып. 10. С. 1975. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.10.46526.097>
4. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 5. С. 91. <https://doi.org/10.7868/S0207352818050116>
5. Gupta S.K., Singh P., Kumar R. // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2014. V. 169. № 8. P. 679. <https://doi.org/10.1080/10420150.2014.931401>
6. Wu S., Qin X., Li M. // *J. Industrial Textiles*. 2014. V. 44. № 1. P. 85.
7. Velu S., Rambabu K., Muruganandam L. // *International J. ChemTech Research*. 2014. V. 6. № 1. P. 565.
8. Wu S., Qin X., Li M. // *J. Industrial Textiles*. 2014. V. 44. № 1. P. 85.
9. Toroghi M., Raisia A., Aroujaliana A. // *Polymers for Advanced Technologies*. 2014. V. 25. № 7. P. 711. <https://doi.org/10.1002/pat.3275>
10. Bocahut A., Delannoy J.Y., Vergelati C., Mazeau K. // *Cellulose*. 2014. V. 21. P. 3897. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0399-8>
11. Парашук В.В., Волков А.В. // Мембраны. Серия. Критические технологии. 2008. № 1(37). С. 25.
12. Kusoglu A., Weber A.Z. // *Chem Rev*. 2017. № 117(3). P. 987. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>
13. Bonn A.I., Dzjubenko V.G., Shishova I.I. // *ВМС. Серия Б*. 1993. Т. 35. № 7. С. 922.
14. Пугачев Д.В. Влияние структурных и реологических факторов на кинетику процессов твердофазной обработки термостойких полимерных материалов: Автореф. Дисс. ... канд. техн. наук. 05.17.08. Тамбов: ФГБОУ ВО ТГТУ, 2010. 16 с.
15. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалева О.А., Холодильник В.Н., Хорохорина И.В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54. № 5. С. 466. <https://doi.org/10.1134/S0044185618050285>
16. Поликарпов В.М. Переход "порядок—беспорядок" в кремний-, германий- и борсодержащих полимерах и их органических аналогах: Автореф. Дисс. ... д-ра. хим. наук. 02.00.06. М: ИНХС РАН, 2003. 32 с.
17. Федотов Ю.А., Смирнова Н.Н. // *Пластические массы*. 2008. № 14. С. 18.
18. Ковалева О.А. Научные и прикладные основы разработки и повышения эффективности электробаромембранных процессов разделения технологических растворов в химических, машиностроительных и биохимических производствах: Автореф. Дисс. ... д-ра. хим. наук. 05.17.03. Тамбов: ФГБОУ ВО ТГТУ, 2019. 32 с.
19. Radulović J. // *Sci. Techn. Rev*. 2005. V. 55. № 3—4. P. 21.
20. Dupuis M., Devanathan R., Glezakou V.-A., Venkatathan A. // Chemical and materials sciences division. Pacific North-West National Laboratory. [Электронный ресурс]. https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review07/bes_6_dupuis.pdf (дата обращения: 13.02.2016).
21. Shen M., Keten S., Lueptow R.M. // *J. Membrane Science*. 2016. V. 509. P. 36.

Thermal, X-Ray Structural and Microscopic Studies of the Effect of Transmembrane Pressure on Crystallographic and Surface Parameters of OFAM-K and OPMN-P Nanofiltration Membranes

S. I. Lazarev¹, O. A. Kovaleva^{1,2}, D. N. Konovalov^{1,*}, N. N. Ignatov¹

¹Tambov State Technical University Tambov, Tambov, 392000 Russia

²Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, 392000 Russia

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Experimental studies and analysis of the effect of transmembrane pressure on the composite porous film material of OFAM-K, OPMN-P membranes and their components by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction analysis and optical microscopy are presented. Investigations of nanofiltration composite materials by differential scanning calorimetry made it possible to study the thermal effects that cause changes in the structure and phase transformations with increasing temperature in the membrane sample. X-ray diffraction analysis of the crystalline and amorphous regions of the composite films using the technique of constructing the radial distribution function made it possible to establish the change in the crystal cells in the membrane polymer sample due to an increase in the interatomic distance. The crystallinity in a membrane sample exposed to transmembrane pressure increases from 44 to 55% due to the appearance of an additional crystalline phase in the film. Optical microscopy studies of the membrane substrate show a morphological feature that resembles fiber compaction, as well as the presence of microscopic voids, which can ultimately be explained by the presence of more knitted fibers in some areas of the membrane.

Keywords: nanofiltration film, crystallographic parameters, compaction, intermolecular formations, microscopic voids, fibers.