ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 1011–1018

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 66.081.6

АНАЛИЗ СТРУКТУРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ АКТИВНОГО СЛОЯ МЕМБРАН УАМ-50 И УАМ-100 В ПРОЦЕССЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ПАВ

© 2023 г. С. И. Лазарев[a,*], Ю. М. Головин[a], И. В. Хорохорина[a], М. И. Михайлин[a], Э. Ю. Яновская[b], К. К. Полянский[c]

[a] *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000, Россия*

[b] *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова" Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, 117997, Россия*

[c] *Воронежский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова, Воронеж, 394030, Россия*

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

Поступила в редакцию 17.12.2022 г.
После доработки 19.01.2023 г.
Принята к публикации 20.01.2023 г.

Установлено, что доли относительных интегральных интенсивностей колебаний ОН-групп, отнесенных к внутримолекулярным Н-связям типа О3–Н···О5, О2–Н···О6 и межмолекулярным – Н-связям типа О6–Н...О3 для воздушно-сухих образцов мембран УАМ-100 равны – 0.12, 0.1, 0.2, а для УАМ-50 – 0.12, 0.1, 0.19. Показано, увеличение интегральной интенсивности полосы поглощения гидроксилов ν(ОН) с 9.55 до 10.3 рабочего образца мембраны УАМ-100 и уменьшения индекса симметрии до 0.75 объясняется окислением альдегидных групп при С1 пиранозного цикла до карбоксильных –СООН. Доказано, что доли межмолекулярных связей при О6–Н···О3 и внутримолекулярных Н-связей при О3–Н...О5, О2–Н...О6, равны: 0.15, 0.09, 0.13, что свидетельствует не только о перестройке системы водородных связей, но и, возможно, об образовании слабых водородных связей между гидроксильными группами пиранозных циклов и молекулами осадочного слоя.

Ключевые слова: мембрана, ацетатцеллюлоза, ИК-спектры, осадочный слой, конформация, надмолекулярная структура, деградация β(1–4)

DOI: 10.31857/S0044453723070154, **EDN:** SLIMFE

Исследование структурной перестройки активного слоя полупроницаемых мембран является одной из актуальных задач наноиндустрии и мембранной технологии, так как в процессе ультрафильтрационного разделения на них действует высокое трансмембранное давление, что ведет к трансформации активного слоя мембраны. Известно, что полимерные ультрафильтрационные мембраны имеют анизотропную структуру и состоят из прочного поддерживающего слоя, на который нанесен активный разделяющий слой, обладающий селективно-проницаемыми свойствами [1, 2].

Авторы работы [3] в экспериментальных исследованиях исследовали процесс набухания полимерной мембраны Нафион методом ИК-спектроскопии. Экспериментальные исследования показали, что происходит переход исследуемого полимера из гидрофобного состояния в гидрофильное с изменяющимися особенностями мембраны, зависящими от ее вида предварительной обработки, физического состояния и размера. В работе [4] авторами получены ультрафильтрационные мембраны на основе интерполиэлектролитных комплексов сульфатсодержащего ароматического сополиамида, сополимера акрилонитрита с N,N-демитил-N,N диаллиламмонийхлоридом и поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида. Исследованы их структура и электроповерхностные свойства. Установлена связь способа проведения интерполимерной реакции, ее степени превращения в составе образующегося комплекса с характеристиками мембран. Значения электрокинетического потенциала мембранных образцов изменяется в интервале 35.2 ± 3.1 мВ. Авторы работы [5] методом ИК-спектроскопии исследовали графеновые мембраны. Показаны ИК-спектры диффузного отражения мембран, изготовленных с использованием графена, которые указывают на низкую дефектность однослой-

ной графитовой структуры, тогда как мембраны на основе оксида графена, помимо графеновых слоев, содержат аморфный углерод с sp^3-гибридизованными атомами и кислородсодержащие функциональные группы. В работе [6] оценена набухаемость, толщина и их отношение к водопроницаемости четырех типов полиамидных мембран (SWC4+, ESPA, XLE и BW30) с помощью атомно-силовой микроскопии и ИК-спектроскопии. Выявлено, что эффективность водопроницаемости полиамидов зависит от набухания пленок. Исследованы пленки из регенерированной целлюлозы, которые подвергали окислению раствором ТЕМПО–NaBr–NaClO. Затем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определено образование функциональных групп и оценено их влияние на адгезию при ламинировании тонкого слоя (<10 мг/м^2) поливиниламина на целлюлозе, где найдена прямая зависимость между адгезией и содержанием альдегидных и полуацетальных групп в целлюлозе [7].

В [8] методом ИК-спектроскопии исследован механизм абсорбции фенилаланина формованной ионообменной мембраной (МК) со стиролдивинилбензольной матрицей. Обобщение результатов исследований показало, что в основе сорбционного взаимодействия лежит сорбция по обмену ионов через протонирование. В работе [9] методами инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и спектроскопии протонного ядерного магнитного резонанса (1H-ЯМР) оценивалось изготовление хлорметилированной нанофильтрационной мембраны PSF. Функциональность приготовленных мембран PSF в качестве нанофильтра была проанализирована путем создания ячейки периодического действия с перемешиванием и оценена по отношению к исходному раствору, содержащему различные концентрации ионов Cr(III). Способом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в работе [10] авторами исследовался химический состав и структура наноразмерных полимерных покрытий, осажденных на поверхности трековых мембран. Анализ спектров показал различие электронной структуры и химического состояния углерода в исходных полимерах и осажденных покрытиях: для полимеров – химическое состояние углерода в составе связей C–C и C–H, для осажденных покрытий – в составе кислородсодержащих функциональных групп C–OH и C–OR. Для анализа ультрафильтрационных пористых мембран авторами работы [11] на основе методов сфокусированного ионного пучка и последовательной блочной сканирующей электронной микроскопии предложен новый алгоритм для оценки пористости и среднего размера пор в различных слоях, ортогональных и параллельных поверхности мембраны. В работе [12] показаны данные по ФРР (функция радиального распределения), которые, в целом, иллюстрируют связь с геометрией структуры воздушно-сухих и водонасыщенных образцов. Сделан вывод, что проявление дополнительного пика с радиусами $r_3 = 6.18$ и 6.44 Å с небольшими координационными числами в водонасыщенных образцах свидетельствует о наличии атомов молекул воды в межплоскостном d ($hk0$) пространстве. Установлено, что вода снижает рентгеновскую степень кристалличности на 26% в образце мембраны УАМ-50 и на 36% в мембране УАМ-100. Авторами работы [13] сделано предположение, что связанная и капиллярная вода в мембране не явно влияют на перенос воды и растворенного вещества. Молекулы воды сорбируются в кристаллические и аморфные области, образуя слой связанной воды, не обладающей растворяющейся 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.

Выполненный литературный обзор работ по исследованию структурных характеристик мембран и влиянию их на транспортные характеристики [1–13] показали, что спектроскопические методы являются современными методами для исследования структурной перестройки активного слоя ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран, обладающих селективно-проницаемыми свойствами. Поэтому целью работы является исследование структурной перестройки селективно-проницаемого (активного) слоя мембран УАМ-50 и УАМ-100 в процессе ультрафильтрационного разделения водных растворов, содержащих ПАВ, на основе ИК-спектроскопического метода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы ультрафильтрационные мембраны УАМ-50 и УАМ-100, промышленно выпускаемые в России: воздушно-сухие образцы и рабочие образцы, которые получали в баромембранной установке при разделении раствора, содержащего анионные поверхностно-активные вещества (лаурилсульфат натрия) [14]. Характеристики мембран приведены в табл. 1 [15]. Воздушно-сухие образцы хранили в темном эксикаторе. Рабочие образцы, полученные после воздействия трансмембранного давления, помещали в темный эксикатор.

Для исследования перестройки активного слоя исходных (воздушно-сухих) и рабочих образцов мембран использовался ИК-Фурье-спектрометр марки FT/IR-6200 (JASCO Corporation, Япония) с микроприставкой для нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спек-

Таблица 1. Характеристики исследуемых ультрафильтрационных мембран

Рабочие характеристики мембраны	Вид мембраны	
	УАМ-50	УАМ-100
Коэффициент задержания, %	98.5	95
Трансмембранное давление, МПа	0.15	0.15
Удельный выходной поток по воде, мл/(см^2 мин)	0.002	0.01
Вещество активного слоя	ацетат-целлюлоза	ацетат-целлюлоза
Материал подложки мембраны	лавсан тканый	лавсан валяльный

тры регистрировали на спектрофотометре в диапазоне 4000–600 см$^{-1}$ с использованием микроприставки НПВО.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые ИК-спектров НПВО представлены на рис. 1 и 2 в двух спектральных областях без исправлений за исключением частотной области от 2000 до 2500 см$^{-1}$, включающей поглощения CO_2. Диапазоны ИК-спектров были распределены в соответствии частотам колебаний атомов в ОН-группах (3000–3700 см$^{-1}$) и колебаниям СН-групп (2700–3000 см$^{-1}$) первой и второй, так называемой, области “отпечатка пальцев”, соответствующих различным колебаниям функциональных групп ацетата целлюлозы (900–1800 см$^{-1}$). При этом, из-за малой интенсивности полосы поглощения ОН-групп, диапазон ИК-спектров в интервале частот от 2700 до 3700 см$^{-1}$ представлен в увеличенном масштабе. Идентификацию характерных полос поглощения проводили на основе предыдущих исследований [2, 16, 17]. Поэтому, прежде чем проводить сравнительный анализ ИК-спектров НПВО, мы остановимся на качественном описании наблюдаемых изменений в спектрах. Прежде всего, обратим внимание на изменения формы полос поглощения валентных колебаний атомов гидроксильных групп в области частот 3000–3700 см$^{-1}$ исследуемых мембран. Для образца мембраны УАМ-50 контур более пологий с низкочастотной стороны и наблюдается резкий подъем в области высоких частот, а для мембраны УАМ-100 он значительно уширен с четко выраженной асимметрией. Максимумы полос поглощения смещаются в высокочастотную область от 3367 до 3495 см$^{-1}$ на 128 см$^{-1}$ для УАМ-50 и с 3346 до 3419 см$^{-1}$ на 73 см $^{-1}$ – для УАМ-100 (рис. 1 и 2). Наблюдаются изменения поглощения характеристических полос в области 2900–2850 см$^{-1}$, отнесенных к валентным колебаниям атомов в С–Н-связях метильных, метиленовых и метинных групп при 2882, 2941 и 2881 см$^{-1}$, 2938 см$^{-1}$ для воздушно-сухих образцов мембран УАМ-50 и УАМ-100, а для рабочих образцов мембран при 2892 , 2938 см$^{-1}$; и 2861, 2923, 2958 см$^{-1}$ соответственно. Спектральная область “отпечатков пальцев” – 900–1800 см$^{-1}$ представлена полосами поглощения колебаний атомов карбонильной группы С=О ~ 1735–1742 см$^{-1}$, колебаниями C_1–О–C_4-групп (пиранозный мост ~1033–1339 см$^{-1}$), С–О–С-групп (ацетильный мост ~1222–1227 см$^{-1}$), деформационными колебаниями метильных $\delta_{sim}(CH_3)$ ~ 1368 см$^{-1}$ и метиленовых групп $\delta_{sim}(CH_2)$ ~ 1430 см$^{-1}$. При этом ИК-спектры рабочих образцов мембран демонстрируют уменьшение интенсивности полос поглощения, вызванное загрязненностью поверхности осадочным продуктом: так для УАМ-50 на ~40%, а для УАМ-100 на ~65%.

При сравнении ИК-спектров НПВО исследуемых образцов мембран особый интерес представляют поглощения гидроксильных групп в области частот от 3000 до 3700 см$^{-1}$. Общепринято, что полоса поглощения валентных колебаний атомов гидроксильных групп ацетатцеллюлозных полимеров является комплексной и формируется водородными связями между незамещенными, статистически распределенными, гидроксильными группами у атомов С6, С2 и С3 глюкопиранозных звеньев. Пиранозные звенья соединены гликозидными связями C_1–О–C_4, которые находятся в одной экваториальной плоскости кольца и гидроксильных групп [18, 19] по отношению к объемным (–ОСОСH_3) ацетильным группам. То есть, молекулы ацетатцеллюлозы (или их фрагменты-олигомеры) сохраняют цепочечную структуру, подобную молекуле целлюлозы, которые, за счет межцепочечных водородных связей свободных гидроксильных групп пиранозного кольца формируют плоскую текстуру полимера. Следовательно, факторы влияющие на спектральный профиль полосы поглощения валентных колебаний атомов ОН-групп, потенциально можно выявить, определив: 1) индексы симметрии; 2) относительные интегральные интенсивности в области частот 3000–3700 см$^{-1}$; 3) интегральные интенсивности полосы в интервале частот: 3340–3375, 3410–3460 см$^{-1}$; 3230–3310 см$^{-1}$, отвечающих за внутримолекулярные Н-связи ти-

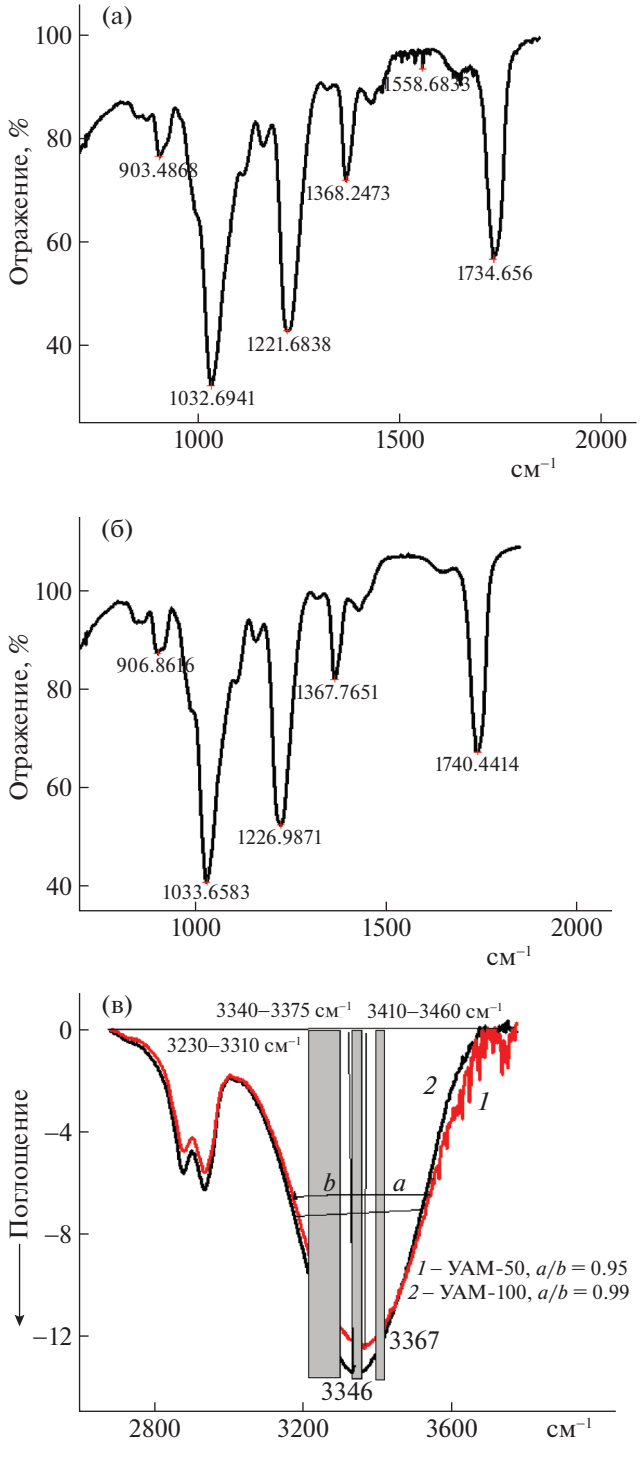


Рис. 1. ИК-спектры диффузного отражения от поверхности воздушно-сухих образцов ацетатцеллюлозных мембран: а – УАМ-50; б – УАМ-100; в – совместный график мембран УАМ-50 (*1*) и УАМ-100 (*2*) для ОН-групп.

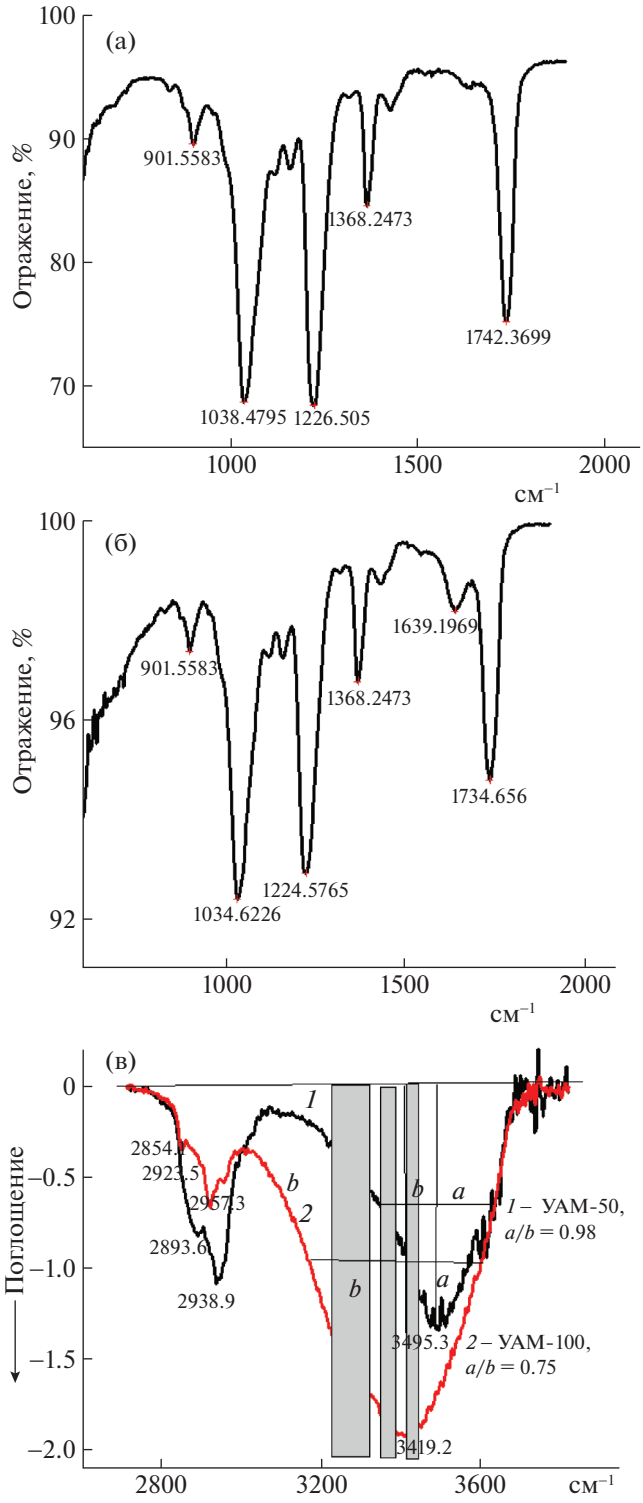


Рис. 2. ИК-спектры диффузного отражения от поверхности рабочих образцов ацетатцеллюлозных мембран: а – УАМ-50; б – УАМ-100; в – совместный график мембран УАМ-50 (*1*) и УАМ-100 (*2*) для ОН-групп.

па O3–H...O5, O2–H...O6, и межмолекулярные (межцепочечные) Н-связи типа O6–H...O3 (см. рис. 1, 2 с отмеченными участками). Рассчитанные величины представлены в табл. 2. Анализ ИК-спектров НПВО в области "отпечатков пальцев" выполняли сравнением численных значе-

Таблица 2. Характерные параметры полос поглощения валентных колебаний ОН-групп

Тип и состояние мембраны	I	ν_{max}, $см^{-1}$	X	α			
				O2–H...O6 [I]	O3–H...O5[II]	O6–H...O3[III]	$\Sigma_{коэф}$
УАМ-50[1]	8.50	3367	0.95	0.12	0.10	0.19	0.41
УАМ-50[2]	1.40	3495	0.98	0.14	0.06	0.08	0.28
УАМ-100[1]	9.55	3346	0.99	0.12	0.10	0.20	0.42
УАМ-100[2]	10.3	3419	0.75	0.13	0.09	0.15	0.37

Примечание: I – относительная интегральная интенсивность; X – индекс симметричности, оценивали по отношению полуширин полосы поглощения ОН-групп ($а/в$), измеренных от середины перпендикуляра, проведенного через максимум полосы поглощения ОН-групп и базисной линии ($а$ – со стороны больших волновых чисел, т.е. от 3650 $см^{-1}$ до максимума, $в$ – со стороны меньших волновых чисел от 3000 $см^{-1}$ до максимума); α – коэффициент (величина) относительных интенсивностей – отношение площади полосы поглощения, лежащей в интервале от 3460 до 3410 $см^{-1}$, к площади полосы поглощения ОН-группы в интервале от 3000 до 3650 $см^{-1}$; [I] –3460–3410 $см^{-1}$ внутримолекулярные связи , [II] –3375–3340 $см^{-1}$ внутримолекулярные связи , [III] –3310–3230 $см^{-1}$ межмолекулярные связи; [1] – воздушно-сухой образец исследуемой мембраны; [2] – рабочий образец исследуемой мембраны.

Таблица 3. Частоты колебаний $C_1–O–C_4–$, $C–O–C–$, $\delta_{sim}(CH_2)–$, C=O-групп и относительные оптические плотности (D) соответствующих полос поглощения

Тип и состояние мембраны	ν_{max}, $см^{-1}$	D_1	ν_{max}, $см^{-1}$	D_2	ν_{max}, $см^{-1}$	D_3	ν_{max}, $см^{-1}$	D_4
УАМ-50[1]	1032.7	3.27	1221.7	2.47	1429.9	0.45	1734.6	1.67
УАМ-50[2]	1038.5	2.33	1226.5	2.38	1430.9	0.3	1742.4	1.67
УАМ-100[1]	1033.6	3.2	1226.9	2.3	1431.4	0.46	1740.4	1.5
УАМ-100[2]	1034.6	2.0	1224.6	2.05	1431.8	0.34	1734.6	1.5

Примечание: [1] – воздушно-сухой образец исследуемой мембраны; [2] – рабочий образец исследуемой мембраны; $D_1 = \frac{C_1–O–C_2}{1368\ см^{-1}}$; $D_2 = \frac{C–O–C}{1368\ см^{-1}}$; $D_3 = \frac{\delta_{sim}(CH_2)}{1368\ см^{-1}}$; $D_4 = \frac{C=O}{1368\ см^{-1}}$.

ний приведенных оптических плотностей полос поглощения валентных и деформационных колебаний νC=O, $\nu C_1–O–C_4$, $\nu C–O–C\cdots\delta_{sim}CH_2$-групп. С целью минимизации погрешности, базисную линию устанавливали на уровне шкалы 100% отражения для всех полос в области от $\nu \approx 900\ см^{-1}$ до $\nu \approx 1800\ см^{-1}$. За внутренний стандарт была принята оптическая плотность (или интегральная интенсивность) полосы поглощения, соответствующая деформационным колебаниям $\delta_{sim}(CH_3)$, которая проявляется при $\nu = 1368\ см^{-1}$. Количественные данные представлены в табл. 3.

Из табл. 2 и рис. 1 и 2 видно, что форма полос поглощения валентных колебаний ОН-групп для образцов воздушно-сухих мембран достаточно симметрична: с индексом симметрии для УАМ-100–0.99, для УАМ-50–0.95. Максимальные частоты полос поглощения соответственно равны $\nu = 3346$ и $3366\ см^{-1}$, что указывает на преобладание водородных связей типа 3H...O5.

Доли интегральных интенсивностей участков полосы поглощения ОН-групп, отнесенных к внутримолекулярным (табл. 2) – O3–H···O5, O2–H···O6 и межмолекулярным Н-связям типа O6–H···O3 для мембраны УАМ-100 равны – 0.12, 0.1, 0.2, а для мембраны УАМ-50 – 0.12, 0.1, 0.19. Если подсчитать сумму долей ОН-групп, включенных в Н-связи, формирующие слоевую структуру, то она равна 0.42 для УАМ-100 и 0.41 для УАМ-50. То есть, оставшиеся 60% гидроксильных групп, можно утверждать, образуют иную (могут быть свободными), на наш взгляд, более слабую систему водородных связей на над- и внутримолекулярном уровнях структуры пленки. Не удивительно, этот факт может указывать и на соотношения аморфно-кристаллических фаз поверхностного слоя пленки. Таким образом, отмеченные спектральные признаки полосы поглощения ОН-групп, свидетельствуют о том, что структура ацетатцеллюлозного слоя нерабочих мембран имеет однородную текстуру [2, 20].

В ИК-спектре рабочего образца мембраны УАМ-50 максимум полосы поглощения ОН-групп смещается в высокочастотную область до $\nu = 3495$ см$^{-1}$ (на 128 см$^{-1}$). Индекс симметрии практически не меняется и равен 0.98 (см. табл. 2). При этом увеличивается доля слабых Н-связей O2H···O6 до 0.14, и уменьшается доля более сильных внутримолекулярных Н-связей O3H···O5 до 0.06 (табл. 2). Поскольку данная связь играет доминирующую роль в образовании линейной формы целлюлозной цепи, то это является фактом конформационного изменения некоторых участков молекул вокруг C_1–O–C_4-пиранозного мостика. Доля Н-связей O6H···O3 уменьшилась с 0.19 до 0.08. Согласно работе [21], разрыв этой межмолекулярной связи происходит из-за нарушения одной из конформаций положения С6 и возможном образовании межслоевой Н-связи типа O6H...O2.Суммарная доля водородных связей, которая в основном определяет форму полосы поглощения и ее индекс симметрии, уменьшилась с 41 до 28% по отношению к образцу воздушно-сухой мембраны. Кроме того, интегральная интенсивность полосы поглощения ОН-групп изменилась с 8.5 до 1.4 (на 83% меньше водородных связей), дополнительных полос поглощения в ИК-спектрах не обнаружено, что указывает, вероятнее всего, на частичную утилизацию ОН-групп пиранозного цикла в результате химического взаимодействия с молекулами осадочного слоя. Таким образом, анализ основных изменений наблюдаемых в области частот 3000–3700 см$^{-1}$, позволяет резюмировать, что в структуре активного слоя рабочего образца мембраны УАМ-50: а) произошло перераспределение системы водородных связей на над- и внутримолекулярном уровнях вследствие конформационных проявлений; б) сформирована однородная более рыхлая аморфно-кристаллическая текстура пленки; в) уменьшилось количество гидроксильных групп на поверхности за счет химического взаимодействия с молекулами осадочного продукта.

Для рабочего образца мембраны УАМ-100 максимум полосы валентных колебаний гидроксилов ν(OH) сместился в область высоких частот с 3346 до 3419 см$^{-1}$ (73 см$^{-1}$), соответствующих внутримолекулярным Н-связям типа O2H...O6, доля которых незначительно увеличилась до 0.13, а доля Н-связей типа O3H...O5 уменьшилась до 0.09, что предопределяет незначительную конформацию молекул. Уменьшение доли Н-связи типа O6H···O3 с 0.2 до 0.15 свидетельствует об увеличении свободного межмолекулярного пространства (табл. 2). Оставшиеся 63% гидроксильных групп (могут не образовывать Н-связи, но увеличивают заряд поверхности) образуют систему слабых водородных связей между атомами кислорода пиранозных циклов и, возможно, молекулами осадочного слоя, на что указывает уменьшение индекса симметрии до 0.75. Изменения интегральной интенсивности полосы поглощения гидроксилов νOH с 9.55 до 10.3, нами объясняется окислением альдегидных групп при С1 пиранозного цикла до карбоксильных –COOH. Вследствие чего на ИК-спектре наблюдается заметное увеличение интенсивности полосы поглощения при 1639 см$^{-1}$, которая характерна для колебаний атомов С=О в карбоксильной группе (рис. 2).

Проведенный анализ полос поглощения ИК-спектров НПВО в области “отпечатков пальцев” позволил нам найти ключ к пониманию некоторых причин структурных превращений в ацетатной пленке. Из табл. 3 видно, что относительная плотность полосы поглощения колебаний атомов гликозидной связи $-C_1-O-C_4$ для рабочих образцов мембран УАМ-50 уменьшилась на ≈30% (с 3.27 до 2.33), а для УАМ-100 на ≈37% (с 3.2 до 2.0). В то же время, относительные оптические плотности полос поглощения отнесенных к С=О-, С–О–С-группам атомов остаются практически постоянными (табл. 3) с незначительными изменениями частот. Оптическая плотность деформационного симметричного колебания метиленовой группы $\delta_{sim}(CH_2)$ в обоих образцах уменьшилась на~30%. Поскольку эта полоса относится к полосе кристалличности, то этот факт предполагает уменьшение кристалличности структуры в рабочих образцах мембран. Уменьшение оптической плотности полос поглощения атомов гликозидной связи свидетельствует о молекулярной деструкции (олигомеров) ацетатцеллюлозной пленки при эксплуатации УАМ-мембран. Известно, что химическая деструкции целлюлозы происходит через разрушение гликозидной связи с образованием оксоаниона под действием воды в присутствии кислотных катализаторов [22]. Таким образом, деструкцию можно проследить по увеличению нередуцирующего или редуцирующего звена макромолекул. Если расщепление гликозидной связи происходит со стороны С1 с образованием нередуцирующего, а со стороны С4 – редуцирующего звена, то за счет индуктивного эффекта происходит перенос заряда на молекулярные связи атомов ближайших к карбкатиону пиранозного звена могут быть затронуты –OH- или $-COCH_3$-группы, частоты колебаний которых в ИК-спектрах должны меняться. Поэтому наибольший интерес представляет карбонильная группа С=О, чувствительная к окружающим функциональным группам [23]. Прежде всего отметим удивительный факт (табл. 3), что частота карбонильной группы ацетатных заместителей для рабочего образца мембраны УАМ-50 сместилась в область высоких частот на ~7.8 см$^{-1}$, а для УАМ-100 в низкочастот-

ную область на ~5.8 $см^{-1}$. Отметим, что частота С=О-группы зависит от положительного заряда на карбонильном атоме углерода, либо за счет индуктивного эффекта или за счет образования водородной связи при атаке нуклеофила на карбонильный атом кислорода. Следовательно, если принять частоту поглощения карбонильной группы за "репер", то можно утверждать, что разрыв гликозидной связи в мембране УАМ-50 происходит со стороны С1 и образованием нередуцирующего звена с перераспределением положительного заряда на связи окружающих атомов. Поэтому незамещенная гидроксильная группа при С2 пиранозного цикла поляризуется в сторону кислорода, облегчая ионизацию протона выделяемого в воду, что уменьшает pH пермеата. Если при С2 есть ацетатный заместитель, то поляризация происходит в сторону кислорода ацетильного моста влияющего на карбонильный углерод как электроакцептор. При этом частота карбонильной группы увеличивается. Что касается мембраны - УАМ-100, то разрыв гликозидной связи происходит со стороны С4 с образованием редуцирующего открытого звена и альдегида –С=О–Н при С1 с последующим окислением до карбоксильной С=О–О–Н-группы, которая в ИК-спектре фиксируется полосой поглощения при 1639 $см^{-1}$. Смещение частоты поглощения карбонильной группы ацетатных заместителей в низкочастотную область на 5.8 $см^{-1}$ и расщепление полосы поглощения С–Н-групп на три составляющих при 2861, 2923, 2958 $см^{-1}$, свидетельствует об образовании водородных связей между С=О- и свободными ОН-группами.

Проведенная нами интерпретация ИК-спектров рабочих и воздушносухих образцов мембран УАМ согласуется с данными по кислотно-щелочным показателям пермеата при изменяющемся воздействии трансмембранного давления (см. табл. 4). Где, в результате приложенного трансмембранного давления от 0.15 до 0.55 МПа, на мембране УАМ-50 пермеат от pH 6 с повышением давления смещался в более кислую сторону до pH 4.25, а на мембране УАМ-100 пермеат от pH 6 смещался в щелочную сторону до pH 7.2 [24].

Таким образом, выполненные исследования по анализу структурной перестройки активного слоя ультрафильтрационных мембран методом колебательной спектроскопии на воздушно-сухих образцах и образцах полученных в результате ультрафильтрационного разделения растворов, содержащих анионные поверхностно-активные вещества, позволяют сделать следующие выводы:

1) Смещение максимума полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп в рабочем образце мембраны УАМ-50 в область слабых Н-связей типа О2Н...О6 на 128 $см^{-1}$ с практически не меняющимся индексом симметрии (0.98) свидетельствует, что в структуре активного слоя рабочего образца мембраны УАМ-50 произошло перераспределение системы водородных связей на над- и внутримолекулярном уровнях вследствие конформационных проявлений, в результате чего сформирована однородная более рыхлая аморфно-кристаллическая текстура пленки, а уменьшение количества гидроксильных групп на поверхности вызвано взаимодействиями с молекулами осадочного продукта на химическом уровне.

Таблица 4. Изменение pH пермеата в зависимости от трансмембранного давления (p)

p, МПа	pH пермеата (исходный pH 6)	
	мембрана УАМ-50	мембрана УАМ-100
1.5	4.75	6.70
2.5	4.55	6.95
3.5	4.40	7.10
4.5	4.35	7.15
5.5	4.25	7.20

2) Увеличение интегральной интенсивности полосы поглощения гидроксилов νOH с 9.55 до 10.3 рабочего образца мембраны УАМ-100 и уменьшения индекса симметрии до 0.75 объясняется окислением альдегидных групп при С1 пиранозного цикла до карбоксильных (–COOH); уменьшение индекса симметрии до 0.75 свидетельствует не только о перестройке системы водородных связей, но и, возможно, об образовании слабых водородных связей между гидроксильными группами пиранозных циклов и молекулами осадочного слоя.

3) Образование более рыхлой текстуры в активном слое рабочих образцов мембран УАМ-50 и УАМ-100 и взаимодействие ОН-групп с молекулами осадочного слоя подтверждается и кислотно-щелочными показателями пермеата, где в результате действия трансмембранного давления на мембране УАМ-50 пермеат от pH 6 с повышением давления смещался в более кислую сторону до pH 4.25, а на мембране УАМ-100 пермеат от pH 6 смещался в щелочную сторону до pH 7.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zuo K., Wang K., DuChanois R.M. et al.* // Materials Today. 2021. V. 47. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.06.013
2. *Хорохорина И.В., Лазарев С.И., Полянский К.К. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22. № 2. С. 190.
3. *Бункин Н.Ф., Козлов В.А., Кирьянова М.С. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. № 4. С. 472. https://doi.org/0.21883/OS.2021.04.50777.241-20

4. *Смирнова Н.Н., Кутровская С.В.* // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 2. С. 265.
5. *Сейтжанова М.А., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 5. С. 494.
6. *Drazevic E., Kosutic K., Freger V.* // Water Research. 2014. V. 49. P. 444.
7. *Di Flavio J.-L., Pelton R., Leduc M. et al.* // Cellulose. 2007. V. 14. № 3. P. 257.
8. *Vasil'eva V.I., Goleva E.A., Selemenev V.F. et al.* // Rus. J. of Phys.Chem. A. 2019. V. 93. № 3. P. 542. https://doi.org/10.1134/S0036024419030221
9. *Mahendran R., Bhattacharya P.K.* // J. of Polymer Engineering. 2013. V. 33. № 4. P. 36.
10. *Алтынов В.А., Кравец Л.И., Рогачев А.А., Ярмоленко М.А.* // Наноиндустрия. 2020. Т. 13. № S2. С. 303. https://doi.org/10.22184/1993-8578.2020.13.2s.303.311
11. *Sundaramoorthi G., Hadwiger M., Ben Romdhane M. et al.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016. V. 55. I. 12. P. 3689.
12. *Лазарев С.И., Головин Ю.М., Левин А.А.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 6. С. 900.
13. *Шиповская А.Б.* Фазовый анализ систем эфир целлюлозы-мезофазогенный растворитель. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. С.: Ин-т, 2009. С. 41.
14. *Lazarev S.I., Nagornov S.A., Kovalev S.V. et al.* // J. of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2022. V. 16. № 1. P. 73.
15. http://www.vladipor.ru/catalog/show/ (дата обращения: 08.02.2022).
16. *Lazarev S.I., Golovin Y.M., Khorokhorina I.V., Lazarev D.S.* // J. of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. № 5. P. 835.
17. *Жбанков Р.Г.* Инфракрасные спектры целлюлозы и её производных. Минск: Наука и техника, 1964. 108 с.
18. *Петропавловский Г.А.* Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. 298 с.
19. *Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др.* Методы исследования древесины и ее производных: Учебное пособие. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
20. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
21. *Jarvis M.* // Nature. 2003. V. 426 (6967). P 611.
22. *Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А.* Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие. СПб.: СПбГТУРП. 2014. Ч. 1. 53 с.
23. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. М. 1963. 590 с.
24. *Лин Маунг Маунг.* Разработка технологии очистки сточных вод от тяжелых металлов методами нанофильтрации и ионного обмена: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. Москва: Ин-т, 2018. 16 с.