

#### ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья УДК 66.081.6 doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9224

# Исследование поровой структуры ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран УМА-50 и УАМ-100 методами спектроскопии и электронной микроскопии

Ирина Владимировна Хорохорина<sup>1™</sup>, Сергей Иванович Лазарев<sup>1</sup>, Константин Константинович Полянский<sup>2</sup>, Максим Игоревич Михайлин<sup>1</sup>, Сергей Александрович Вязовов<sup>1</sup>

Аннотация. В работе приводятся результаты исследования структуры ацетатцеллюлозных мембран УАМ-50 и УАМ-100 до и после воздействия трансмембранного давления методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. В диапазонах валентных колебаний 3000-3700 см<sup>-1</sup>; 2884.02-2942.35 см<sup>-1</sup> отмечены изменения колебаний атомов для рабочих образцов мембран. Отмечено уменьшение интенсивности рассеяния, изменение формы полос поглощения и снижение их индекса асимметрии для ОН-групп до 0.77 для УАМ-50, до 0.79 для УАМ-100. На полосах поглощения проявляются два «плеча» — одно при 3350.2 см<sup>-1</sup>, второе при 3412.8 см<sup>-1</sup> , для УАМ-50, для УАМ-100 при 3248.5 и 3505.9 см<sup>-1</sup>, которые свидетельствуют о разрушении ОН-групп, участвующих в межмолекулярных связях. Исследование ацетатцеллюлозных мембран методом сканирующей электронной микроскопии позволило установить толщину активного слоя исследуемых образцов: для УАМ-50 — 28 нм, для УАМ-100-16 нм. На поверхности активного слоя мембран наблюдались поры от 2 до 20 нм. Отмечено уменьшения диаметра пор у рабочих образцов мембран. Это явление объясняется сорбцией задерживаемого вещества мембраной, а также приложенное давление уплотняет активный слой за счет чего уменьшается поры.

Исследования морфологии поверхности ультрафильтрационных аццетатцеллюлозных мембран показали, что они имеют асимметричную структуру пор. Мелкопористый селективный слой задерживает молекулы растворенного вещества, а крупнопористый слой, располагающийся под селективным, отводит растворитель, влияя на проницаемые свойства мембраны.

**Ключевые слова:** ультрафильтрационная мембрана, поровое пространство, трансмембранное давление, ацетатцеллюлоза, конформация, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия

Для цитирования: Хорохорина И.В., Лазарев С.И., Полянский К.К., Михайлин М.И., Вязовов С.А. Исследование поровой структуры ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран УМА-50 и УАМ-100 методами спектроскопии и электронной микроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 2. С. 193-204. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9224

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

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Воронежский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова, Воронеж, Россия

<sup>™</sup>kotelnikovirina@yandex.ru



Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 2. С. 193-204. Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2022. Vol. 22, No 2. pp. 193-204.

ISSN 1680-0613

Original article

# An investigation of the pore structure of ultrafiltration cellulose acetate membranes UMA-50 and UAM-100 by spectroscopy and electron microscopy

Irina V. Khorokhorina<sup>1⊠</sup>, Sergey I. Lazarev<sup>1</sup>, Konstantin K. Polyansky<sup>2</sup>, Maxim I. Mikhailin<sup>1</sup>, Sergei A. Vyazovov<sup>1</sup>

**Abstract.** The study presents the results of an investigation into the structure of cellulose acetate membranes UAM-50 and UAM-100 before and after exposure to transmembrane pressure using IR spectroscopy and scanning electron microscopy. In the ranges of stretching vibrations 3000-3700cm<sup>-1</sup>; 2884.02-2942.35 cm<sup>-1</sup> changes in atomic vibrations for working samples of membranes were noted. A decrease in scattering intensity, a change in the shape of absorption bands, and a decrease in their asymmetry index for OH groups to 0.77 for UAM-50 and to 0.79 for UAM-100 were noted. Two "shoulders" appear on the absorption bands. For UAM-50 the first at 3350.2 cm<sup>-1</sup>, the second at 3412.8 cm<sup>-1</sup>. For UAM-100 they were at 3248.5 and 3505.9 cm<sup>-1</sup>. This indicates the destruction of OH groups involved in intermolecular bonds. The study of cellulose acetate membranes by scanning electron microscopy allowed us to establish the thickness of the active layer of the studied samples: for UAM-50 – 28 nm, for UAM-100 – 16 nm. Pores from 2 to 20 nm were observed on the surface of the active layer of the membranes. A decrease in the pore diameter was noted in the working samples of the membranes. This phenomenon is explained by the sorption of the retained substance by the membrane, and the applied pressure compacts the active layer, thereby reducing the pores.

Studies of the surface morphology of ultrafiltration cellulose acetate membranes demonstrated that membranes have an asymmetric pore structure. The finely porous selective layer traps solute molecules, and the coarsely porous layer located under the selective layer removes the solvent, affecting the permeable properties of the membrane.

**Keywords:** ultrafiltration membrane, pore space, transmembrane pressure, cellulose acetate, conformation, IR spectroscopy, electron spectroscopy

**For citation:** Khorokhorina I.V., Lazarev S.I., Polyansky K.K., Mikhailin M.I., Vyazovov S.A. An investigation of the pore structure of ultrafiltration cellulose acetate membranes UMA-50 and UAM-100 by spectroscopy and electron microscopy. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2022. 22(2): 193-204. (In Russ.). https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9224

### Введение

Исследование физико-химических свойств полупроницаемых мембран является важной задачей, так как в процессе работы мембран на них действует высокое трансмембранное давление, что ведет к изменению структуры порового пространства активного слоя мембраны. Известно, что полимерные ультрафильтрационные мембраны имеют анизотропную структуру и состоят из прочного поддерживающего слоя, на который нанесен активный разделяющий слой. Такая структура помогает мембране обладать такими свойствами как высокие проницаемость,

задерживающая способность и прочность в условиях повышенного рабочего давления [1].

Ультрафильтрационные ацетатцеллюлозные мембраны — это полимерные пленки с анизотропной структурой порового пространства, имеющие на поверхности тонкий селективный слой, обеспечивающий разделение воды и примесей. Такие мембраны нашли широкое применение в промаышленности, водоподготовке, медицине, благодаря своим физико-химическим свойствам. На производительность ацетатцеллюлозных мембран оказывает большое влияние их

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Voronezh branch of the Plekhanov Russian University of Economics, Voronezh, Russian Federation

<sup>&</sup>lt;sup>™</sup>kotelnikovirina@yandex.ru



структура и поровое пространство, которые, в свою очередь, определяют такие кинетические характеристики процесса разделения, как коэффициент задержания мембраны и водопроницаемость [2-4]. За счет того, что структура мембраны по толщине многослойна, геометрические и структурные параметры каждого слоя нельзя определить одним стандартным методом [5-7]. Характеристика обоих подслоев будет полезной информацией о производительности композитных ацетатцеллюлозных мембран. В настоящее время перспективными методами для исследования порового пространства полупроницаемых мембран являются методы растровой электронной микроскопии и ИК-спектроскопии, которые позволяют не только установить структуру порового пространства полимерных слоев, но и отследить конформационную перестройку молекул в активном слое мембран. Так, авторами [8] методом РЭМ установлено, что при термообработке гетерогенных ионообменных мембран происходит изменение их физико-химических характеристик, увеличение макропористости и доли проводящей фазы на поверхности мембран. В работе [9] с помощью метода РЭМ исследована поверхностная микроструктура катионнообменной мембраны. Установлено, что в результате взаимодействия мембраны с аминокислотой фенилаланином происходит ее уплотнение, подтвержденное методом ИК-спектроскопии. В исследовании [10] электронномикроскопические изображения катионообменной мембраны МК-40 выявили изменения морфологии поверхности при длительном использовании в режиме реверсного электродиализа. В [11] исследовали транспортные свойства мембраны в процессе ее эксплуатации методами РЭМ. На микрофотографиях наблюдались изменение в микроструктуре не только поверхности, но и в объеме образцов мембран. Данный эффект авторы связывают с осадкообразованием на мем-

бране в процессе электродиализа. В работе [12] методом растровой электронной микроскопии исследованы структурные свойства поверхности экспериментальных сульфокатионообменных мембран Ralex CM Pes производства «MEGA» a.s. (Чехия). Отмечено, что для получения более однородной структуры поверхности необходимо увеличить время измельчения ионообменника до 80 минут. Авторы [13] методом ИК-спектроскопии исследовали графеновые мембраны, в частности, природу их функциональных групп. ИКспектры диффузного отражения мембран, изготовленные с использованием графена, указывают на низкую дефектность однослойной графитовой структуры, тогда как мембраны на основе оксида графена, помимо графеновых слоев, содержат аморфный углерод с sp<sup>3</sup>-гибридизованными атомами и кислородсодержащие функциональные группы [13].

Проведенный литературный обзор работ [1-13] показал, что методы СЭМ и ИК-спектроскопии являются актуальными современными методами для исследования поровой структуры композитных полимерных материалов. Целью работы является исследование поровой структуры ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран до и после воздействия трансмембранного давления ИК-спектроскопическим и электронномикроскопическим методами.

#### Экспериментальная часть

В работе были исследованы ультрафильтрационные мембраны УАМ-50 и УАМ-100, промышленно выпускаемые в России: воздушно-сухие образцы и рабочие образцы. Рабочие образцы — это мембраны, обжатые в мембранной установке при разделение раствора, содержащего анионные поверхностно-активные вещества (лаурилсульфат натрия). Сама мембранная установка и принцип ее работы подробно описаны в работе [14]. Характеристики мембран приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики исследуемых ультрафильтрационных мембран Table 1. Characteristics of the studied ultrafiltration membranes

Vanaktanuatuku Mayanayu	Тип мембраны		
Характеристики мембраны	УАМ-50	УАМ-100	
Коэффициент задержания, %	98.5	95	
Трансмембранное давление, МПа	0.15	0.15	
Производительность по воде, мл/см <sup>2</sup> ·мин	0.002	0.01	
Вещество активного слоя	ацетат-целлюлоза	ацетат-целлюлоза	
Материал подложки мембраны	лавсан тканый	лавсан валяльный	

Фотографии рабочих образцов ультафильтрационных мембран после воздействия трансмембранного давления показаны на рис. 1. В результате действия трансмембранного давления наблюдается сжатия, вероятно, уплотнение активного слоя и подложки ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100.

Для изучения перестройки активного слоя исходных и отработанных образцов мембран использовался ИК-Фурье спектрометр марки FT/IR-6200 (JASCO Corporation, Япония) с микроприставкой для нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Исследования по определению размеров пор воздушно-сухих образцов ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран проводились на приборе SUPRA 60VP фирмы CarlZeiss, рабочих образцов — на приборе JEOL NeoScope JCM-7000 SEM.

## Обсуждение результатов

На рис. 2 и 3 представлены ИК-спектры исследуемых ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100, их

воздушно-сухих и рабочих образцов, в диапазоне частот 500-1900 см<sup>-1</sup> и 2750-4000 см<sup>-1</sup>. Промежуточный диапазон не рассматривается из-за отсутствия в нем изменений.

Область частот от 2850 до 2950 см<sup>-1</sup> соответствует суперпозиции валентных колебаний СН-, СН<sub>2</sub>-, СН<sub>3</sub>- групп, а 3050-3750 см<sup>-1</sup> — валентным колебаниям ОНгрупп, включенных в водородные связи. Значения частот и приведенная оптическая плотность полос валентных колебаний С=О, С-О и С-С-О групп представлены в таблице 2. Расчет оптической плотности проводили методом базовой линии по отношению к оптической плотности полосы деформационных колебаний СН<sub>2</sub>-групп при 1430 см<sup>-1</sup>.

Для расчета индексов асимметрии, которые дают информацию о расположении водородных связей внутри молекулярной цепи, использовали соотношение ширины высокочастотной части максимума полосы поглощения гидроксильной группы к ее низкочастотной части на полувысоте пика [15, 16].

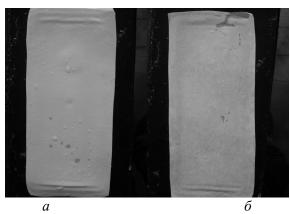


Рис.1. Фотографии рабочих образцов мембран УАМ-50 (*a*) и УАМ-100 (*б*) Fig.1. Photos of working samples of UAM-50 (*a*) and UAM-100 (*b*) membranes

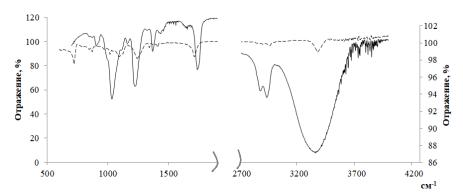


Рис. 2 ИК-спектры, полученные методом НПВО, от активного слоя ультрафильтрационной мембраны УАМ-50: a — рабочего образца;  $\delta$  — воздушно-сухого образца Fig. 2. IR spectra obtained by the DTIR method from the active layer of the UAM-50 ultrafiltration membrane: a — working sample; b — air-dry sample

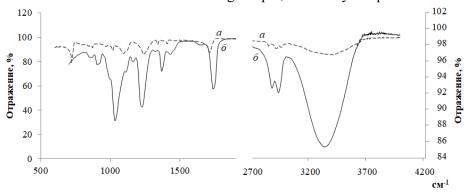


Рис. 3. ИК-спектры, полученные методом НПВО, от активного слоя ультрафильтрационной мембраны УАМ-100: a — рабочего образца;  $\delta$  — воздушно-сухого образца Fig. 3. IR spectra obtained by the DTIR method from the active layer of the UAM-100 ultrafiltration membrane: a — working sample; b — air-dry sample

Для расчета энергии водородной связи использовали формулу [16]

$$E_{OH} = \frac{1}{K} \cdot \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta},\tag{1}$$

где  $v_0$  — частота поглощения свободной гидроксильной группой ( $v_0$  = 3650 см<sup>-1</sup>); v — наблюдаемая частота поглощения гидроксильной группой, включенной в водородную связь; 1/K=2.625· $10^2$  кДж/моль..

Рассчитанные значения индексов асимметрии и энергий водородных связей представлены в таблице 3. Содержание уксусной кислоты <55% в ацетате целлюлозы влияет на участие свободных функциональных групп —ОН пиранозного кольца в образовании химических (внутримолекулярных) и межмолекулярных связей. Индекс асимметрии в воздушно-сухом состоянии образца для мем-

браны УАМ-50 равен 0.98 а/б, а для мембраны УАМ-100 составляет 1.02 а/б (табл. 3).

Подобие строения «листа» образуют формы ассоциации между молекулярными цепями ацетата целлюлозы, лежащие в экваториальной системе координат [17]. Все же, при поворотах системы координат, макромолекулы ацетата целлюлозы (то есть в перпендикулярном положении к молекуле или «листу») взаимодействуют между собой через слабые водородные связи протонов метинных групп (С-Н) с кислородом карбонильной группы типа (СНО=С), аксиально ориентированных к плоскости кольца. Строение ацетатцеллюлозного активного слоя для мембран УАМ-50 и УАМ-100 создано при взаимодействии водородных

Таблица 2. Характеристики полос поглощения мембран УАМ-50, УАМ-100 Table 2. Characteristics of absorption bands of UAM-50 and UAM-100 membranes

		вания от <i>САМ-30 а</i> на УАМ-50		Отнесение	
Воздушно-сухой образец		Рабочий	Рабочий образец		
ν (cm <sup>-1</sup> )	$D_{\nu}/D_{\delta \mathrm{CH2}}$	ν (cm <sup>-1</sup> )	$D_{\nu}/D_{\delta CH2}$	поглощения	
3366.21		3350.2пл. 3384.4 3412.8пл.		валентные коле- бания ОН-групп	
2938.6 2883.1		2957.2 2898.4 2856.0		валентные коле- бания СН, СН <sub>2</sub> , СН <sub>3</sub>	
1741.4	4.5	1706.6	5.5	валентные коле- бания C=O	
1432.36	1.0	1412.6	1.0	деформационные колебания СН <sub>2</sub>	
1369.21		1368.25		деформационные колебания СН <sub>3</sub>	
1225.54	5.5	1234.45	7.6	валентные коле- бания СО	
1033.65	6.45	1045.2	7.9	C-C-O	
904.93		910.3		деформация кольца	
873.59				колебания кон- цевого кольца вокруг β(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	
	Мембрана УАМ-100				
Воздушно-су	хой образец	Рабочий образец		Отнесение полос поглащения	
ν (cm <sup>-1</sup> )	$D_{\nu}/D_{\delta CH2}$	ν (cm <sup>-1</sup> )	$D_{\nu}/D_{\delta CH2}$	поглащения	
3339.14		3248.5пл. 3391.1 3505.9пл.		валентные коле- бания ОН-групп	
2928.0-2881.6		2967.2 2916.34 2851.3		валентные коле- бания СН, СН <sub>2</sub> , СН <sub>3</sub>	
1738.1	4	1713.4	6.6	валентные коле- бания C=O	
1431.4	1.0	1410.6	1.0	деформационные колебания CH <sub>2</sub>	
1367.71		1374.2		деформационные колебания СН <sub>3</sub>	
1225.57	5.2	1240.9	8.1	валентные коле- бания СО	
1032.4	6.2	1016.3	7.9	C-C-O	
904.93		898.2		деформация кольца	
870.7				колебания кон- цевого кольца вокруг β(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	

связей: - (OH...O), - (CH...O=C), т.е. взаимодействии диполей карбоксила -COOH.

В спектре рабочих образцов в диапазоне  $3000-3700~\text{см}^{-1}$ ;  $2884-2942~\text{см}^{-1}$ 

можно отметить изменения взаимодействий инфракрасного излучения с веществами атома гидроксильных и ацетатных групп. Так же меняются визуально полосы поглощений, снижается интенсивность зависимостей показателей.

Таблица 3. Индекс асимметрии полосы поглощения гидроксильных групп, значения энергий водородных связей мембран УАМ-50 и УАМ-100

Table 3. The asymmetry index of the absorption band of hydroxyl groups, the values of the hydrogen bond energies of the UAM-50 and UAM-100 membranes

	Состояние образца	Индекс асимметрии $a/\delta$	ν <sub>max</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Е <sub>он</sub> , кДж/моль
Мембрана УАМ-50	воздушно- сухой	0.98	3366.2	20.38
			3350.2пл.	21.57
	рабочий	0.77	3384.4	19.13
			3412.8пл.	17.11
Мембрана УАМ-100	воздушно- сухой	1.02	3339.14	22.37
			3248.5пл.	28.91
	рабочий	0.79	3391.1	18.62
			3505.9пл.	10.36

Проводя анализ индекса асимметрии полос поглощения можно отметить их поочередное уменьшение: сначала для мембраны УАМ-50 — до минимума 0.77; для мембраны УАМ-100 до 0.79; их максимумы смещаются ближе к высокочастотной области спектра на 18 и 52 см<sup>-1</sup>. При дальнейшем наблюдении полосы поглощения, проявляются два «плеча» — для мембраны УАМ-50 3350.2 см<sup>-1</sup> первое «плечо», при 3412.8 см<sup>-1</sup> другое; для мембраны УАМ-100 при 3248.5 и 3505.9 см<sup>-1</sup>.

Особое внимание можно уделить перераспределению формы ассоциации между электроотрицательным атомом и атомом водорода в виде преобладания слабых водородных связей. В них происходит значительное уменьшение содержания гидроксильных групп, которые вовлечены в водородную связь. Оценивались оптические плотности полос поглощения колебаний молекул ацетильной группы – 1706.6, 1234.45 см<sup>-1</sup> для анализа возможного взаимодействия фрагментов ацетатцеллюлозы с молекулами воды (табл. 2). Были отмечены существенные изменения в орабочих образцах: частота карбонильной группы (С=О) переходит в более низкочастотную область спектра на  $\Delta v = 34.8 \text{ см}^{-1}$ , то же, что и эфирная (C-O) группа, и плотность их полос поглощения значительно увеличивается. Происходит разрыв слабых взаимодействий между

электрически нейтральными молекулами или атомами (СН...О) и образование конкурирующих Н-связей карбоксильных групп с соседними молекулами воды (таблица 2). Если образуются новые соединения, например, такие Н<sub>2</sub>О....СО, то следует частичный перенос заряда на сопряженные связи карбоксильных групп и метила. При наличии наименьшей интенсивности полос поглошения CH<sub>3</sub>-групп  $\nu$ =2884.02-2942.35 см<sup>-1</sup> для УАМ-50 в 2.5 раза, для УАМ-100 в 3 раза, заметно яркое проявление перераспределения связей и зарядов.

Таким образом, в рабочих образцах, прежде всего, происходит разрыв водородных связей типа (С-Н...О) и образование новых Н-связей между молекулами кислородом карбоксильных воды групп. Вследствие этого, увеличивается подвижность звеньев, а макромолекулы распрямляются, принимая линейную форму. Подобные морфологические изменения могут привести молекулы ацетата целлюлозы под влиянием низкомолекулярных жидкостей в жидкокристаллическое состояние [17]. Полярные вещества экранируются водородными связями с молекулами воды, образуя полимолекулярный слой связанной воды. Сдвиги частоты вибрации определяются по ИКспектрам. Смещения частот колебаний

С=О и С-О групп на  $\Delta v$ =6.7 см<sup>-1</sup> в низкочастотную область спектра, вызваны образованием H-связей между молекулами воды и карбоксильными группами ацетата целлюлозы из-за значительной полярности их молекул (дипольные моменты равны P=1.84, D – H<sub>2</sub>O и P=2.4, D – C=O).

Рассчитаны значения энергий водородных связей для рабочих образцов мембран УАМ-50 и УАМ-100 при частотах, равных значениям v=3350.2 «пл» см $^{-1}$ , v=3248.5 «пл» см $^{-1}$ , соответственно:  $E_{OH}$ =21.57 кДж/моль,  $E_{OH}$ =28.91 кДж/моль (табл. 3).

При частотах  $\nu$ =3384.4 см<sup>-1</sup>,  $\nu$ =3391.1 см<sup>-1</sup> полосы поглощения можно назвать комплексными. Если значение максимально, то в состав входят водородные связи, а также внутримолекулярные и новообразованный ацетат целлюлозы

между молекулами воды и свободными активными группами, с разной силой и энергией ЕОН=19.13 кДж/моль для мембраны для УАМ-50,  $E_{OH}$ =18.62 кДж/моль для мембраны УАМ-100. Полоса поглощения высоких частот со значениями  $\nu = 3412.8$  «пл» см<sup>-1</sup>,  $\nu = 3505.9$  «пл» см<sup>-1</sup> свидетельствует о проявлении слабых водородных связей (ОН...ОН), которые образовывались в капиллярной воде с энергией, равной  $E_{OH}=17.11$ кДж/моль, Еон=10.36 кДж/моль. Становится понятным отсутствие полосы поглощения v=873.53-851.9 см<sup>-1</sup> в рабочих образцах. Данная частота обусловлена колебаниями концевых пиранозных колец, свободных от водородных связей, вокруг гликозидной связи β (С1-С4)-типа . При сорбции воды разрушается жесткая надмолекулярная структура ацетата целлюлозы. Макромолекулы, при этом, принимают

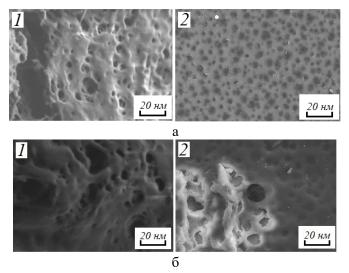


Рис. 4. Микрофотография мембраны УАМ-50 (а) иУАМ-100 (б): 1- воздушно-сухой образец, 2- рабочий образец Fig. 4. Micrograph of the UAM-50 (a) and UAM-100 (b) membranes:

1 - air-dry sample, 2 - working sample

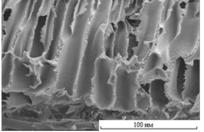


Рис. 5. Микрофотография мембраны УАМ-100 (срез активного слоя) Fig. 5. Micrograph of the UAM-100 membrane (section of the active layer)



линейную форму, колебания которых, как правило, лежат в интервале более низких частот [18]. Подобный эффект, очевидно, может быть использован как эмпирический показатель изменения конформации и перехода макромолекул в упорядоченную линейную форму. Методом сканирующей электронной микроскопии определена толщина активного слоя: УАМ-50 – 28 нм, УАМ-100 – 16 нм. Также на рис. 4 (а, б) определены поры различных диаметров: для воздушно-сухого образца мембраны УАМ-100 в диапазоне от 5 до 20 нм, для рабочего образца – от 3 до 16 нм; для воздушно-сухого образца мембраны УАМ-50 – от 2 до 12 нм, для рабочего образца – от 1-7 нм. Наблюдается уменьшения диаметра пор у рабочих образцов мембран. Это явление объясняется сорбцией задерживаемого вещества мембраной, а также приложенное трансмембранное давление уплотняет активный слой за счет чего изменяются поры по диаметру [19, 20].

Поры активного слоя ацетатцеллюлозной мембраны имеют асимметричную структуру, что видно на микрофотографии (рис. 5). Активный слой представлен двумя условными частями: верхним мелкопористым и нижним крупнопористым. Самые крупные поры лежат на поверхности подложки.

### Заключение

Выполненные исследования по анализу структуры порового пространства ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных композитных мембран методами

## Список литературы

1. Zuo K., Wang K., DuChanois R.M., Fang Q., Deemer E.M., Huang X., Xin R., Said I.A., He Z., Feng Y., Walker W.Sh., Lou J., Elimelech M., Huang X., Li Q. Selective membranes in water and wastewater treatment: Role of advanced materials // Materials Today. 2021. Vol. 81. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.06.013

ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии позволяют сделать следующие выводы:

- 1) изменяется структура ацетатцеллюлозного активного слоя за счет воздействия на него воды под высоким давлением, в следствии чего образуются водородные связи между ацетатцеллюлозными группами и молекулами воды;
- 2) активный слой ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран марки УАМ образован ассиметричными порами разных диаметров от 2 до 20 нм и имеет анизотропную структуру, что позволяет мембране задерживать на поверхности загрязнитель и легко перемещаться растворителю сквозь мембрану;
- 3) методом СЭМ установлены размеры пор в исследуемых образцах ультрафильтрационных мембран и величина их активного слоя: толщина активный слоя мембраны УАМ-50 28 нм, размеры пор для воздушно-сухого образца мембраны УАМ-50 от 2 до 12 нм, для рабочего образца от 1-7 нм; толщина активный слоя мембраны УАМ-100 16 нм, размеры пор для воздушно-сухого образца мембраны УАМ-100 в диапазоне от 5 до 20 нм, для рабочего образца от 3 до 16 нм.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

- 2. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Шестаков К.В., Ковалев С.В. Особенности рентгенодифрактометрических исследований структурных характеристик полимерных мембран // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21. № 2. С. 22-26.
- 3. Ковалева О.А., Лазарев С.И., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н. Особенности рентгенодифрактометрических исследований структурных характеристик полимерных мембран // Вестник Казанского



*технологического университета.* 2018. Т. 21. № 5. С. 58-64.

- 4. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалев С.В., Рыжкин В.Ю. Метод автоматизированного определения морфологии селективнопроницаемой поверхности полимерных мембран ОПМН-П и ОФАМ-К // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 9. С. 34-40.
- 5. She Q., Wang R., Fane A.G., Tang C.Y. Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: A review // *J. of Membrane Science*. 2016. Vol. 499. P. 201-233.
- 6. Лёзова О.С., Мясников Д.В., Шилова О.А., Иванова А.Г., Селиванов С.И. Исследование состава и структуры ионопроводящих мембран на основе поливинилового спирта методом спектроскопии ЯМР 1Н // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2021. № 4-6. С. 93-105. https://doi.org/10.15518/isjaee.2021.0 4-06.093-105
- 7. Абоносимов О.А., Лазарев С.И., Шестаков К.В., Левин А.А. Структурные и проницаемые характеристики ацетат-целлюлозных мембран при очистке промышленных стоков гальванических производств // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 2. С. 74-80.
- 8. Акберова Э.М., Колганов В.И., Коротков Д.В., Бабичев С.В. Физико-химические свойства и морфология поверхности гетерогенных ионообменных мембран после температурной модификации // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 631-639.
- 9. Голева Е.А., Васильева В.И., Селеменев В.Ф., Кузнецов В.А. и др. Влияние фенилаланина на структуру профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 640-652.
- 10. Яцев А.М., Акберова Э.М., Голева Е.А., Васильева В.И. и др. Диагностика изменений микроструктуры поверхности и объема сульфокатионообменной мембраны МК-40 при электродиализе сильноминерализированных природных вод

- // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 2. С. 313-322.
- 11. Васильева В.И., Акберова Э.М., Голева Е.А., Яцев А.М. и др. Изменение микроструктуры и эксплуатационных характеристик сульфокатионообменной мембраны МК-40 при электродиализе природных вод // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 4. С. 49-56.
- 12. Акберова Э.М., Васильева В.И., Костылев Д.В., Смагин М.А. РЭМ-анализ свойств поверхности экспериментальных сульфокатионообменных мембран RALEX // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 5. С. 557-565.
- 13. Сейтжанова М.А., Яшник С.А., Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р. и др. Исследование природы функциональных групп графеновых мембран методом ИК-спектроскопии // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 5. С. 494-500.
- 14. Хорохорина И.В. Дисс. докт. тех. наук. Тамбов. 2021. 407 с.
- 15. Жбанков Р.Г. Физика целлюлозы и ее производных. Минск. Наука и техника. 1983. 296 с.
- 16. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. Методы исследования древесины и ее производных: учеб. пособие. Баранул. Издательство Алт. Гос. Ун-та. 2002. 160 с.
- 17. Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А. *Х*имия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учеб. пособие. СПб. СПбГТУРП. 2014. Ч. 1. 53 с.
- 18. Накасини К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. М. Мир. 1965. 216 с.
- 19. Lazarev S.I., Golovin Y.M., Khorokhorina I.V., Lazarev D.S. Study of the surface acetate-cellulose layer in the compositional membranes by the vibrational spectroscopy method. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. Vol. 14. no. 5. P. 835-841.
- 20. Lazarev S.I., Golovin Y.M., Khorokhorina I.V. et al. Influence of the



structure of the surface cellulose acetate layer on the transport characteristics of ultrafiltration composite membranes // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2021. Vol. 94. no. 2. P. 384-391.

#### References

- 1. Zuo K., Wang K., DuChanois R.M., Fang Q., Deemer E.M., Huang X., Xin R., Said I.A., He Z., Feng Y., Walker W.Sh., Lou J., Elimelech M., Huang X., Li Q. Selective membranes in water and wastewater treatment: Role of advanced materials. *Materials Today.* 2021; 81. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.06.013
- 2. Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Shestakov K.V., Kovalev S.V. Osobennosti rentgenodifraktometricheskih issledovanij strukturnyh harakteristik polimernyh membran *Vestnik Technologicheskogo Univer*sity. 2018; 21(2): 22-26.
- 3. Kovaleva O.A., Lazarev S.I., Kovalev S.V., Konovalov D.N. Sravnitel'noe issledovanie metodov razdeleniya tekhnologicheskih rastvorov i stochnyh vod gal'vanicheskih proizvodstv *Vestnik Kazanskogo Technologicheskogo University*. 2018; 21(5): 58-64.
- 4. Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Kovalev S.V., Ryzhkin V.Yu. Metod avtomatizirovannogo opredeleniya morfologii selektivnopronicaemoj poverhnosti polimernyh membran OPMN-P i OFAM-K. Factory laboratory. Diagnostics of materials. 2018; 84(9): 34-40.
- 5. She Q., Wang R., Fane A.G., Tang C.Y. Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: A review. *J. of Membrane Science*. 2016; 499: 201-233.
- 6. Lyozova O.S., Myasnikov D.V., Shilova O.A., Ivanova A.G., Selivanov S.I. Issledovanie sostava i struktury ionoprovodyashchih membran na osnove polivinilovogo spirta metodom spektroskopii YAMR 1N. *Alternative energy and ecology* (ISJAEE). 2021; 4-6: 93-105. https://doi.org/10.15518/isjaee.2021.04-06.093-105

- 7. Abonosimov O.A., Lazarev S.I., Shestakov K.V., Levin A.A. Issledovanie sostava i struktury ionoprovodyashchih membran na osnove polivinilovogo spirta metodom spektroskopii YAMR 1N. *Chemical Technology*. 2018; 19(2): 74-80.
- 8. Akberova E.M., Kolganov V.I., Korotkov D.V., Babichev S.V. Fiziko-himicheskie svojstva i morfologiya poverhnosti geterogennyh ionoobmennyh membran posle temperaturnoj modifikacii *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy.* 2016; 16(5): 631-639.
- 9. Goleva E.A., Vasilyeva V.I., Selemenev V.F., Kuznetsov V.A. et al. Vliyanie fenilalanina na strukturu profilirovannoj sul'fokationoobmennoj membrany MK-40. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy.* 2016; 16(5): 640-652.
- 10. Yatsev A.M., Akberova E.M., Goleva E.A., Vasilyeva V.I. et al. Diagnostika izmenenij mikrostruktury poverhnosti i ob"ema sul'fokationoobmennoj membrany MK-40 pri elektrodialize sil'nomineralizirovannyh prirodnyh vod. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy.* 2017; 17(2): 313-322.
- 11. VasilievaV.I., Akberova E.M., Goleva E.A., Yatsev A.M. et al Izmenenie mikrostruktury i ekspluatacionnyh harakteristik sul'fokationoobmennoj membrany MK-40 pri elektrodialize prirodnyh vod. *Surface. X-ray, synchrotron and neutron research.* 2017; 4: 49-56.
- 12. Akberova E.M., Vasilyeva V.I., Kostylev D.V., Smagin M.A., REM-analiz svojstv poverhnosti eksperimental'nyh sul'fokationoobmennyh membran RALEX. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy.* 2019; 19(5): 557-565.
- 13. Seitzhanova M.A., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Khairulin S.R. et al. Issledovanie prirody funkcional'nyh grupp grafenovyh membran metodom IK-spektroskopii *Chemistry for sustainable development*. 2020; 28(5): 494-500.
- 14. Horohorina I.V. Diss. dokt. tekh. nauk. Tambov. 2021. 407 p.



- 15. Zhbankov R.G. *Phizika cellulozi i ee proizvodnih*. Minsk. Nauka i tehnika. 1983. 296 p.
- 16. Bazarnova N.G., Karpova E.V., Katrakov I.B. Methods for the study of wood and its derivatives: textbook. Benefit. Baranul. Alt. State University. 2002. 160 p.
- 17. Terent'eva E.P., Udovenko N.K., Pavlova E.A. Chemistry of wood, cellulose and synthetic polymers: textbook. SPb., SPbG-TURP. 2014. Part 1. 53 p.
- 18. Nakasini K. Infrakrasnie spectri i stroenie organicheskih coedinenii. A practical guide M. Mir. 1965. 216 p.
- 19. Lazarev S.I., Golovin Y.M., Khorokhorina I.V., Lazarev D.S. Study of the surface acetate-cellulose layer in the compositional membranes by the vibrational spectroscopy method. *Russian Journal of Physical Chemistry B* 2020. 14; (5): 835-841.
- 20. Lazarev S.I., Golovin Y.M., Khorokhorina I.V. et al. Influence of the structure of the surface cellulose acetate layer on the transport characteristics of ultrafiltration composite membranes. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2021; 94(2): 384-391.

## Информации об авторах / Information about the authors

- **И.В. Хорохорина** д.т.н., доцент кафедры «Природопользование и защита окружающий среды», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия
- **С.И.** Лазарев д.т.н., профессор кафедры «Механика и инженерная графика», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия
- **К.К. Полянский** д.т.н., Заслуженный деятель науки РФ, профессор кафедры коммерции и товароведения, Воронежский филиал «Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова», Воронеж, Россия
- **М.И. Михайлин** аспирант, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия
- С.А. Вязовов к.т.н., доцент кафедры «Механика и инженерная графика», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

- I.V. Khorokhorina Associate Professor of the Department of Nature Management and Environmental Protection, grand Ph.D, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, e-mail: <a href="mailto:kotelnikovirina@yandex.ru">kotelnikovirina@yandex.ru</a>
- S.I. Lazarev Professor of the Department of Mechanics and Engineering Graphics, grand Ph.D, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, e-mail: <a href="mailto:lazarev.ser-gey.1962@mail.ru">lazarev.ser-gey.1962@mail.ru</a>
- **K.K. Polyansky** Honored Scientist of the Russian Federation, Professor of the Department of Commerce and Commodity Science, grand Ph.D, Voronezh branch of the Russian University of Economics named G.V. Plekhanov", Voronezh, Russian Federation
- **M.I. Mikhailin** PhD student, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, e-mail: 9.5k-tresh@mail.ru
- **S.A.** Vyazovov Associate Professor of the Department of Mechanics and Engineering Graphics, grand Ph.D, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, e-mail: ksva@mail.ru

Статья поступила в редакцию 12.11.2021; одобрена после рецензирования 24.03.2022; принята к публикации 31.03.2022.

The article was submitted 12.11.2021; approved after reviewing 24.03.2022; accepted for publication 31.03.2022.