

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 66.081.6

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТРАНСМЕМБРАННОГО ДАВЛЕНИЯ  
НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ  
АКТИВНОГО И ДРЕНАЖНОГО СЛОЕВ КОМПОЗИТНЫХ  
ПЛЕНОК УПМ-50 И УПМ-100

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

<sup>a</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

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

Поступила в редакцию 01.12.2019 г.

После доработки 04.02.2020 г.

Принята к публикации 11.02.2020 г.

Приведены результаты исследования активного и дренажного слоев композитных пленок (мембран) УПМ-50 и УПМ-100 до и после воздействия трансмембранного давления методами ИК-спектров отражения, рентгеновского рассеяния и растровой электронной микроскопии. Установлено, что изменения в ИК-спектре рабочего образца вызваны разрушениями слабых связей C=O...H–N амидного фрагмента полисульфонамидной пленки. Уменьшение частоты колебания  $\nu$  (C=O) (на  $\Delta\nu = 20 \text{ см}^{-1}$ ), свидетельствует о перераспределении электронной плотности между C=O-группами и бензольным кольцом под действием индуктивного эффекта сопряжения, что обуславливает образование заряженных функциональных групп  $\text{CO}^-$ . Наличие групп  $\text{CO}^-$  фрагментируют новую надмолекулярную структуру, стабильность которой осуществляется диполь–дипольным взаимодействием карбониланионов. Рентгеновское рассеяние исходного и рабочего образцов в интервале углов  $2\theta$  от  $10\text{--}35^\circ$  фиксируется тремя интенсивными рефлексами при углах  $2\theta \sim 17.23^\circ, 22.24^\circ, 25.41^\circ$  от кристаллографических плоскостей ((010), (100) и (110)), соответствующих кристаллической структуре лавсана. Сравнительный анализ приведенных интенсивностей рефлексов от кристаллографических плоскостей (010), (100) и размеров ламелей свидетельствует, что трансмембранное давление инициирует конформационную перестройку кристаллитов с ориентацией кристаллографической оси (b) параллельно плоскости пленки.

*Ключевые слова:* мембрана, полисульфоамид, лавсан, конформация, ИК-спектроскопия, рентгеновский спектр

DOI: 10.31857/S0044453720090150

Исследования структуры поверхностного и дренажного слоев композитных мембран и происходящих в них изменений вызванного действием трансмембранного давления в процессе эксплуатации мембран являются в настоящее время актуальной задачей. Авторами работы [1] исследовались теоретические подходы к описанию эффектов асимметрии транспортных характеристик композитных мембран.

В рамках модели однородной “тонкопористой мембраны” предложен новый метод расчета массопереноса через асимметричные мембраны, учитывающий физико-химические свойства отдельных слоев композитных мембран. Показано, что разность эффективных плотностей фиксированных зарядов в слоях композитной мембраны является главным фактором, определяющим степень асимметрии диффузионной проницаемо-

сти. В работе [2] методами гидродинамики, электрооптики и компьютерного моделирования исследовались пленкообразующие аддитивный кремний, замещенный полинорборнен и кремний-замещенный полиацетилен. 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 результаты исследований показывают, что композитные мембраны имеют разделяющий (активный) слой, состоящий из неоднородной запутанной полимерной сетки, пронизанной извилистыми трансмембранными “туннелями” и нанопорами, заполненными во-

дой [3]. Методом атомно-силовой микроскопии изучена структура и проницаемые свойства поверхности исходных ультрафильтрационных мембран из полисульфона (ПС-100), полиакрилонитрила (ПАН-100) и модифицированных нанесением тонких пленок поливинилпиридина способом Ленгмюра–Блоджетта [4]. Установлено, что нанесение тонких пленок на мембрану ПС-100 приводит к уменьшению удельного выходного потока по воде в два раза, но при этом наблюдается существенное увеличение коэффициента задержания.

Представлен анализ морфологических и структурных свойств формованных ацетатцеллюлозных пленок и мембран с применением сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и термического анализа [5]. Исследовано распределение пор и гидрофильность поверхности электроформованных мембран и отлитых пленок из ацетата целлюлозы. Результаты показали, что мембраны имеют более равномерное распределение пор по размерам при большем среднем их размере и обладают повышенной степенью кристалличности и лучшей термической стабильностью при сравнении с литыми пленками из ацетата целлюлозы. Оценена набухаемость, толщина и их отношение к водопроницаемости четырех типов полиамидных мембран (SWC4+, ESPA, XLE и BW30) с помощью атомно-силовой микроскопии и ИК-спектроскопии [6]. Отмечено, что эффективность водопроницаемости полиамидов зависит от набухания пленок.

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 [7]. Результаты, полученные рентгеновскими и спектроскопическими методами, показали сдвиг в сторону поглощения в видимой области для облученных образцов. Анализ рентгенограмм показал увеличение кристаллической природы полимера при более высоких дозах при значительном уменьшении ширины пиков. Исследовано воздействие паров мезофазогенных растворителей на структуру и свойства порошкообразного полимера, где установлено, что модификация полимеров парами мезофазогенных растворителей позволяет управлять структурой и эксплуатационными характеристиками ультрафильтрационных мембран [8]. Установлены значения модуля упругости эритроцитов в зависимости от локализации области индентирования и времени воздействия зондом на поверхность мембраны. Показана существенная зависимость результатов оценки модуля упругости от скорости воздействия индентором на клеточную мембрану.

Методом ИК-спектроскопии установлены особенности механизма поглощения фенилала-

нина профилированной сульфокатионообменной мембраной со стирол-дивинилбензольной матрицей. Анализ результатов ИК-спектроскопических исследований показал, что в основе взаимодействия в системе сорбент–сорбат лежит ионообменная сорбция по реакциям протонирования с присоединением протоноина водорода к карбоксильной группе аминокислоты и ионного обмена с вытеснением иона водорода в равновесный раствор [9].

Разработана, с использованием стохастического моделирования, комплексная модель структуры набухающих ионных мембран, рассматриваемых в качестве сетчатых структур, в которых макромолекулы взаимодействуют в основной цепи и по ионным группам [10]. При этом сделанные предположения хорошо согласуются с экспериментальными данными при исследовании рентгеновского рассеяния в больших углах. Получены нанокомпозитные мембраны (МБ) из Nafion 117 и систематического ряда органически функционализированных алкоксидов кремния, а физическая структура исследована методами малоуглового и большеуглового рентгеновского рассеяния [11]. Изучен процесс переносов гидрофобных жидкостных мембран с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния [12]. Результаты экспериментов позволили получить некоторые представления о динамике переноса через мембраны, содержащие мицеллы АОТ, такие как центры локализации аминокислоты и зарядов в обратных мицеллах.

Исследованы пленки из регенерированной целлюлозы, которые подвергали окислению раствором  $\text{TEMPO-NaBr-NaClO}$ , затем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определено образование функциональных групп и оценено их влияние на адгезию при ламинировании тонкого слоя ( $<10 \text{ мг/м}^2$ ) поливиниламина на целлюлозе, где найдена прямая зависимость между адгезией и содержанием альдегидных и полацетальных групп в целлюлозе [13].

Проведенный анализ работ [1–13] по оценке структурных и транспортных свойств композитных мембран методами колебательной спектроскопии, рентгеновского рассеяния и растровой электронной микроскопии, позволил оценить значимость поверхностного и дренажного слоев в процессах мембранного разделения растворов и их зависимость от трансмембранного давления. Поэтому, целью данной работы явился анализ влияния трансмембранного давления и диффузии пермеата на структурные и транспортные свойства композитных мембран УПМ-50 и УПМ-100 с активным полисульфоамидным и дренажным лавсановым слоями методами колебательной спектроскопии, рентгенодифрактомет-

**Таблица 1.** Характеристики полисульфоновых композиционных ультрафильтрационных мембран

| Марка мембраны                               | УПМ-50          | УПМ-100 |
|--|-----------------|---------|
| <i>R</i> , %                                 | 95              | 95      |
| <i>P</i> , МПа                               | 0.1             | 0.1     |
| <i>J</i> , дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ч | 72              | 840     |
| <i>d<sub>n</sub></i> , мкм                   | 0.005           | 0.01    |
| Материал подложки                            | Нетканый лавсан |         |

Обозначения: *R* – коэффициент задержания мембраны; *P* – трансмембранное давление; *J* – удельный выходной поток; *d<sub>n</sub>* – средний диаметр пор.

рии в больших углах рассеяния и растровой электронной микроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводились на образцах промышленных мембран УПМ-50 и УПМ-100, основные характеристики кото-

рых приведены в табл. 1. ИК-спектры регистрировались от поверхности активного слоя исходного и рабочего образцов на ИК-фурье-спектрометре FT/IR-6200 (Япония) с использованием микроприставки для неполного внутреннего отражения (НПВО). Сканирование осуществляли в диапазоне волновых чисел от 699 до 4000 см<sup>-1</sup>. Время накопления сигнала – 3 мин.

Рентгеноспектральные измерения выполнялись со стороны подложки на дифрактометре ДРОН-3 в автоматическом режиме, поддерживаемом программным пакетом Lgraf-2 и Difwin с записью на ПК в области больших углов 2θ от 8° до 45° в геометрии на отражение со стороны подложки. Использовалось излучение CuK<sub>α</sub> (λ = 0.1542 нм). Монохроматизация обеспечивалась Ni-фильтром. Обработка спектральной информации для визуализации и построения графиков выполнялась в пакете программы Origin 7.5.

Кристалличность (РСК, %) рассчитывалась из соотношения между площадью под кристаллическими рефлексами и общей площадью под всей кривой рентгеновского рассеяния по формуле

$$РСК = 100\% \frac{\sum(S_{кр1} + S_{кр2} + S_{кр3} + S_{кр4} + S_{кр5} + S_{кр6})}{\sum(S_{кр1} + S_{кр2} + S_{кр3} + S_{кр4} + S_{кр5} + S_{кр6} + S_{ам})}. \quad (1)$$

Размеры кристаллитов определяли по соотношению Селякова–Шеррера вдоль кристаллографических осей *a* и *b* [14]

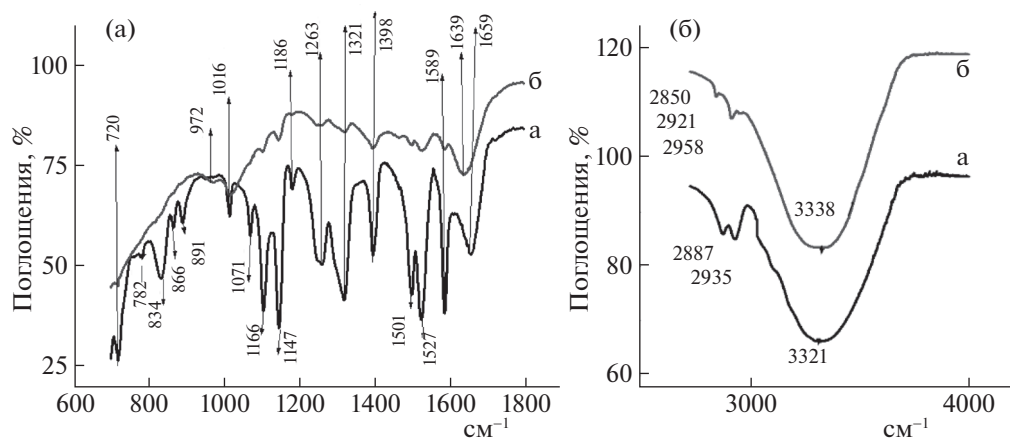
$$L_{окр} = \frac{k\lambda}{\beta \cos 2\theta}. \quad (2)$$

Приведенные интенсивности рефлексов рассчитывали по отношению к суммарной интенсивности под всей кривой рассеяния в углах дифракции 2θ от 10° до 35°. Поверхности подложек ультрафильтрационных образцов мембран УПМ-50 и УПМ-100 исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе SUPRA 60VP фирмы CarlZeiss воздушно-сухих образцов.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для удобства интерпретации ИК-фурье-спектров кривые сдвинуты по вертикальной оси и приведены в двух интервалах частот от 700–1800 см<sup>-1</sup> и 2700–4000 см<sup>-1</sup>, для одной мембраны УПМ-50 из-за их идентичности. Сравнения ИК-спектров (рис. 1а) в области частот 700–1800 см<sup>-1</sup> свидетельствуют, что, несмотря на резкое уменьшение интенсивности и отсутствие дополнительных полос поглощения в рабочем образце, вызванное осадочным слоем, наблюдается совпадение частот некоторых функциональных групп сополимеров [15–17].

Учитывая строение ароматических сульфонамидов в ИК-спектрах регистрируются скелетные колебания углерод–углеродных связей (–C=C–) бензольного кольца с ν = 1526 см<sup>-1</sup> и 1501 см<sup>-1</sup>; валентные колебания сульфоно– и сульфонамидных групп (–S=O, SO<sub>3</sub>) с ν = 1106, 1147, 1186, 1262, 1321 см<sup>-1</sup>; деформационные колебания метиленовых и метильных (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>) групп с частотами ν = 719 см<sup>-1</sup> (маятниковые колебания) и ν = 1397 см<sup>-1</sup> (веерное колебание); колебания мостиковых связей (C–S–C, C–O–C) с ν = 972 см<sup>-1</sup>, ν = 1016 см<sup>-1</sup> соответственно. Однако в ИК-спектрах проявляются характерные изменения в области колебаний карбонильных групп (C=O) (полоса амид I вторичного амида), частота которой смещается от 1650 до 1630 см<sup>-1</sup> (Δν = 20 см<sup>-1</sup>) по сравнению с исходным образцом (“красный сдвиг”), при этом полоса поглощения деформационных колебаний групп N–H (полоса амид II) с максимумом ν = 1589 см<sup>-1</sup> остается несмещенной. Полоса поглощения валентных колебаний N–H связей в ИК-спектре рабочего образца смещается в область высоких частот от 3321 до 3338 см<sup>-1</sup> (Δν = 16 см<sup>-1</sup>), практически без изменения интенсивности (см. рис. 1б). Смещение частоты Δν валентных колебаний HN-групп в область высоких частот свидетельствует о нарушении (разрыве) водородной связи C=O.....HN. Колебания метильных и метиленовых групп авто-



**Рис. 1.** ИК-спектры диффузного отражения от поверхности полисульфоамидной мембраны УПМ-50: а – исходного образца; б – рабочего образца.

ры объясняют изменением электрического поля вокруг этих групп, но не образованием слабых водородных связей, поскольку химическая структура этих групп не предполагает этого взаимодействия. Пики  $3321\text{ см}^{-1}$  и  $3338\text{ см}^{-1}$  отнесены к вторичным амидам – характерной особенностью полисульфонамидов является группа  $\text{NH-SO}_2$ .

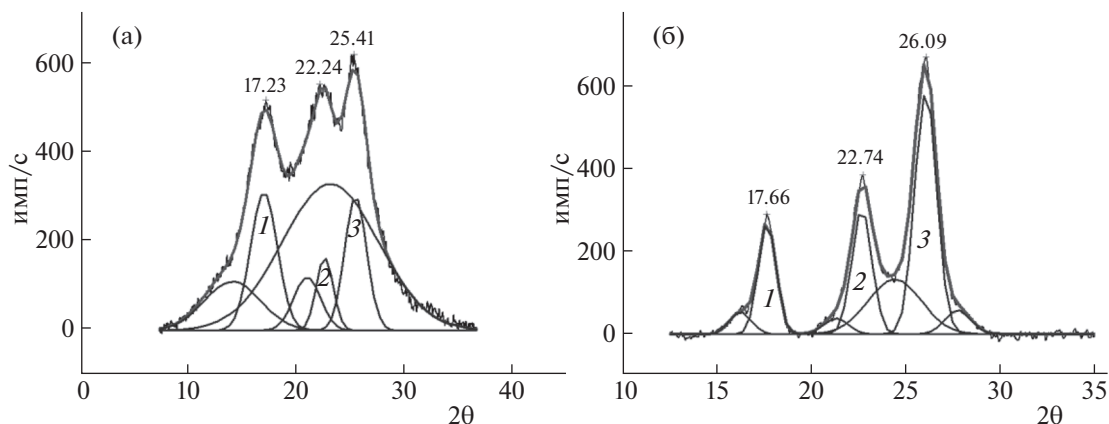
Известно, что взаимодействия карбонильных и амидных групп ( $\text{C=O}\dots\text{H-N}$ ) формируют надмолекулярную структуру полисульфонамидов. Тогда изменения в ИК-спектре рабочего образца можно объяснить разрушениями  $\text{C=O}\dots\text{H-N}$  связей амидного фрагмента, что повышает локальную конформационную подвижность бензольного кольца вокруг мостиковых связей  $\text{C-O-C}$  полимерной цепи, инициируя структурную перестройку полимера на надмолекулярном уровне. Значительное уменьшение частоты колебания  $\text{C=O}$  ( $\Delta\nu = 20\text{ см}^{-1}$ ) однозначно свидетельствует о перераспределении электронной плотности между  $\text{C=O}$ -группой и бензольным кольцом под действием индуктивного эффекта сопряжения. Следовательно появляются области с повышенной локальной концентрацией заряженных функциональных групп  $\text{SO}^-$  карбониланионов [18].

Наличие групп  $\text{SO}^-$  приводит к фрагментированию новой надмолекулярной структуры, стабильность которой осуществляется диполь-дипольными взаимодействиями карбониланионов. При этом нельзя не отметить изменения симметрии электростатического поля в структуре полисульфонамида, результатом которых является снятие вырождения асимметричного валентного колебания метильной  $\text{CH}_3$ -группы. Отметим, что в ИК-спектре исходного образца регистрируются две полосы поглощения с  $\nu_{\text{см}} = 2881\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{асм}} = 2935\text{ см}^{-1}$  в суперпозиции с  $\text{CH}_2$ -группой, а в

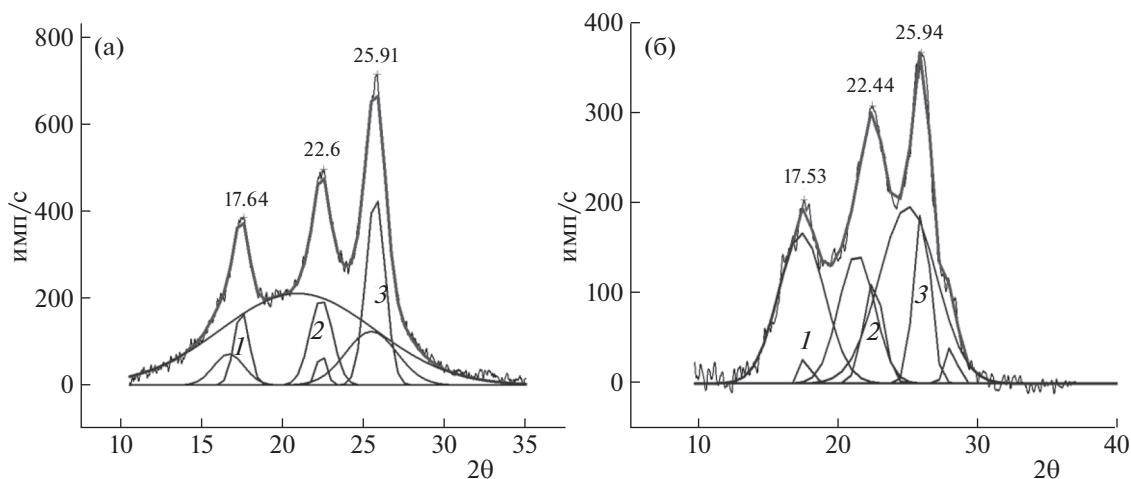
образце после работы – три –  $\nu_{\text{см}} = 2849\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{асм}} = 2921\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{асм}} = 2957\text{ см}^{-1}$  (рис. 1б). Полосы поглощения с частотами ( $781, 834, 866, 890\text{ см}^{-1}$ ) функциональных групп замещения в бензольном кольце ( $\text{C-O}$ ,  $\text{C-H}$ ) и колебания кольца в ИК-спектре рабочего образца не проявляются, очевидно, вследствие внутримолекулярной циклизации и, возможно, принципа запрета (см. рис. 1б). Таким образом, активный полисульфоамидный слой мембран УПМ-50 и УПМ-100 в процессе разделения раствора методом ультрафильтрации (воздействия трансмембранного давления) подвержен структурным изменениям как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровнях, влияя на транспортные свойства композитных мембран.

Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния исходного и рабочего образцов, исправленные на фоновое рассеяние и приведенные к нулевой базовой линии, представлены в интервале углов рассеяния  $2\theta$  от  $10^\circ$ – $35^\circ$  на (рис. 2, 3). На рентгенограммах четко фиксируются на фоне аморфного гало три интенсивных рефлекса при углах  $2\theta \sim 17.23^\circ, 22.24^\circ, 25.41^\circ$ , что указывает на наличие кристаллографической текстуры полимерного дренажного слоя мембран, который по техническим данным является лавсаном. Лавсан – (ПЭТФ), получаемый из двухатомного спирта этиленгликоля  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  путем поликонденсации в вакууме при высоких температурах с добавлением терефталевой кислоты  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ , обозначается химической формулой  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$ .

Кристаллическая структура лавсана имеет триклинную элементарную ячейку с параметрами  $a = 0.45\text{ нм}$ ,  $b = 0.59\text{ нм}$  и  $c = 10.7\text{ нм}$ , а регистрируемые рефлексы совпадают с рассеянием первого порядка от кристаллографических плоскостей элементарной ячейки лавсана (010), (100)



**Рис. 2.** Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния мембраны УПМ-50: а – исходного образца; б – рабочего образца (номера пиков 1, 2, 3 – соответствует рефлексам от плоскостей (010), (110) и (100)).



**Рис. 3.** Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния мембраны УПМ-100: а – исходного образца; б – рабочего образца (номера пиков 1, 2, 3 – соответствует рефлексам от плоскостей (010), (110) и (100)).

и (110) [19, 20]. Прежде всего, отметим существенное перераспределение интенсивностей рефлексов в рабочих образцах и незначительные изменения углов дифракции от кристаллографических плоскостей (010) и (100). Подобные изменения, следуя формальной логике [21], свидетельствуют об эволюции кристаллографической текстуры. Для количественной оценки микроструктурной перестройки в полимерном слое определены, параметры кристаллитов, РСК % и приведенные интегральные интенсивности пиков, соответствующих кристаллографическим плоскостям (100), (010). Числовые значения микроструктурных параметров сведены в табл. 2.

Рентгеновскую степень кристалличности определяли методом деконволюции [22], который позволяет суммировать профиль кривой рентгеновского рассеяния несколькими функциями Гаусса. В нашем случае профиль кривой ин-

тенсивности суммирован сверткой семью функциями Гаусса с коэффициентом регрессии  $R^2 = 0.998$  для всех кривых (см. рис. 2, 3). Профиль кривой включает три основных пика: (010) (1), (110) (2), (100) (3); три дополнительных дифракционных пика, которые идентифицируются с кристаллографическими плоскостями: (0 -1 1) при  $2\theta = 16^\circ$ , (-1 1 1) при  $2\theta = 21^\circ$  и (1 -1 1) при  $2\theta = 28^\circ$ , маскирующимися в основных рефлексах, и широкий пик, представляющий собой некристаллическое отражение (аморфную фазу). Значения РСК % (см. табл. 2) свидетельствуют, что трансмембранное давление и диффузия ретентата через дренажный слой увеличивает кристалличность лавсановой пленки для мембраны УПМ-50 с 33 до 55% и мембраны УПМ-100 – с 44 до 63%.

Известно, что полукристаллические полимерные волокна или изделия на молекулярном уров-

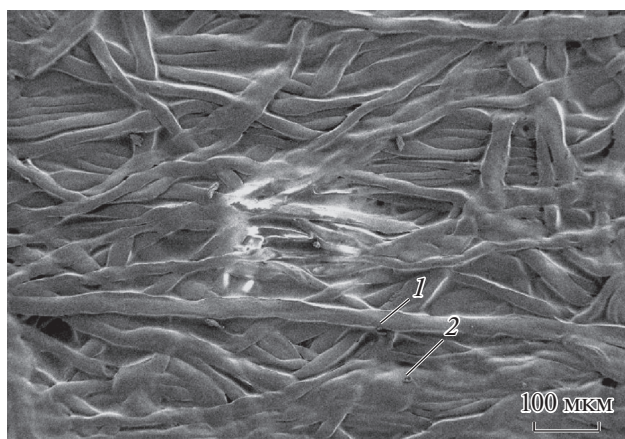


**Таблица 2.** Структурные микропараметры исходных и рабочих образцов ультрафильтрационных мембран типа УПМ-50, УПМ-100

| Структурные параметры | Исходный образец  |                   | Рабочий образец   |                   |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                       | $2\theta_1^\circ$ | $2\theta_3^\circ$ | $2\theta_1^\circ$ | $2\theta_3^\circ$ |
| УАМ-50                |                   |                   |                   |                   |
| $2\theta^\circ$       | 17.23             | 25.41             | 17.32             | 25.82             |
| $d$ , нм              | 0.57              | 0.389             | 0.569             | 0.383             |
| $I$ , %               | 9                 | 8                 | 13                | 34                |
| $L_{\text{окр}}$ , нм | 4.0               | 5.4               | 9.1               | 7.4               |
| РСК, %                | 33                |                   | 55                |                   |
| УАМ-100               |                   |                   |                   |                   |
| $2\theta^\circ$       | 17.64             | 25.91             | 17.53             | 25.94             |
| $d$ , нм              | 0.563             | 0.385             | 0.563             | 0.38              |
| $I$ , %               | 5                 | 14                | 1                 | 13                |
| $L_{\text{окр}}$ , нм | 9.1               | 7.4               | 13.0              | 7.5               |
| РСК, %                | 44                |                   | 63                |                   |

Обозначения:  $2\theta^\circ$  – угол дифракции,  $2\theta_1^\circ$  – угол дифракции для первого пика кривой интенсивности рентгеновского рассеяния,  $2\theta_3^\circ$  – угол дифракции для третьего пика кривой интенсивности рентгеновского рассеяния,  $d$  – дебаевский параметр,  $I$  – интегральная приведенная интенсивность,  $L_{\text{окр}}$  – размеры кристаллов; РСК – кристалличность.

не состоят из высокоупорядоченных кристаллических сегментов разделенных относительно неустойчивыми аморфными областями [23, 24]. На рис. 4 представлена микрофотография полимерного дренажного слоя мембран с кратностью увеличения микрофотографии в 300 раз. Данная кратность выбрана из условия достаточно четкого различия волокон и аморфной части на микрофотографии мембраны. На микрофотографии



**Рис. 4.** Микрофотография полимерного дренажного слоя полисульфонамидной мембраны: 1 – волокно, 2 – аморфная часть.

(рис. 4) стрелками выделены структурные единицы волокон и фазовые области с различными характеристиками, где показано: 1 – волокно; 2 – аморфная часть.

Волокна сложены беспорядочно, полностью отделены друг от друга, их поперечные размеры менее 45 мкм. Структурной единицей этих волокон являются микрофибриллы с монокристаллическими слоями (ламели–кристаллиты), разделенными аморфной частью проходных цепей молекул. Поэтому основные виды деформации развиваются в аморфных областях, вызывая вращение ламелей (кристаллитов) [24].

Сравнительный анализ (см. табл. 2) приведенных интенсивностей показывает увеличение интенсивности рефлекса от кристаллографической плоскости (010) в 1.125 раза больше, чем от плоскости (100) для исходного образца УПМ-50 мембраны, а для рабочего, напротив – от плоскости (100) в 2.6 раза больше чем от плоскости (010). Поскольку, дифрактограммы регистрировались по методу “на отражение”, то можно утверждать, что 9% кристаллитов исходного образца мембраны УПМ-50 ориентированы плоскостью (010) параллельно поверхности полимерной пленки, а 8% – (100) плоскостью. Однако в рабочем образце 13% кристаллитов ориентированы плоскостью (010) и 34% плоскостью (100) параллельно поверхности пленки (см. табл. 2). Следовательно, механические воздействия на мембрану инициируют конформацию кристаллитов с преимущественной ориентацией кристаллографической оси (a) перпендикулярно плоскости мембраны.

В мембране УПМ-100 наблюдается увеличение интенсивности рефлексов от плоскости (100) в 2.8 для исходного и в 13 раз рабочего образцов по отношению к интенсивности рефлексов от (010) плоскости. Следовательно, в образцах УПМ-100 мембраны количество кристаллитов, ориентированных плоскостью (100) параллельно поверхности пленки в рабочем образце увеличивается в 4.6 раза с 1 до 13% (см. табл. 2). В этом случае “кратная нора” (межплоскостное расстояние между кристаллографическими плоскостями (100)) ориентирована параллельно плоскости пленки с уменьшением брегговского параметра на 0.005 нм.

При этом изменяется характер и полуширина рефлексов. Размеры кристаллитов в направлении оси (b) по отношению к оси (a) больше в 1.23 для УПМ-50, а для УПМ-100 в 1.73 раза (см. табл. 2). Анизотропное увеличение размеров кристаллитов свидетельствует о развитии молекулярной ориентации предпочтительно в направлении оси (b) кристалла, что связано с более сильным межмолекулярным взаимодействием макромолекул между плоскостями (010), чем между (100) [25]. Таким образом, в соответствии с рентгенострук-

турными данными можно утверждать, что действие трансмембранного давления приводит к изменению надмолекулярной структуры дренажного слоя мембран. Кристаллографическая ось (*b*) кристаллитов и цепи макромолекул при этом ориентируются преимущественно параллельно поверхности пленки. При снятии трансмембранного давления с образцов пленок, кристаллическая структура замораживается, т.е. в полимерных мембранах на основе лавсана возникает явление гистерезиса.

Таким образом, выполненные исследования по анализу структурных и транспортных свойств ультрафильтрационных полисульфоноамидных композитных мембран методами колебательной спектроскопии, рентгенодифрактометрии и растворовой электронной микроскопии позволяют сделать следующие выводы:

1) процесс разделения раствора методом ультрафильтрации изменяют структуру полисульфоноамидного слоя мембран вида УПМ-50 и УАМ-100 вследствие разрушения (C=O...H-N)-связей амидного фрагмента. Уменьшение частоты колебания C=O ( $\Delta\nu = 20 \text{ см}^{-1}$ ) и наличие групп SO<sup>-</sup> приводит к фрагментированию новой структуры как на молекулярном так и на надмолекулярном уровнях, влияя на транспортные свойства композитных мембран;

2) трансмембранное давление воздействует на образцы мембран, инициирует конформацию кристаллитов дренажного слоя с преимущественной ориентацией кристаллографической оси (*b*) параллельно плоскости пленки. Наблюдается анизотропный рост кристаллитов. Для УПМ-50 мембраны размеры кристаллита в направлении оси (*b*) по отношению к оси (*a*), больше в 1.23, а для УПМ-100 в 1.73 раза (РСК %) полимерной пленки меняется с 33 до 55% и с 44 до 63% соответственно. При этом следует отметить, что кристаллическая структура образцов замораживается, т.е. в полимерных пленках на основе лавсана после снятия трансмембранного давления возникает явление гистерезиса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов А.Н., Иксанов Р.Х., Кононенко Н.А. и др. // Коллоидн. журн. 2010. Т. 72. № 2. С. 238.
2. Евлампиева Н.П., Грингольц М.Л., Зайцева И.И., Рюмцев Е.И. // Высокомолекуляр. соединения. Серия 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 мембр. технологии. 2016. № 2. С. 144.
5. Wu S., Qin X., Li M. // J. of Industrial Textiles. 2014. V. 44. № 1. P. 85.
6. Drazevic E., Kosutic K., Freger V. // Water Research. 2014. V. 49. P. 444.
7. Gupta S.K., Singh P., Kumar R. // Radiation effects and defects in solids. 2014. V. 169. № 8. P. 679.
8. Дрозд Е.С., Чижик С.А., Константинова Е.Э. // Росс. журн. биомеханики. 2009. Т. 13. № 4. С. 22.
9. Васильева В.И., Голева Е.А., Селеменев В.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 428.
10. Termonia Y. // Polymer. 2007. V. 48. № 5. P. 1435.
11. Ladewig P.P., Knott R.B., Hill A.J. et al. // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 9. P. 2372.
12. Rinaldi R., Volpe P.L.O., Torriani I.L. // J. Colloid and Interface Sci. 2008. V. 318. № 1. P. 59.
13. Di Flavio J.-L., Pelton R., Leduc M. et al. // Cellulose. 2007. V. 14. № 3. P. 257.
14. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.
15. Федотов Ю.А., Кири Ю.Э. // Мембраны. Сер. крит. технологии. 2000. № 5. С. 17.
16. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
17. Агеев Е.П., Матушкина Н.Н., Струсовская Н.Л. // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2010. Т. 10. № 4. С. 606.
18. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Казак В.О. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 9. С. 1409. <https://doi.org/10.1134/S0044453718090194>
19. Bellare A., Cohen R.E., Argon A.S. // Polymer. 1993. № 34. P. 1393.
20. Кудашев С.В., Арисова В.Н., Даниленко Т.И. и др. // Изв. Волгоград. гос. техн. универ. 2013. № 19. С. 81.
21. Каргин В.А., Слоимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967. 232 с.
22. Hult E., Iversen J., Sugiyama J. // Cellulose. 2003. № 10. P. 103.
23. Мамлеева Н.А., Кустов А.Л., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 9. С. 1402. <https://doi.org/10.1134/S0044453718090182>
24. Рымкевич П.П., Головина В.В., Макаров А.Г. и др. // Вестн. Санкт-Петербург. гос. универ. технологии и дизайна. Сер. 1. Естеств. и тех. науки. 2017. № 2. С. 43–49.
25. Huisman R., Heuvel H. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. P. 943.