



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081.6

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10991

Исследования структуры активного слоя наночистратционной мембраны АМН-П методом ИК-Фурье спектроскопии

Сергей Владимирович Ковалев¹, Пепе Луа²,

Ольга Александровна Ковалева¹, Никита Александрович Федотов¹

¹Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Институт математики, физики и информационных технологий, Тамбов, Россия, sseedd@mail.ru

²Университет Конакри им. Гамаль Абдель Насер, Политехнический институт, Конакри, Гвинея

Аннотация. Анализ данных по ИК-спектроскопии поверхности наночистратционной мембраны АМН-П показывает, что расположение полос поглощения и их интенсивность в области «отпечатков пальцев», «функциональных групп» характеризует материал полимера как – ацетатцеллюлоза (материал на основе эфира целлюлозы). Обнаружено, что уширение полосы поглощения в диапазоне волновых чисел от $\nu=3100$ до 3720 см^{-1} на ИК-спектре поверхности наночистратционной мембраны АМН-П для воздушно-сухого отработанного образца и смещение пика полосы поглощения при снижении интенсивности на 50% в область большего волнового числа $\nu=3475\text{ см}^{-1}$ (по сравнению с исходным образцом $\nu=3356\text{ см}^{-1}$) может свидетельствовать о наличии влаги в образце и растяжения межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп ОН (в результате релаксации мембраны при снятии механической нагрузки). Анализ и интерпретация полученных данных при сравнении их с известной литературой по ИК-спектроскопии поверхности наночистратционной мембраны АМН-П указывает на наличие в образцах мембраны валентных колебаний карбонильных групп С=О ($\nu=1733\text{ см}^{-1}$ ($\nu=1734\text{ см}^{-1}$)), деформационных колебаний С-Н метильной СН₃ и метиленовой групп СН₂ ($\nu=1366\text{ см}^{-1}$ ($\nu=1367\text{ см}^{-1}$), $\nu=1428\text{ см}^{-1}$ ($\nu=1428\text{ см}^{-1}$)), полосы поглощения адсорбированной влаги ($\nu=1641\text{ см}^{-1}$ ($\nu=1637\text{ см}^{-1}$)), асимметричных валентных колебаний сложноэфирных групп С-О-С ($\nu=1224\text{ см}^{-1}$ ($\nu=1221\text{ см}^{-1}$)), симметричных валентным колебаниям групп С-О-С из-за гликозидной связи между пиранозными кольцами ($\nu=1025\text{ см}^{-1}$ ($\nu=1033\text{ см}^{-1}$)), деформационных колебаний пиранозного кольца соответствующее колебаниям скелета молекулы ($\nu=897\text{ см}^{-1}$ – β -конфигурация гликозидных связей при аномерном связывании пиранозных колец), валентных колебаний С-Н – связей в метиленовых СН₂ и метильных СН₃-группах ацетата целлюлозы ($\nu=3000\text{-}2800\text{ см}^{-1}$). Обнаружено, что для воздушно-сухого (отработанного) образца мембраны АМН-П появление «плеча» в области значений волновых чисел $\nu=2860\text{-}2900\text{ см}^{-1}$ и снижение интенсивности полосы поглощения на $\approx 10\text{-}20\%$ при пиковом значении волнового числа $\nu=2936$, вероятно, свидетельствует о перераспределении связей функциональных групп СН₂ в макромолекуле ацетат целлюлозы в результате релаксации мембраны (при снятии механической нагрузки) и наличия растяжения межмолекулярных связей между функциональными группами соединенными с СН₂, СН₃, в том числе при наличии адсорбированной воды.

Ключевые слова: анализ, наночистратционная мембрана, механическая нагрузка, волновое число, полоса поглощения, интенсивность, функциональная группа, водородная связь.

Благодарности: работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF--2296.61321X0037). Исследование выполнено с использованием научного оборудования центра коллективного пользования «Получение и применение полифункциональных наноматериалов», образцы мембран предоставлены научно-образовательным центром «Безотходные и малоотходные технологии» Тамбовского государственного технического университета.

Для цитирования: Ковалев С.В., Луа П., Ковалева О.А., Федотов Н.А. Исследования структуры активного слоя наночистратционной мембраны АМН-П методом ИК-фурье спектроскопии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 28-40. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10991>



Original article

The investigation of the structure of the active layer of a nanofiltration membrane AMN-P by Fourier IR spectroscopy

Sergey V. Kovalev¹✉, Pepe Lua², Olga A. Kovaleva¹, Nikita A. Fedotov¹

¹Derzhavin Tambov State University, Institute of Mathematics, Physics and Information Technologies, Tambov, Russia, sseedd@mail.ru✉

²University of Conakry Gamal Abdel Nasser University of Conakry, Polytechnic Institute, Conakry, Guinea

Abstract. The analysis of the data on the IR spectroscopy of the surface of an AMN-P nanofiltration membrane showed that the location of the absorption bands and their intensity in the area of “fingerprints”, “functional groups” characterizes the polymer material as cellulose acetate (a material based on cellulose ether). It was found that the broadening of the absorption band in the range of wave numbers from $\nu=3100$ up to 3720 cm^{-1} on the IR spectrum of the surface of the AMN-P nanofiltration membrane for an air-dry used sample and the shift of the peak of the absorption band with a decrease in intensity by 50% to the region of a larger wave number $\nu=3475\text{ cm}^{-1}$ (compared to the original sample $\nu=3356\text{ cm}^{-1}$) may indicate the presence of moisture in the sample and stretching of the intermolecular hydrogen bonds of the OH hydroxyl groups (as a result of membrane relaxation when the mechanical load was removed). The analysis and interpretation of the obtained data compared with the known literature on IR spectroscopy of the surface of the AMN-P nanofiltration membrane indicated the presence of stretching vibrations of C=O carbonyl groups ($\nu=1733\text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1734\text{ cm}^{-1}$)) in the membrane samples, C-H bending vibrations of methyl CH₃ and methylene CH₂ groups ($\nu=1366\text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1367\text{ cm}^{-1}$), $\nu=1428\text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1428\text{ cm}^{-1}$)) 1641 cm^{-1} ($\nu=1637\text{ cm}^{-1}$)), asymmetric stretching vibrations of C-O-C ester groups ($\nu=1224\text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1221\text{ cm}^{-1}$)), symmetrical to stretching vibrations of C-O-C groups due to the glycosidic bond between pyranose rings ($\nu=1025\text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1033\text{ cm}^{-1}$)), bending vibrations of the pyranose ring corresponding to vibrations of the skeleton of the molecule ($\nu=897\text{ cm}^{-1}$ - β -configuration of glycosidic bonds during the anomeric binding of pyranose rings), stretching vibrations of C-H bonds in methylene CH₂ and methyl CH₃ groups of cellulose acetate ($\nu=3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$). It was found that for an air-dry (used) sample of the AMN-P membrane, the appearance of a “shoulder” in the range of wave numbers $\nu=2860\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ and a decrease in the intensity of the absorption band by $\approx 10\text{--}20\%$ at the peak value of the wave number $\nu=2936$, probably indicates a redistribution of the bonds of the CH₂ functional groups in the cellulose acetate macromolecule as a result of membrane relaxation (when the mechanical load was removed) and the presence of stretching of intermolecular bonds between functional groups bound to CH₂, CH₃, including in the presence of adsorbed water.

Keywords: analysis, nanofiltration membrane, mechanical load, wave number, absorption band, intensity, functional group, hydrogen bond.

Acknowledgments: The study was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project No. 075-15-2021-709 (unique project identifier RF---2296.61321X0037). The study was carried out using the scientific equipment of the Centre for Collective Use “Production and application of polyfunctional nanomaterials”, membrane samples were provided by the Scientific and Educational Centre “Wasteless and Low-Waste Technologies” of the Tambov State Technical University”.

For citation: Kovalev S.V., Lua P., Kovaleva O.A., Fedotov N.A. The investigation of the structure of the active layer of a nanofiltration membrane AMN-P by Fourier IR spectroscopy. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(1): 28-40. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10991>

Введение

Рассмотрение современных литературных данных по исследованию структурных характеристик (кристалличность, аморфность) и определения структуры полимерных мембран различных типов, а

также определения места настоящей работы среди многих, представлено в аналитической части настоящей работы.

В работе [1] рассмотрен высокоэффективный спектроскопический способ оценки пористости наполненных полимерных пленок, а также определения и распределения размера рассеивающих

частиц самого наполнителя и его ориентации в структуре полимерной пленки. Авторами отмечается, что полученные подобным образом спектральные данные удовлетворительно согласуются с исследованиями электронной и оптической микроскопии.

Авторами работы [2] представлены результаты по УФ- и ИК-спектроскопических исследованиях, спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при изучении свойств трековых мембран на основе материалов ПЭТФ и ПП с различным диаметром пор (треков мембран) и оценке их поверхностной плотности. Авторами были построены экспериментальные кривые по распределению числа треков от среднего их размера. Аналогичные экспериментальные кривые распределения получены при помощи метода ИК-спектроскопии, которые хорошо согласуются с оценкой методом СЭМ. Авторами отмечается, что при увеличении степени пористости (диаметра пор треков и распределения их поверхностной плотности) фоновое упругое рассеяние, выявленное на КР спектрах, возрастает по линейному закону. Эффекты, наблюдаемые в спектроскопии комбинационного рассеяния при исследовании полимерных мембран, предлагается использовать для определения поверхностной плотности треков в этих материалах [3].

В работе [4] представлены результаты исследования набухшей в воде полимерной ионообменной мембраны НафионТМ методом ИК-Фурье спектроскопии. Авторами отмечается динамика набухания подобной мембраны при зависимости содержания в растворителе (воде) дейтерия. Отмечается, что различное содержание в воде дейтерия при набухании мембраны Нафион влияет на эффект конфинмента, связанного с различием коэффициентов пропускания ИК излучения для воды, которая заключена внутри области с параметрами около 100 μm , а также воды

внутри нанометровых пор полимерной ионообменной мембраны.

Авторами работы [5] представлены результаты исследования набухшей в воде поверхности полимерной мембраны Нафион при облучении ее в ближнем УФ диапазоне при геометрии скользящего падающего излучения. Авторами отмечается, что подобные условия облучения поверхности мембраны вызывают фотолюминесценцию с поверхности Нафион в оцененном спектральном диапазоне. Отмечается, что люминесценция связана с наличием сульфогрупп, имеющих на концах перфторированных эфирных групп, которые образуют полифторэтиленовую основу исследуемой полимерной мембраны. Авторами делается вывод о том, что возникновение фотолюминесценции является важным фактором для оценки набухания исследуемого полимера в воде.

В работе [6] обнаружены реологические эффекты, которые проявляются при оценке набухания протонообменной мембраны Нафион при использовании кювет различной толщины. Это объясняется тем, что около поверхности исследуемой мембраны возникает так называемая исключительная зона, представляющая собой развернутые в сторону растворителя (воды) полимерные волокна мембраны Нафион. При этом глубина прорастания этих волокон в объем и размер исключенной зоны зависят от содержания дейтерия в растворителе. Сама мембрана переходит при этом из состояния гидрофобной в гидрофильное. Подобный анализ представлен также в работе [7], где отмечается, что временная динамика для перехода полимера мембраны из гидрофобного в гидрофильное состояние сопровождается процессом специфическими особенностями, которые зависят от размера кюветы для экспериментального исследования, предварительной обработки растворителя воды и изотопного состава при проведении ИК-спектроскопии.

Таблица 1 Технические характеристики мембраны
Table 1 Membrane specifications

Марка мембраны	АМН-П
Рабочее давление, МПа	1.6
Производительность по фильтрату при температуре 25°C, дм ³ /(м ² ·ч)	60
Селективность:	
по 0.15%, NaCl, не менее	0.60
по 0.2%, MgSO ₄ , не менее	0.980
Максимальная температура, К	318
Стойкость с Cl, млн ⁻¹ – не менее	15
Рабочий диапазон pH	3-8
Материал, на основе которого выполнен активный слой	Эфир целлюлозы

Авторами работы [8] показано, что ИК-спектр рассеяния зависит от пористой структуры исследуемых мембран. Отмечается, что чем больше интенсивность рассеяния для диапазона больших длин волн, тем выше асимметрия мембран и шире распределение. Авторы делают вывод о том, что полученные результаты позволяют оценить способ контроля пористой структуры мембран, в том числе исследовать ее анизотропию при сравнении с электронной микроскопией.

В работе [9] показаны результаты эффективности плазменной регенерации полиэфирсульфоновых мембран методом ИК-спектроскопии. При использовании метода ИК-спектроскопии установлен механизм поглощения фенилаланина поверхностью профилированной сульфокатионообменной мембраной со специальной матрицей (стирол-дивинилбензольной) [10]. ИК-спектроскопические исследования показывают, что в основе взаимодействия системы «сорбат – сорбент» лежит механизм ионообменной сорбции протонирования при присоединении водорода (противоиона) к карбоксильной группе аминокислоты и механизм ионного обмена при вытеснении иона водорода в равновесный раствор [10].

Анализ данных [1-10] показал, что в настоящее время недостаточно изучен-

ными с применением метода ИК-спектроскопии являются полимерные образцы наночистотационных мембран.

Поэтому целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование структуры активного слоя наночистотационной мембраны АМН-П методом ИК-Фурье спектроскопии. Для этого экспериментально исследован активный слой наночистотационной мембраны АМН-П и интерпретированы результаты ИК-Фурье спектроскопии в области волновых чисел от 600 до 4000 см⁻¹ для воздушно-сухого (исходного) образца, а также экспериментально исследован активный слой наночистотационной мембраны АМН-П и интерпретированы результаты при ИК-Фурье спектроскопии в области волновых чисел от 600 до 4000 см⁻¹ для воздушно-сухого образца.

Экспериментальная часть

Для экспериментальных исследований использовались коммерческие полимерные композиционные образцы наночистотационных мембран. Общая информация о коммерческой наночистотационной мембране представлена в [11]. В табл. 1 представлены технические характеристики мембраны серии АМН-П

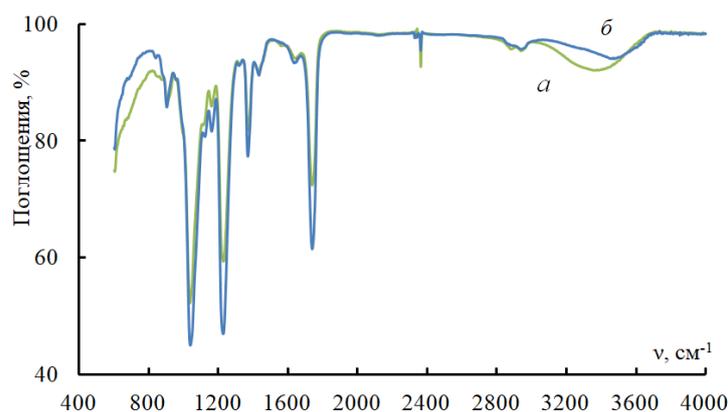


Рис. 1. ИК-спектры поверхности наночелнофилтрационной мембраны АМН-П в области волновых чисел от 600 до 4000 см⁻¹: а – воздушно-сухой исходный образец; б – воздушно-сухой отработанный образец

Fig. 1. IR spectra of the surface of the AMN-P nanofiltration membrane in the range of wave numbers from 600 to 4000 cm⁻¹: a – air-dry initial sample; b – air-dry used sample

Наборы образцов мембран предварительно подготавливались следующим образом. Заранее вырезанные из нового полотна мембраны АМН-П (один набор образцов) хранился в закрытом эксикаторе (исходный образец).

Второй набор образцов мембран АМН-П эксплуатировался в установке при электронанофилтрационном разделении раствора хлорида аммония $c=0.5$ кг/м³, времени проведения эксперимента $\tau=600$ с., плотности тока $i=12.82$ А/м² в системе «мембрана-раствор», трансмембранном давлении $p=0.75$ МПа. Затем мембраны вынимались, промывались дистиллированной водой и высушивались при нормальных условиях в течение 30 суток (отработанный образец). При этом стоит отметить, что для дальнейших исследований мембран методом электронной микроскопии и предотвращения их коробления, свертывания, растрескивания при испарении влаги они размещались между двумя листами ватмана.

Регистрация ИК-спектров поверхности образцов наночелнофилтрационных мембран АМН-П проводилась на ИК-Фурье-спектрометре FT/IR-6700 (Япония). Сканирование образцов осуществлялось в диапазоне волновых чисел от 600 до 4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и количеством сканов равном 24. При этом время

накопления сигнала составляло – 180 с. Обработка информации по ИК-спектрам образцов полимерных мембран, их графическая визуализация и простановка отметок пиковых значений волновых чисел осуществлялась в программе MS Office Excel 2017.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены ИК-спектры поверхности воздушно-сухих образцов полимерных наночелнофилтрационных мембран АМН-П. Сравнение ИК-спектров проводилось посредством их наложения в исследуемом диапазоне волновых чисел для исходных и отработанных образцов.

Для удобства анализа ИК-спектров поверхности полимерных образцов исследуемых серий мембран (рис. 1) и интерпретации полученных результатов проводилась процедура разбивки общей графической зависимости на два интервала для мембран АМН-П в диапазоне волновых чисел от 600 до 1800 см⁻¹ (рис. 2) и от 2200 до 4000 см⁻¹ (рис. 3) (область функциональных групп) в разных масштабах. При анализе ИК-спектров поверхности полимерных образцов исследуемых серий мембран диапазон волновых чисел от 1800 до 2200 см⁻¹ не рассматривается, так

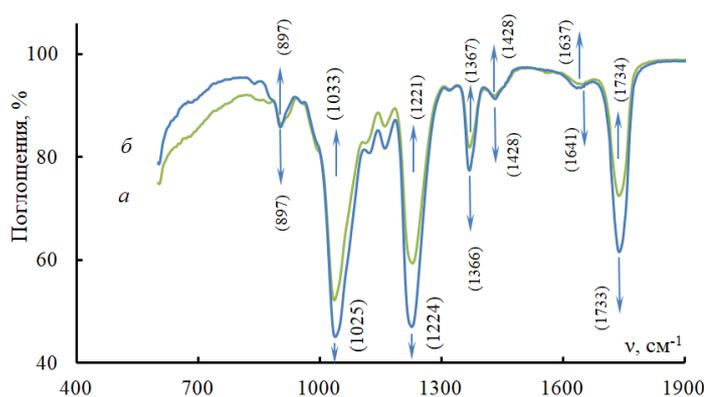


Рис. 2. ИК-спектры поверхности наночелнофилтрационной мембраны АМН-П в области волновых чисел от 600 до 1800 cm^{-1} : *a* – воздушно-сухой исходный образец; *б* – воздушно-сухой отработанный образец

Fig. 2. IR spectra of the surface of the AMN-P nanofiltration membrane in the range of wave numbers from 600 to 1800 cm^{-1} : *a* – air-dry initial sample; *b* – air-dry used sample

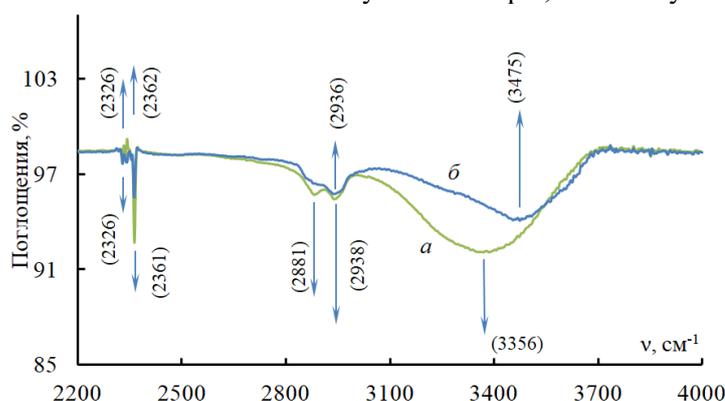


Рис. 3. ИК-спектры поверхности наночелнофилтрационной мембраны АМН-П в области волновых чисел от 2200 до 4000 cm^{-1} : *a* – воздушно-сухой исходный образец; *б* – воздушно-сухой отработанный образец

Fig. 3. IR spectra of the surface of the AMN-P nanofiltration membrane in the range of wave numbers from 2200 to 4000 cm^{-1} : *a* – air-dry initial sample; *b* – air-dry used sample

как он не представляет собой практического интереса из-за отсутствия характерных полос поглощения (рис. 1).

При анализе данных по ИК-спектроскопии поверхности наночелнофилтрационной мембраны АМН-П (рис. 2) для воздушно-сухих исходных и отработанных образцов отмечаются три полосы поглощения высокой интенсивности при значениях волновых чисел $\nu=1025$; 1224 ; 1733 cm^{-1} (1033 ; 1221 ; 1734 cm^{-1}), две полосы средней интенсивности при $\nu=897$; 1366 cm^{-1} (897 ; 1367 cm^{-1}) и две полосы слабой интенсивности $\nu=1428$; 1641 cm^{-1} (1428 ; 1627 cm^{-1}) соответственно. По расположению полос поглощения и их ин-

тенсивности при сравнении с литературными данными по ИК-спектроскопии полимерных материалов в работах [12, 13], проведена идентификация полимера в области «отпечатков пальцев» и функциональных групп как ацетат целлюлоза (тип полимера: эфироцеллюлозный полимер) [14].

Полоса поглощения высокой интенсивности при значении волнового числа $\nu=1733 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1734 \text{ cm}^{-1}$) для воздушно-сухих исходного и отработанного образцов мембраны АМН-П соответствует валентным колебаниям карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ [15], пики при $\nu=1366 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1367 \text{ cm}^{-1}$) и $\nu=1428 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1428 \text{ cm}^{-1}$)

связаны с деформационными колебаниями С-Н метильной CH_3 и метиленовой группы CH_2 [16-17], а полоса поглощения слабой интенсивности при пиковом значении волнового числа $\nu=1641 \text{ см}^{-1}$ ($\nu=1637 \text{ см}^{-1}$) фиксирует наличие небольших количеств адсорбированной влаги, что соответствует данным работы [18, 19].

Наличие полосы поглощения высокой интенсивности при значении волнового числа $\nu=1224 \text{ см}^{-1}$ ($\nu=1221 \text{ см}^{-1}$) воздушно-сухих исходного и отработанного образцов мембраны АМН-П соответствует асимметричным валентным колебаниям сложноэфирных групп С-О-С (в работе [20] группы -С-О-СОСН₃), а при $\nu=1025 \text{ см}^{-1}$ ($\nu=1033 \text{ см}^{-1}$) симметричным валентным колебаниям групп С-О-С из-за гликозидной связи между пиранозными кольцами [21]. Данная информация подтверждается также в работе [22], где отмечается, что в спектрах эфиров в области $1300\text{-}1050 \text{ см}^{-1}$ появляется одна или несколько интенсивных полос, вызванных колебаниями с участием С-О-С эфирной связи (определенная как «эфирная полоса»). Авторами работы [23] отмечается, что это поглощение идентифицируется по высокой интенсивности, и, как правило, «эфирная полоса» сильнее карбонильной. Эта полоса более широкая и в некоторых случаях расщепляется [22]. Данные эффекты отмечаются в нашем случае (рис. 2) на ИК-спектрах поверхности наночистотной мембраны АМН-П для воздушно-сухого исходного и отработанного образца.

Наличие на ИК-спектрах поверхности воздушно-сухих исходного и отработанного образцов наночистотной мембраны АМН-П (рис. 2) полосы поглощения средней интенсивности при пиковом значении волнового числа $\nu=897 \text{ см}^{-1}$ указывает на деформационное колебание пиранозного кольца, соответствующее колебаниям скелета молекулы. Это подтверждается данными работы [24], в которой указывается, что волновое число $\nu=897 \text{ см}^{-1}$ отвечает за β -конфигурацию

гликозидных связей при аномальном связывании пиранозных колец, подобные объяснения отмечаются в работах [25, 26]

Широкая полоса поглощения в диапазоне волновых чисел от $\nu=3100$ до 3700 см^{-1} на ИК-спектре поверхности воздушно-сухих исходного и отработанного образцов наночистотной мембраны АМН-П (рис. 3) связана с валентными колебаниями гидроксильных групп ОН, которые вовлечены в водородные связи. В работах [28-32] отмечается, что низкочастотная область полосы поглощения ν_{OH} характеризует гидроксилы, включенные в более сильные водородные связи (внутримолекулярные), а высокочастотная – в более слабые (межмолекулярные).

Отдельно отмечается, что уширение полосы поглощения в диапазоне волновых чисел от $\nu = 3100$ до 3720 см^{-1} на ИК-спектре поверхности наночистотной мембраны АМН-П (рис. 3б) для воздушно-сухого отработанного образца и смещение пика полосы поглощения при снижении интенсивности на 50% в область большего волнового числа $\nu=3475 \text{ см}^{-1}$ (по сравнению с исходным образцом $\nu=3356 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3б) может свидетельствовать о наличии влаги в образце и наличия растяжения межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп ОН (в результате релаксации мембраны). При этом в работе [26] отмечается, что приложение растягивающей нагрузки к целлюлозному образцу приводит к увеличению частоты колебаний части ОН-групп целлюлозы. Меньшая интенсивность полосы поглощения для отработанного образца мембраны АМН-П при волновом числе $\nu=3475 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с исходным образцом при $\nu=3356 \text{ см}^{-1}$ при смещении пика на $\Delta\nu=119 \text{ см}^{-1}$ в сторону увеличения волнового числа свидетельствует о том, что сушка ацетатцеллюлозного материала проводилась в щадящих условиях без резкого обрыва слабых водородных связей, образованных при взаимодействии гидроксильных ионов ацетата целлюлозы и воды.

При этом в работе [33] отмечается, что при сушке поглощаемая вода может разрывать существующие в целлюлозе водородные связи и связываться с гидроксильными группами целлюлозы (при этом вода) может оказываться ориентированно закрепленной между молекулами целлюлозы).

Валентные колебания С–Н-связей в метиленовых CH_2 и метильных CH_3 -группах ацетата целлюлозы воздушно-сухого (исходного) образца мембраны АМН-П проявляются в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ [34] с пиковыми значениями полос поглощения при волновых числах $\nu=2938$ и 2881 см^{-1} по данным Лянга и Марчессолта [35] они относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей метиленовых групп. Для воздушно-сухого отработанного образца мембраны АМН-П появление «плеча» в области значений волновых чисел $\nu=2860\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ и снижение интенсивности полосы поглощения на $\approx 10\text{--}20\%$ при пиковом значении волнового числа $\nu=2936$, вероятно, свидетельствует о перераспределении связей функциональных групп CH_2 в макромолекуле ацетат целлюлозы. Подобное явление наблюдается в результате релаксации мембраны (при снятии механической нагрузки) и наличия растяжения межмолекулярных связей между функциональными группами, соединенными с CH_2 , CH_3 , в том числе и при наличии адсорбированной воды.

Следует отметить, что при анализе данных по ИК-спектроскопии поверхности наночастиц мембраны АМН-П (рис. 3а) для воздушно-сухого исходного образца отмечаются полосы поглощения в диапазоне значений волновых чисел $2326\text{--}2361\text{ см}^{-1}$, что связано с поглощением атмосферного CO_2 при подготовке образца [36, 37]. Аналогичные полосы поглощения слабой интенсивности фиксируются и для воздушно-сухого отработанного образца этой мембраны (рис. 3б). Они установлены для диапазона значений волновых чисел ν

($2326\text{--}2362\text{ см}^{-1}$) при незначительном смещении пикового значения волнового числа в сторону увеличения на 1 см^{-1} и снижении интенсивности полосы поглощения на 50% (при $\nu=2362\text{ см}^{-1}$) (по сравнению с исходным образцом), что свидетельствует о меньшем содержании примеси CO_2 и наличии адсорбированной воды из-за проведения сушки отработанного образца при нормальных условиях) [36].

Заключение

Анализ полученных данных по ИК-спектроскопии поверхности мембраны показывает, что расположение полос поглощения и их интенсивность в области «отпечатков пальцев», «функциональных групп» характеризует исследуемый материал как - ацетат целлюлоза (полимерный материал на основе эфира целлюлозы).

Установлено, что в результате релаксации мембраны наблюдается уширение полосы поглощения в диапазоне волновых чисел от $\nu=3100$ до 3720 см^{-1} на ИК-спектре поверхности наночастиц мембраны АМН-П для воздушно-сухого отработанного образца и смещение пика полосы поглощения при снижении интенсивности на 50% в область большего волнового числа $\nu=3475\text{ см}^{-1}$ по сравнению с исходным образцом ($\nu=3356\text{ см}^{-1}$) при наличии влаги в образце и наличии растяжения межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп ОН. Появление «плеча» в области значений волновых чисел $\nu=2860\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ и снижение интенсивности полосы поглощения на 10-20% при пиковом значении волнового числа $\nu=2936\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о перераспределении связей функциональных групп CH_2 в макромолекуле ацетат целлюлозы в результате релаксации мембраны и наличия растяжения межмолекулярных связей между функциональными группами соединенными с CH_2 , CH_3 , в том числе при наличии адсорбированной воды.



Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые

Список литературы

1. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Ситникова В.Е. Методы ИК спектроскопии в анализе строения рассеивающих полимерных материалов // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2017. Т. 84, № 5. С. 780-785.

2. Королева О.Е., Григорьева И.А., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Использование метода спектроскопии комбинационного рассеяния для изучения морфологии полимерных трековых мембран // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. 2018. № 3. С. 119-131.

3. Маркова А.И., Григорьева И.А., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Ruehl E., Пахомов П.М. Использование спектроскопических методов для изучения морфологии полимерных трековых мембран // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2022. Т. 89, № 3. С. 348-353.

4. Бункин Н.Ф., Балашов А.А., Шкирин А.В., Горелик В.С., Применко А.Э., Молчанов И.И., Vu M.T., Боликов Н.Г., Береза И.С., Асташев М.Е., Гудков С.В., Козлов В.А. Исследование эффектов дейтерозамещения в полимерной мембране с помощью ИК фурье-спектрометрии // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125, № 3. С. 324-329.

5. Бункин Н.Ф., Голяк И.С., Голяк И.С., Козлов В.А., Применко А.Э., Фуфурин И.Л. Лазерная фотолюминесцентная спектроскопия приповерхностной микроструктуры полимерной мембраны «Нафцион» в дейтерированной воде // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки*. 2019. № 1(82). С. 48-65.

6. Бункин Н.Ф., Башкин С.В., Жураев Й.Т., Сафроненков Р.С., Козлов В.А. Реологические эффекты при набухании полимерных мембран в воде // *Вестник*

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. 2020. № 6(93). С. 36-47.

7. Бункин Н.Ф., Козлов В.А., Кирьянова М.С., Сафроненков Р.С. Исследование эффектов нестационарности при набухании полимерных мембран с помощью фурье ИК спектроскопии // *Оптика и спектроскопия*. 2021. Т. 129, № 4. С. 472-482.

8. Астахов Е.Ю., Калачева А.А., Клишпонт Э.Р., Колганов И.М., Царин П.Г. Исследование пористой структуры асимметричных мембран методом ИК-спектроскопии // *Мембраны и мембранные технологии*. 2012. Т. 2, № 4. С. 293.

9. Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Зайцева О.В., Вишневский В.В., Осипов Н.В. Исследование регенерированных в ННТП полиэфирсульфоновых мембран методом ИК-спектроскопии // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. № 21. С. 168-170.

10. Васильева В.И., Голева Е.А., Селеменев В.Ф., Карпов С.И., Смагин М.А. ИК-спектроскопическое исследование механизма сорбции фенилаланина из водных растворов профилированной сульфокатионообменной мембраной со стирол-дивинилбензолной матрицей // *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93, № 3. С. 428-437.

11. Владипор: сайт ЗАО НТЦ Владипор. Режим доступа: <http://www.vladipor.ru/> (дата обращения: 09.08.2022).

12. Мамажонов Г.О., Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С. Получение и исследование ацетата целлюлозы из хлопкового линта // *Universum: технические науки*. 2019. № 10-2(67). С. 17-21.

13. Kelley S.S., Puleo A.C., Paul D.R. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose



- acetate // *Journal of Membrane Science*. 1989. Vol. 47. P. 301-332.
14. Бон А.И., Дзюбенко В.Г., Шишова И.И. О некоторых процессах создания асимметричных и композитных обратно-осмотических мембран // *ВМС. Серия Б*. 1993. № 7. С. 922-932.
15. Abdellah Ali, S.F., William L.A., Fadl E.A. Cellulose acetate, cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate membranes for water desalination applications // *Cellulose*. 2020. Vol. 27. P. 9525-9543.
16. Bakina O.V., Glazkova E.A., Lozhkomoev A.S. Cellulose acetate fibres surface modified with AlOOH/Cu particles: synthesis, characterization and antimicrobial activity // *Cellulose*. 2018 Vol. 25. P. 4487-4497.
17. Tannous J., Salem Th., Omikrine Metalssi O., Marceau S., Fen-Chong T. Study of the effects of incorporating depoluted cellulose acetate in mortars, with and without superplasticizer, in view of recycling cigarette butt waste // *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 346. P. 1-15.
18. Chen LL., Lou LQ., Liu CY. et al. Color tunable luminescent cellulose acetate nanofibers functionalized by CuI-based complexes // *Cellulose*. 2021. Vol. 28. P. 1421-1430.
19. Shuo Hu. Zongyi Q., Cheng M., Chen Yu., Liu J., Zhang Yo. Improved properties and drug delivery behaviors of electrospun cellulose acetate nanofibrous membranes by introducing carboxylated cellulose nanocrystals // *Cellulose*. 2018. Vol. 25. P. 1883-1898.
20. Жбанков Р.Г., Иванова Н.В., Роговин З.А. Исследование ИК-спектров эфиров целлюлозы и хлоралкановых кислот // *Высокомолекулярные соединения*. 1962. № 6. С. 901-906.
21. Mphateng T.N., Marossa A.B., Wesley-Smith J. et al. Cellulose acetate/organoclay nanocomposites as controlled release matrices for pest control applications // *Cellulose*. 2022. Vol. 29. P. 3915-3933.
22. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М. 1979. 240 с.
23. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение ИК-, УФ-, ЯМР-спектропии в органической химии. М Изд-во Моск. ун-та. 1971. 264 с.
24. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Школьне Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М. Химия, 1976. 471 с.
25. Мухаметшин Т.И., Петров А.В., Косточко А.В., Аверьянова Н.В., Гибадуллин М.Р., Кузнецова Н.В. Гидролитическая деструкция и омыление гетерогенного триацетата целлюлозы азотной кислотой // *Вестник Технологического университета*. 2019. Т. 22, № 12. С. 40-44.
26. Чухчин Д.Г., Майер Л.В., Казаков Я.В., Ладесов А.В. Применение ИК-спектроскопии для изучения напряженного состояния целлюлозных материалов // «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов», сборник трудов IV Международной научно-технической конференции, посвященной памяти профессора В.И. Комарова, 14-16 сентября 2017 г., Архангельск. 2017. С. 86-91.
27. Романова А.Н., Чухчин Д.Г., Казаков Я.В. Изучение анизотропии целлюлозо-зосодержащих материалов методом НПВО ИК-спектроскопии // «Физикохимия растительных полимеров», сборник трудов VIII международной конференции, 01-05 июля 2019 г., Архангельск, 2019. С. 118-122.
28. Huda E., Rahmi, Khairan. Preparation and characterization of cellulose acetate from cotton // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. P. 1-7.
29. Котенева И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК-спектроскопии // *Химия растительного сырья*. 2011. № 1. С. 21-24.
30. Носенко Т.Н., Ситникова В.Е., Стрельникова И.Е., Фокина М.И. Практикум по колебательной спектроскопии: учебное пособие. Санкт-Петербург, Университет ИТМО. 2021, 173 с.



31. Sudiarti, T., Wahyuningrum, D., Bundjali, B., Arcana, I M. Mechanical strength and ionic conductivity of polymer electrolyte membranes prepared from cellulose acetate-lithium perchlorate // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. P. 1-8.
32. Brown D.W., Floyd A.J., Sainsbury M. *Organic spectroscopy*. Wiley. 1988, 258 p.
33. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М. Лесная промышленность, 1978. 368 с.
34. Шипина О.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. ИК-спектроскопические исследования целлюлозы из травянистых растений // *Вестник Казанского технологического университета*. 2009. № 6. С. 148-152.
35. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Худенко С.В. Методы исследования древесины и ее производных. Барнаул. 2002, 160 с.
36. Камалова Н.С., Саушкин В.В., Евсикова Н.Ю. Анализ ИК спектрограмм древесины методом моделирования формы полос поглощения // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21, № 1. С. 86-91.
37. Тарасевич Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. М. МГУ. 2012, 22 с.
38. Pakhomov P.M. Using spectroscopic methods to study the morphology of polymer track membranes. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2022; 89(3): 348-353. <https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-348-353>
39. Bunkin N.F., Balashov A.A., Shkirin A.V., Gorelik V.S., Primenko A.E., Molchanov I.I., Vu M.T., Bolikov N.G., Bereza I.S., Astashev M.E., Goodkov S.V., Kozlov V.A. Study of deuterochase effects in a polymeric membrane by means of IR fourier spectrometry. *Optics and spectroscopy*. 2018; 125(3): 324-329.
40. Bunkin N.F., Golyak I.S., Golyak I.L., Kozlov V.A., Primenko A.E., Fufurin I.L. Laser photoluminescence spectroscopy of the near-surface microstructure of the Nafion polymeric membrane in deuterated water. *Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences*. 2019; 1(82): 48-65. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-1-48-65>
41. Bunkin N.F., Bashkin S.V., Zhurav Y.T., Safronov R.S., Kozlov V.A. Rheological effects during the swelling of polymeric membranes in water. *Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University. Natural Science Series*. 2020; 6(93): 36-47. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-6-36-47>
42. Bunkin N.F., Kozlov V.A., Kiryanova M.S., Safronov R.S. Investigation of non-stationarity effects during swelling of polymeric membranes by FTIR spectroscopy. *Optics and Spectroscopy*. 2021; 129(4): 472-482. <https://doi.org/10.21883/OS.2021.04.50777.241-20>
43. Astakhov E.Y., Kalacheva A.A., Klinshpont E.R., Kolganov I.M., Tsarin P.G. Investigation of the porous structure of asymmetric membranes by infrared spectroscopy. *Membranes and Membrane Technologies*. 2012; 2(4): 293.
44. Abdullin I.Sh., Ibragimov R.G., Zaitseva O.V., Vishnevsky V.V., Osipov

References

1. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Sitnikova V.E. Infrared spectroscopy methods in the analysis of the structure of scattering polymeric materials. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2017; 84(5): 780-785. (In Russ.)
2. Koroleva O.E., Grigoryeva I.A., Ivanova A.I., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. Using Raman spectroscopy to study the morphology of polymeric track membranes. *Bulletin of Tver State University. Series: Chemistry*. 2018; 3: 119-131. (In Russ.)
3. Markova A.I., Grigoryeva I.A., Ivanova A.I., Khizhnyak S.D., Ruehl E.,



- N.V. The study of polyethersulfone membranes regenerated in NNTP by infrared spectroscopy. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2013; 21: 168-170.
10. Vasilyeva V.I., Goleva E.A., Selmenov V.F., Karpov S.I., Smagin M.A. IR-spectroscopic study of the mechanism of sorption of phenylalanine from aqueous solutions profiled sulfocathion-exchange membrane with styrene-divinylbenzene matrix. *Journal of Physical Chemistry*. 2019; 93(3): 428-437. <https://doi.org/10.1134/S0044453719030221>
11. Vladipor: website of CJSC STC Vladipor. Access mode: <http://www.vladipor.ru/> (date of access: 09.08.2022).
12. Mamajonov G.O., Safarov T.T., Mirzakulov H.C., Beknazarov H. S. Preparation and study of cellulose acetate from cotton lint. *Universum: Technical Sciences*. 2019; 10-2(67): 17-21.
13. Kelley S.S., Puleo A.C., Paul D.R. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. *Journal of Membrane Science*. 1989; 47: 301-332.
14. Bohn A.I., Dzyubenko V.G., Shishova I.I. On some processes of creating asymmetric and composite reverse osmotic membranes. *VMS. Series B*. 1993; 7: 922-932.
15. Abdallah Ali S.F., William L.A., Fadl E.A. Cellulose acetate, cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate membranes for water desalination applications. *Cellulose*. 2020; 27: 9525-9543. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03434-w>
16. Bakina O.V., Glazkova E.A., Lozhkomoiev A.S. et al. Cellulose acetate fibres surface modified with AlOOH/Cu particles: synthesis, characterization and antimicrobial activity. *Cellulose*. 2018; 25: 4487-4497 <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1895-z>
17. Tannous J., Salem Th., Omikrine Metalssi O., Marceau S., Fen-Chong T. Study of the effects of incorporating depoluted cellulose acetate in mortars, with and without superplasticizer, in view of recycling cigarette butt waste. *Construction and Building Materials*. 2022; 346: 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128492>
18. Chen LL., Lou LQ., Liu CY. et al. Color tunable luminescent cellulose acetate nanofibers functionalized by CuI-based complexes. *Cellulose*. 2021; 28: 1421-1430. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03586-9>
19. Shuo Hu. Zongyi Q., Cheng M., Chen Yu., Liu J., Zhang Yo. Improved properties and drug delivery behaviors of electrospun cellulose acetate nanofibrous membranes by introducing carboxylated cellulose nanocrystals. *Cellulose*. 2018; 25 :1883-1898. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1662-1>
20. Zhibankov R.G., Ivanova N.V., Rogovin Z.A. Investigation of IR spectra of cellulose ethers and chloralkane acids. *High Molecular Compounds*. 1962; 6: 901-906.
21. Mphateng T.N., Mapossa A.B., Wesley-Smith J. et al. Cellulose acetate/organoclay nanocomposites as controlled release matrices for pest control applications. *Cellulose*. 2022; 29: 3915-3933. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04533-6>
22. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. Application of UV-, IR-, NMR-, and mass spectroscopy in organic chemistry. M. 1979, 240 p.
23. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. Application of IR-, UV-, and NMR-spectroscopy in organic chemistry. M. 1971, 264 p.
24. Dehant I., Danz R., Kimmer W., Schkolne R. Infrared spectroscopy of polymers. M., Chemistry, 1976. 471 c.
25. Mukhametshin T.I., Petrov A.V., Kostochko A.V., Averyanova N.V., Gibadullin MR, Kuznetsova N.V. Hydrolytic destruction and saponification of heterogeneous cellulose triacetate by nitric acid. *Bulletin of technological university*. 2019; 22(12): 40-44.
26. Chukhchin D.G., Mayer L.V., Kazakov Y.V., Ladesov A.V. Application of infrared spectroscopy to study the stress state of cellulosic materials. "Problems of Mechanics of Cellulosic and Paper Materials,"



Proceedings of the IV International Scientific and Technical Conference in Memory of Professor V. I. Komarov, September 14-16, 2017, Arkhangel'sk, 2017. P. 86-91.

27. Romanova A.N., Chukhchin D.G., Kazakov Y.V. Study of anisotropy of cellulose-containing materials by NPVO IR spectroscopy. "Physicochemistry of Plant Polymers", Proceedings of the VIII International Conference, July 01-05, 2019, Arkhangel'sk, 2019, P. 118-122.

28. Huda E., Rahmi, Khairan. Preparation and characterization of cellulose acetate from cotton. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019: 1-7. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/364/1/012021>

29. Koteneva I.V., Sidorov V.I., Kotlyarova I.A. Analysis of modified cellulose by infrared spectroscopy. *Chemistry of plant raw materials*. 2011; 1: 21-24.

30. Nosenko T.N., Sitnikova V.E., Strelnikova I.E., Fokina M.I. Workshop on vibrational spectroscopy: tutorial. St. Petersburg, ITMO University, 2021, 173 p.

31. Sudiarti, T., Wahyuningrum, D., Bundjali, B., Arcana, I M. Mechanical strength and ionic conductivity of polymer electrolyte membranes prepared from cellulose acetate-lithium perchlorate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. P. 1-8.

32. Brown D.W., Floyd A.J., Sainsbury M. *Organic spectroscopy*. Wiley, 1988, 258 p.

33. Nikitin V.M., Obolenskaya A.V., Shchegolev V.P. *Chemistry of wood and cellulose: a textbook for universities*. M. Forest Industry, 1978, 368 p.

34. Shipina O.T., Garaeva M.R., Alexandrov A.A. IR-spectroscopic studies of cellulose from herbaceous plants. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2009; 6: 148-152.

35. Bazarnova N.G., Karpova E.V., Katrakov I.B., Markin V.I., Mikushina I.V., Olkhov Y.A., Khudenko S.V. *Methods of research of wood and its derivatives: a training manual*. Barnaul, 2002, 160 p.

36. Kamalova N.S., Saushkin V.V., Evsikova N.Yu. Analysis of infrared spectrograms of wood by modeling the shape of absorption bands. *Sorbtionnye i khromatograficheskiye protsessy*. 2021; 21(1): 86-91. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3223>

37. Tarasevich B.N. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. Sample preparation in infrared spectroscopy*. M., Moscow State University, 2012, 22 p.

Информация об авторах / Information about the authors

С.В. Ковалев – профессор кафедры «Математическое моделирование и информационные технологии», Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

П. Луа – преподаватель Политехнического института, Университет Конакри им. Гамаль Абдель Насер, Конакри, Гвинея

О.А. Ковалева – профессор кафедры «Математическое моделирование и информационные технологии», Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

Н.А. Федотов – аспирант кафедры «Математическое моделирование и информационные технологии», Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

S.V. Kovalev – Professor of the Department of Mathematical Modeling and Information Technology, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russia

P. Lua – Lecturer at the Polytechnic Institute, Gamal Abdel Nasser University of Conakry, Conakry, Guinea

O.A. Kovaleva – Professor of the Department of Mathematical Modeling and Information Technology, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russia

N.A. Fedotov – postgraduate of the Department of Mathematical Modeling and Information Technologies, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russia

Статья поступила в редакцию 19.09.2022; одобрена после рецензирования 7.12.2022; принята к публикации 15.12.2022.

The article was submitted 19.09.2022; approved after reviewing 7.12.2022; accepted for publication 15.12.2022.