

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЛОЯ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАНАХ МЕТОДОМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2020 г. С. И. Лазарев<sup>1\*</sup>, Ю. М. Головин<sup>1</sup>, И. В. Хорохорина<sup>1</sup>, Д. С. Лазарев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

\*E-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Поступила в редакцию 22.05.2019;

после доработки 10.02.2020;

принята в печать 20.02.2020

В работе приведены исследования структурной организации поверхностного (селективного) слоя. Аморфная фаза ацетатцеллюлозных композиционных мембран формируется на определенной стадии технологического цикла получения ацетатцеллюлозной мембраны. Она представляет собой массу “сломанных”, перепутанных, скрученных макромолекулярных цепей, связанных сеткой водородных связей различной силы. Анализ ИК-спектров, где формы полос поглощения валентных колебаний гидроксильных групп при  $\nu = 3339.14\text{--}3366.2\text{ см}^{-1}$  с коэффициентом асимметрии, изменяющимся от  $\sim 1$  для сухого образца и до 0.79 – для влажного, позволяет утверждать, что объемная надмолекулярная структура ацетатцеллюлозного слоя воздушно-сухого образца образована двумя типами водородных связей и диполь-дипольными взаимодействиями карбонильных групп. Взаимодействия макромолекул в экваториальной плоскости формируются сеткой водородных связей типа  $\text{OH}\dots\text{O}$  с участием единственной гидроксильной группы пиранозного кольца в ацетатах целлюлозы. В аксиальном направлении надмолекулярная структура организована за счет водородных связей типа  $\text{SH}\dots\text{O}=\text{C}$  между метинными и карбонильными группами, а также, возможно, и диполь-дипольными взаимодействиями между компланарно упорядоченными диполями  $\text{C}=\text{O}$ -групп. Уменьшение коэффициента асимметрии до 0.81–0.79 полос поглощения гидроксильных групп и интенсивности полосы поглощения метильных групп в 2.56, 3.3 и 3.8 раза в водонасыщенных образцах происходит из-за разрушения надмолекулярной структуры и реорганизации водородных связей между активными группами ацетата целлюлозы и молекулами воды. Отсутствие полосы поглощения  $\nu = 873.53\text{--}851.9\text{ см}^{-1}$  в водонасыщенных образцах свидетельствует о конформационной перестройке макромолекул в линейную форму с образованием между ними узких мезопор ацетата целлюлозы.

**Ключевые слова:** мембрана, селективный слой, ацетатцеллюлоза, структура, водородные связи, мезопоры, ИК-фурье-спектр.

DOI: 10.31857/S0207401X20090071

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования структуры поверхностного слоя композиционных мембран и происходящих в нем конформационных изменений при взаимодействии с водой в процессе эксплуатации мембран физическими методами в настоящее время весьма актуальны [1–10]. Авторами работы [1] исследовались теоретические подходы к описанию эффектов асимметрии транспортных характеристик композиционных мембран. В рамках модели однородной “тонкопористой мембраны” предложен новый метод расчета массопереноса через асимметричные мембраны, учитывающий физико-химические свойства отдельных слоев композиционных мембран. Показано, что разность эф-

фективных плотностей фиксированных зарядов в слоях композиционной мембраны является главным фактором, определяющим степень асимметрии диффузионной проницаемости.

В работе [2] методами гидродинамики, электрооптики и компьютерного моделирования исследовались пленкообразующие аддитивный кремнийзамещенный полинорборнен и кремнийзамещенный полиацетиллен. Отмечено, что молекулы исследуемых полимеров имеют неоднородную микроструктуру вследствие энергетически выгодной спирализации регулярных последовательностей мономерных звеньев, причем линейные размеры спиральных фрагментов и величина равновесной жесткости цепей взаимосвязаны.

Представленные авторами работы [3] результаты исследований показывают, что композиционные мембраны имеют селективный (активный) слой, состоящий из неоднородной запутанной полимерной сетки, пронизанной извилистыми трансмембранными “туннелями” и наноразмерными, заполненными водой.

В работе [4] методом атомно-силовой микроскопии изучены структура и проницаемые свойства поверхности исходных ультрафильтрационных мембран из полисульфона (ПС-100), полиакрилонитрила (ПАН-100), а также мембран, модифицированных путем нанесения тонких пленок поливинилпиридина способом Ленгмюра–Блоджетта. Установлено, что нанесение тонких пленок на мембрану ПС-100 приводит к уменьшению удельного расхода в два раза, но при этом наблюдается существенное увеличение коэффициента задержания.

Анализ морфологических и структурных свойств формованных ацетатцеллюлозных пленок и мембран с применением сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и термического анализа был представлен в работе [5]. Авторы изучали распределение пор и гидрофильность поверхности электроформованных мембран и отлитых из ацетата целлюлозы пленок. Результаты показали, что мембраны имеют более равномерное распределение пор по размерам при большем среднем их размере и обладают более высокой степенью кристалличности и лучшей термической стабильностью по сравнению с литыми пленками из ацетата целлюлозы. Авторы работы [6] оценивают набухаемость, толщину и их отношение к водопроницаемости четырех типов полиамидных мембран (SWC4+, ESPA, XLE и BW30) с помощью атомно-силовой микроскопии и ИК-спектроскопии. В работе отмечается, что эффективность задержания мембран из полиамидов зависит от набухания пленок.

В работе [8] изучено влияние гамма-излучения на оптические, структурные и химические свойства образцов полимерного материала полиамида-6,6, которые были подвержены облучению гамма-лучами в различных дозах. Результаты, полученные рентгеновскими и спектроскопическими методами, показали сдвиг поглощения в сторону видимой области для облученных образцов. Анализ рентгенограмм показал увеличение степени кристалличности полимера при более высоких дозах при значительном уменьшении ширины пиков.

В работе [9] исследовали воздействие паров мезофазогенных растворителей на структуру и свойства порошкообразного полимера. Установлено, что модификация полимеров парами мезофазогенных растворителей позволяет управлять структурой и эксплуатационными характеристиками ультрафильтрационных мембран. Так, в работе [9] найдены

значения модуля упругости эритроцитов в зависимости от локализации области индентирования и времени воздействия зонда на поверхность мембраны. Показана существенная зависимость результатов оценки модуля упругости от скорости воздействия индентора на клеточную мембрану.

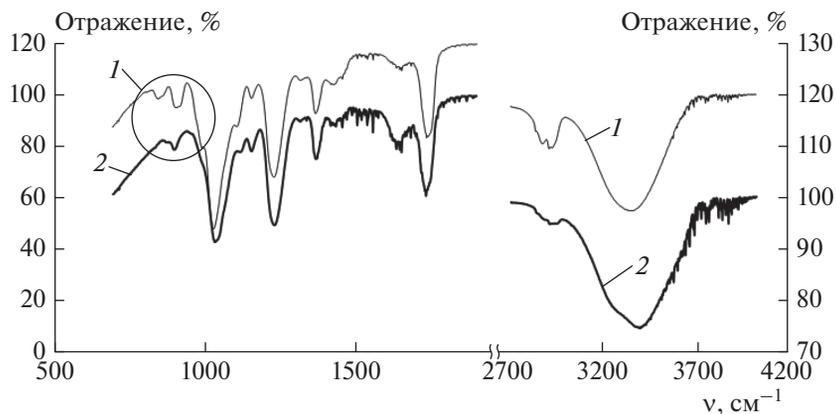
Анализ исследований, проведенных в работах [1–9], позволил оценить значимость поверхностного слоя в процессах ультрафильтрационного разделения растворов и его зависимость от состояния формирования на подложке мембраны. Поэтому целью данной работы было исследование поверхностного ацетатцеллюлозного слоя в композиционных мембранах методом колебательной спектроскопии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

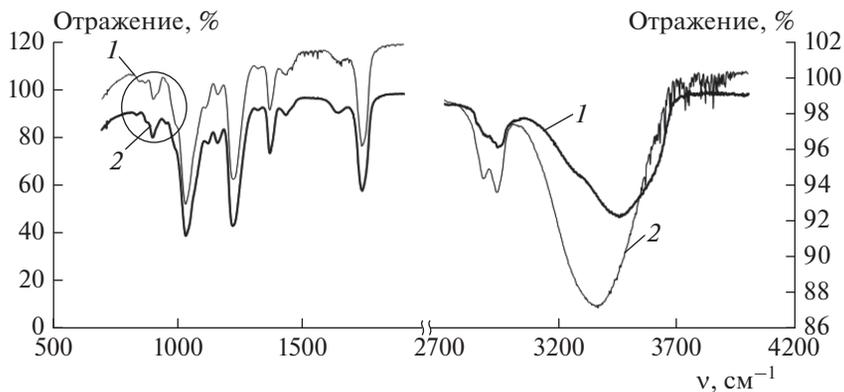
В экспериментальных исследованиях использовались промышленные композиционно-ультрафильтрационные ацетатцеллюлозные мембраны МГА-95, УАМ-50 и УАМ-100. Образцы предварительно готовились следующим образом: один из набора хранили в закрытом контейнере воздушно-сухой среды (эксикаторе), а другой на 3 ч помещали при комнатной температуре в дистиллированную воду для водопоглощения. ИК-спектры регистрировались по излучению от поверхности образцов ацетатцеллюлозной мембраны на ИК-фурье-спектрометре FT/IR-6200 (Япония) с использованием микроприставки для неполного внутреннего отражения. Сканирование осуществляли в диапазоне волновых чисел от 699 до 4000  $\text{см}^{-1}$ . Время накопления сигнала – 3 мин. Обработка спектральной информации для визуализации и построения графиков выполнялась в пакете программы Origin 7.5.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

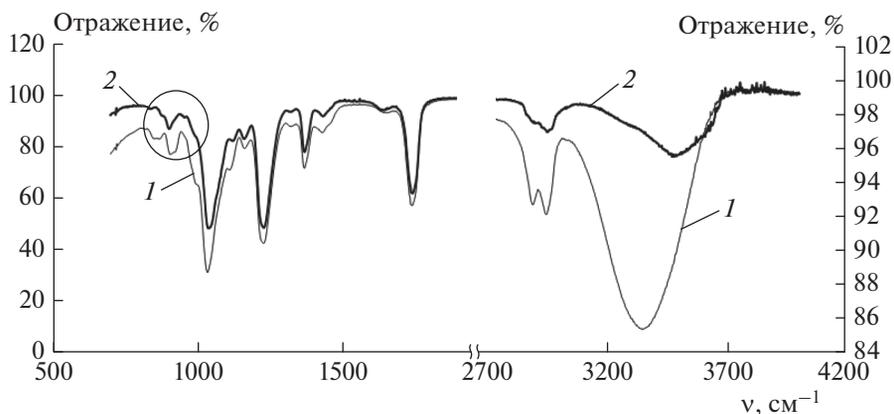
Результаты исследования ИК-спектров для композиционных ультрафильтрационных мембран УАМ-50, УАМ-100 и МГА-95 воздушно-сухого и водонасыщенного образцов представлены на рис. 1–3 в интервалах частот 699–1900  $\text{см}^{-1}$  и 2750–4000  $\text{см}^{-1}$  в разных масштабах для наглядности. Интервал от 2000 до 2750  $\text{см}^{-1}$  не представляет интереса из-за отсутствия характерных полос поглощения. Положение и высокая интенсивность полос поглощения при 1740  $\text{см}^{-1}$ , 1430  $\text{см}^{-1}$ , 1341  $\text{см}^{-1}$ , 1234  $\text{см}^{-1}$ , 1022  $\text{см}^{-1}$  согласно литературным данным присущи ацетату целлюлозы [11–13]. При сопоставлении ИК-спектров воздушно-сухого и набухшего образцов (рис. 1–3) в области частот 699–1900  $\text{см}^{-1}$  колебаний пиранозных циклов и ацетильных групп отмечается их идентичность. Этот факт исключает наличие возможных разли-



**Рис. 1.** ИК-спектры диффузного отражения от поверхности ацетатцеллюлозной полимерной мембраны МГА-95 насыщенного водой (2) и воздушно-сухого (1) образцов.



**Рис. 2.** ИК-спектры диффузного отражения от поверхности ацетатцеллюлозной полимерной мембраны УАМ-50 насыщенного водой (2) и воздушно-сухого (1) образцов.



**Рис. 3.** ИК-спектры диффузного отражения от поверхности ацетатцеллюлозной полимерной мембраны УАМ-50 насыщенного водой (2) и воздушно-сухого (1) образцов.

чий пространственного расположения пиранозных циклов в макромолекулах ацетатцеллюлозы.

Характер спектра в этом интервале частот практически не изменяет свой неповторимый набор полос. Область частот от 2850 до 2950  $\text{см}^{-1}$  соответствует суперпозиции валентных колебаний  $\text{СН-}$ ,  $\text{СН}_2-$ ,  $\text{СН}_3-$  групп, а интервал 3050–3750  $\text{см}^{-1}$  – валентных колебаний гидроксильных групп, включенных в водородные связи. Значения частот и приведенной оптической плотности полос валентных колебаний групп  $\text{С=O}$ ,  $\text{С-O}$  и  $\text{С-C-O}$  представлены в табл. 1. Расчет оптической плотности проводили методом базовой линии по отношению к оптической плотности полосы деформационных колебаний  $\text{СН}_2-$  групп при 1430  $\text{см}^{-1}$  ( $D_v/D_{\delta(\text{СН}_2)}$  в табл. 1).

Оценочную информацию распределения водородных связей внутри молекулярной цепи и между ними, т.е. индексы асимметрии, определяли по отношению ширины правой (высокочастотной) и левой (низкочастотной) частей максимума полосы поглощения  $-\text{ОН}$ -групп на полувысоте пика [14–17].

Энергию водородной связи рассчитывали по уравнению [17]

$$E_{\text{ОН}} = \frac{1}{K} \frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0},$$

где  $\nu_0 = 3650 \text{ см}^{-1}$  – частота поглощения свободной гидроксильной группы;  $\nu$  – наблюдаемая частота поглощения гидроксильной группы, включенной в водородную связь;  $1/K = 2.625 \cdot 10^2 \text{ кДж/моль}$ . Результаты расчетов сведены в табл. 2.

Известно, что если в ацетатцеллюлозе содержится менее 55% связанной уксусной кислоты, то на пиранозное кольцо приходится одна свободная гидроксильная группа, которая участвует в образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей типа  $-\text{ОН}\dots\text{O}$ . Из табл. 2 видно, что для сухих образцов индекс асимметрии полосы поглощения для УАМ-50 равен 0.98, для УАМ-100 – 1.02, для МГА-95 – 0.89. Это свидетельствует о практически равномерном распределении внутри- и межмолекулярных водородных связей. Следует отметить, что, согласно литературным данным [18], водородные связи между молекулярными цепями лежат в экваториальной плоскости, образуя структуру наподобие “листа”. С другой стороны, макромолекулы ацетата целлюлозы в аксиальном направлении (т.е. в перпендикулярном к молекуле или “листу”) взаимодействуют через образование слабых водородных связей метинных групп  $\text{С-H}$ , ориентированных к плоскости кольца аксиально, с кислородом карбонильной группы типа  $\text{С-H}\dots\text{O=C}$ .

Правомерность такого суждения подтверждает анализ расположения пиков полосы поглощения при  $\nu = 2884.02\text{--}2942.35 \text{ см}^{-1}$ , в которой доминируют колебания атомов  $\text{СН}_3-$  групп. Метильная группа не участвует в водородных связях, но является донором электронов на сопряженные связи из-за индукционного эффекта карбонильной группы [19, 20]. То есть образование связи  $\text{С-H}\dots\text{O=C}$  изменяет полярность метильной группы, что приводит к повышению интенсивности полосы поглощения при  $\nu = 2884.02\text{--}2942.35 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1–3). Учитывая, что  $\text{СН}_3-$  группа имеет симметрию  $\text{C}_{3v}$ , а правилами отбора в ИК-спектре поглощения разрешено два типа валентных колебаний, то полоса при  $\nu = 2884.02 \text{ см}^{-1}$  идентифицируется, как валентное колебание  $\text{A}_1$ -типа, а более широкая полоса при  $\nu = 2942.35 \text{ см}^{-1}$  –  $\text{E}$ -типа. Отсутствие расщепления полосы поглощения  $\text{E}$ -типа свидетельствует о высокой локальной симметрии электростатического поля, образованного диполями карбонильных групп.

Таким образом, организация надмолекулярной структуры ацетатцеллюлозного селективного слоя мембран УАМ-50, УАМ-100 и МГА-95 обусловлена двумя типами водородных связей:  $-\text{ОН}\dots\text{O}$ ,  $-\text{СН}\dots\text{O=C}$ , и, возможно, диполь-дипольным взаимодействием карбоксильных групп.

В спектрах водонасыщенных образцов наблюдается ряд изменений в областях валентных колебаний атомов гидроксильных и ацетатных групп: 3000–3700  $\text{см}^{-1}$  и 2884.02–2942.35  $\text{см}^{-1}$ . Прежде всего снижается интенсивность и изменяется форма полос поглощения (рис. 1–3). Индекс асимметрии полос поглощения гидроксильных групп уменьшается до 0.81 для УАМ-50, до 0.82 для УАМ-100 и до 0.79 для мембраны МГА-95. Максимумы пиков смещаются в высокочастотную область спектра на 86.24, 134.92 и 32.08  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Кроме того, на полосах поглощения проявляются два “плеча” (“пл”): одно – при 3302.7  $\text{см}^{-1}$ , второе – при 3600.6  $\text{см}^{-1}$  для УАМ-50, при 3310.5 и 3598.8  $\text{см}^{-1}$  для УАМ-100 при 3290.0 и 3570.1  $\text{см}^{-1}$  для мембраны МГА-95. Данный факт может свидетельствовать прежде всего об уменьшении содержания гидроксильных групп, вовлеченных в межмолекулярные  $\text{H}$ -связи, и о перераспределении водородных связей между ацетатом целлюлозы и молекулами воды с преобладанием слабых водородных связей.

Для уточнения, какой из фрагментов ацетатцеллюлозы вступает во взаимодействие с молекулами воды, была проведена оценка изменения приведенных оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний атомов ацетильной группы при 1734.65, 1220.71 и 1034.14  $\text{см}^{-1}$  (табл. 1). Из данных табл. 1 следует, что в водо-

Таблица 1. Отнесение, приведенная оптическая плотность ( $D_v/D_{\delta(\text{CH}_2)}$ ) полос поглощения и значения частот ( $\nu$ ) мембран УАМ-50, УАМ-100 и МГА-95

Воздушно-сухой образец		Водонасыщенный образец		Отнесение
$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$D_v/D_{\delta(\text{CH}_2)}$	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$D_v/D_{\delta(\text{CH}_2)}$	
Мембрана УАМ-50				
3366.21		3302.7 (“пл”) 3452.82 3600.6 (“пл”)		в.к ОН-групп
2938.6 2883.1		2939.9 2892.6 2856.0		в.к СН, СН <sub>2</sub> , СН <sub>3</sub>
1741.4	4.5	1734.65	5.5	в.к С=О
1432.36	1.0	1431.4	1.0	д.к СН <sub>2</sub>
1369.21		1368.25		д.к СН <sub>3</sub>
1225.54	5.5	1220.71	7.6	в.к СО
1033.65	6.45	1034.14	7.9	С-С-О
904.93		902.52		деформация кольца
873.59				к.к.к вокруг $\beta(\text{C}_1-\text{C}_4)$
Мембрана УАМ-100				
3339.14		3310.5 (“пл”) 3474.2 3598.8 (“пл”)		в.к ОН-групп
2928.0–2881.6		2958.1 2895.1 2855.3		в.к СН, СН <sub>2</sub> , СН <sub>3</sub>
1738.1	4	1734.65	6.6	в.к С=О
1431.4	1.0	1431.4	1.0	д.к СН <sub>2</sub>
1367.71		1368.2		д.к СН <sub>3</sub>
1225.57	5.2	1221.05	8.1	в.к СО
1032.4	6.2	1033.65	7.9	С-С-О
904.93		903.0		деформация кольца
870.7				к.к.к вокруг $\beta(\text{C}_1-\text{C}_4)$
Мембрана МГА-95				
3350.2		3290.9 (“пл”) 3397.6 3568.8 (“пл”)		в.к ОН-групп
2932.0 2886.8 2850.6		2956.0 2919.1 2886.8 2853.6		в.к СН, СН <sub>2</sub> , СН <sub>3</sub>
1734.65	5.0	1734.1	12	в.к С=О
1429.9	1.0	1430.1.	1.0	д.к СН <sub>2</sub>
1369.2	2.2	1373.5	4.5	д.к СН <sub>3</sub>
1231.8	6.3	1233.7	14.7	в.к СО
1032.7	13.5	1037.5	18.3	С-С-О
911.2		901.1		деформация кольца
851.9				к.к.к вокруг $\beta(\text{C}_1-\text{C}_4)$

Примечания: в.к – валентные колебания; д.к – деформационные колебания; к.к.к – колебания концевое кольца.

Таблица 2. Индекс асимметрии полосы поглощения гидроксильных групп, значения энергий водородных связей мембран УАМ-50 и УАМ-100 и МГА-95

Тип мембраны	Состояние образца	Индекс асимметрии	$\nu_{max}$ , $\text{см}^{-1}$	$E_{\text{ОН}}$ , кДж/моль
УАМ-50	сухой	0.98	3366.2	20.38
	влажный		3302.7 (“пл”)	24.98
		0.81	3452.82	14.17
			3600.6 (“пл”)	3.55
УАМ-100	сухой	1.02	3339.14	22.37
	влажный		3310.5 (“пл”)	24.42
		0.82	3474.2	12.65
			3598.8 (“пл”)	3.68
МГА-95	сухой	0.89	3350.4	21.54
	влажный		3290.9 (“пл”)	25.82
		0.79	3397.6	18.15
			3568.8 (“пл”)	5.83

Примечание: индекс асимметрии определяли по отношению ширин правой (высокочастотной) и левой (низкочастотной) частей максимума полосы поглощения ОН-групп на полувысоте пика.

насыщенных образцах частоты карбонильной ( $\text{C}=\text{O}$ ) и эфирной ( $\text{C}-\text{O}$ ) групп сдвигаются в низкочастотную область спектра на  $\Delta\nu = 6.7 \text{ см}^{-1}$  и увеличивается оптическая плотность полос поглощения (табл. 1). На этом основании можно утверждать, что происходит разрыв слабых межмолекулярных связей  $\text{СН}\dots\text{O}$  и образование конкурирующих Н-связей карбоксильных групп с окружающими молекулами воды. Образование новых связей  $\text{H}_2\text{O}\dots\text{CO}$  приводит к частичному переносу заряда на сопряженные связи карбоксильных и метильных групп. Наиболее ярко перераспределение электронной плотности на сопряженных связях проявляется в уменьшении интегральных интенсивностей полос поглощения  $\text{СН}_3$ -групп с частотами  $\nu = 2884.02\text{--}2942.35 \text{ см}^{-1}$  для УАМ-50 в 2.56 раза, для УАМ-100 – в 3.3 раза, а для МГА-95 – в 3.8 раза по отношению к сухому образцу (рис. 1–3).

Таким образом, в водонасыщенных образцах прежде всего происходит разрыв водородных свя-

зей типа  $\text{С}-\text{H}\dots\text{O}$  и образование новых Н-связей между молекулами воды и кислородом карбоксильных групп. Вследствие этого увеличивается подвижность звеньев, а макромолекулы распрямляются, принимая линейную форму. В результате происходит пространственное упорядочение вытянутых макромолекул, между которыми образуются дополнительные микро- и мезопоры щелевидной формы. Подобные морфологические изменения молекулы ацетатцеллюлозы испытывают под влиянием низкомолекулярных жидкостей и, по мнению авторов работы [21], могут переходить в жидкокристаллическое состояние. При этом полярные группы экранируются водородными связями с молекулами воды, образуя полимолекулярный слой связанной воды. Смещения частот колебаний групп  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{O}$  на  $\Delta\nu = 6.7 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область спектра, вероятнее всего, вызваны образованием Н-связей между молекулами воды и карбоксильными группами ацетата целлюлозы из-за значительной полярности их

молекул (дипольные моменты их равны  $\mu = 1.84$  Д для  $H_2O$  и  $\mu = 2.4$  Д для группы  $C=O$ ) [22].

В ИК-спектре поглощения водородных связей ацетатцеллюлозы водонасыщенных образцов проявляются полосы в виде плеча с частотами  $\nu$  (“пл”) = 3302.7 и 3310.5  $cm^{-1}$  для УАМ-50 и УАМ-100 соответственно, а для МГА-95 — с  $\nu$  (“пл”) = 3290.9 и 3568.8  $cm^{-1}$ . Величины энергий водородных связей для изучаемых мембран соответственно равны  $E_{OH} = 24.98, 24.42$  и 25.82 кДж/моль (табл. 2).

Полосы поглощения с максимумами при  $\nu = 3452.82, 3474.2$  и 3397.6  $cm^{-1}$  являются комплексными. Они включают внутримолекулярные и вновь образованные между молекулами воды и свободными активными группами ацетатцеллюлозы водородные связи различной прочности с энергиями  $E_{OH} = 14.17, 12.65$  и 18.15 кДж/моль для УАМ-50, УАМ-100 и МГА-95 соответственно. Что касается высокочастотной части полосы поглощения с  $\nu$  (“пл”) = 3600.6, 3598.8 и 3568.8  $cm^{-1}$ , то она свидетельствует о проявлении слабых водородных связей  $OH...OH$ , образованных между молекулами кластеров в капиллярной воде с энергиями  $E_{OH} = 3.55, 3.68$  и 5.83 кДж/моль. Становится понятным отсутствие полосы поглощения с  $\nu = 873.53-851.9$   $cm^{-1}$  в водонасыщенных образцах (на рис. 1–3 область выделена кружком). Данная частота обусловлена колебаниями концевых пиранозных колец, свободных от водородных связей, вокруг гликозидной связи типа  $\beta$  ( $C_1-C_4$ ) типа колебания пластины, жестко закрепленной одним концом. Как отмечено выше, при сорбции воды разрушается жесткая надмолекулярная структура ацетата целлюлозы, макромолекулы принимают линейную форму и их колебания лежат, как правило, в интервале более низких частот [21, 22]. Подобный эффект, очевидно, может быть использован как эмпирический показатель изменения конформации и перехода макромолекул в упорядоченную линейную форму. Подводя итог вышесказанному, можно отметить, во-первых, что вода нарушает структурную организацию ацетатцеллюлозного селективного слоя на надмолекулярном уровне в результате разрыва межмолекулярных водородных связей. Во-вторых, активные группы ацетатцеллюлозы образуют новые водородные связи с молекулами воды, которые блокируют межмолекулярные взаимодействия выпрямленных макромолекул. В-третьих, в структуре образуются дополнительные микро- и мезопоры.

## ВЫВОДЫ

По результатам выполненных экспериментальных и теоретических исследований по коле-

бательной спектроскопии воздушно-сухого и водонасыщенного образцов полимерных ацетатцеллюлозных композиционных мембран можно сделать следующие выводы:

1. В образцах композиционных мембран до и после их набухания адсорбированная вода оказывает деструктивное воздействие на структурную упорядоченность ацетатцеллюлозной основы рабочего (селективного) слоя полупроницаемых мембран. В аморфной фазе полупроницаемой мембраны воздушно-сухого образца  $OH$ -группы ацетатцеллюлозы образуют неравновесную сетку водородных связей между молекулами и их фрагментами.

2. Организация надмолекулярной структуры ацетатцеллюлозного селективного слоя мембран обусловлена двумя типами водородных связей:  $OH...O$ ,  $CN...O=C$ , и диполь-дипольным взаимодействием карбонильных групп. Вода нарушает структурную организацию ацетата целлюлозного селективного слоя на надмолекулярном уровне в результате разрыва межмолекулярных водородных связей и образования новых водородных связей активных групп ацетатцеллюлозы с молекулами воды. Отсутствие полосы поглощения с  $\nu = 873.53-851.9$   $cm^{-1}$  в водонасыщенном образце свидетельствует о конформационном переходе макромолекул в линейную форму с образованием узких мезопор между макромолекулами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов А.Н., Иксанов Р.Х., Кононенко Н.А., Березина Н.П., Фалина И.В. // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. № 2. С. 238.
2. Евлампиева Н.П., Грингольц М.Л., Зайцева И.И., Рюмцев Е.И. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2010. Т. 52. № 7. С. 1318.
3. Ridgway H.F., Orbell G., Gray S. // J. Membrane Sci. 2017. V. 524. P. 436.
4. Мельникова Г.Б., Жавнерко Г.К., Чижик С.А. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. № 2. С. 144.
5. Wu S., Qin X., Li M. // J. Industr. Textiles. 2014. V. 44. № 1. P. 85.
6. Drazevic E., Kosutic K., Freger V. // Water Res. 2014. V. 49. P. 444.
7. Потехина Л.Н., Седелкин В.М. // Вестн. Саратовского ГТУ. 2011. Т. 1. № 1(52). С. 110.
8. Gupta S.K., Singh P., Kumar R. // Radiat. Eff. Defects Solids. 2014. V. 169. № 8. P. 679.
9. Дрозд Е.С., Чижик С.А., Константинова Е.Э. // Росс. журн. биомеханики. 2009. Т. 13. № 4. С. 22.
10. Соколов Н.Д. Водородная связь. М.: Наука, 1981.
11. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. // ИВУЗ. “Лесной журнал”. 2010. № 3. С. 114.

12. *Воротынцев И.В.* Автореферат дис. ... д-ра техн. наук. Нижний Новгород, 2011; [https://new-diss-er.ru/\\_avtoreferats/01005463980.pdf](https://new-diss-er.ru/_avtoreferats/01005463980.pdf)
13. *Хаслам Дж., Виллис Г.И.* Идентификация и анализ полимеров. М.: Химия, 1971.
14. *Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Abonosimov D.O., Polyanskiy K.K.* // *Pet. Chem.* 2014. V. 54. № 8. P. 622.
15. *Жбанков Р.Г., Козлов П.В.* Физика целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1983. С. 233.
16. *Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др.* Методы исследования древесины и ее производных: Уч. пособие. Баранул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002.
17. *Popescu C.M., Singurel G., Popescu M.C. et al.* // *Carbohydr. Polym.* 2009. V. 77. P. 851.
18. *Rennekar Q. Li. S.* // *Biomacromolecules.* 2011. V. 12. № 3. P.650.
19. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
20. *Накасини К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. Пер. с англ. / Под ред. Мальцева А.А. М.: Мир, 1965.
21. *Папков С.П.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
22. *Осинов О.А.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971.