

УДК 677.494+544.722.132+544.725

ФОРМИРОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ МЕМБРАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

© 2024 г. И. И. Виноградов¹, Н. А. Дрожжин¹, Л. И. Кравец^{1,*}, А. Россоу¹,
Т. Н. Вершинина¹, А. Н. Нечаев^{1,2}

¹Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, д. 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

²Государственный университет “Дубна”, ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

*e-mail: kravets@jinr.ru

Поступила в редакцию 29.05.2024 г.

После доработки 12.07.2024 г.

Принята к публикации 14.07.2024 г.

Разработан метод формирования гибридных мембран, состоящих из гидрофильной микропористой подложки и осажденного методом электроформования гидрофобного нановолоконного слоя полимера. В качестве гидрофильной микропористой подложки использовали трековую мембрану из полиэтилентерефталата, на поверхность которой для обеспечения адгезии нановолоконного слоя полимера методом магнетронного напыления наносили тонкий слой титана. Данный слой одновременно являлся электродом осадительного коллектора в процессе электроформования нановолоконного покрытия. Показано, что применение данного метода формирования полимерных покрытий при использовании в качестве исходного материала для образования нановолокон поливинилиденфторида позволяет получать слой, обладающий высокогидрофобными свойствами, угол смачивания поверхности которого в зависимости от плотности осаждения в среднем составляет $143.3 \pm 1.3^\circ$. Исследование морфологии нановолоконного покрытия показывает, что он имеет типичную для нетканых материалов микроструктуру. Кроме того, нановолокна, образующие пористую систему данного слоя, имеют широкий разброс по размерам. Изучение молекулярной структуры нановолоконного слоя методами ИК-Фурье-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показало, что в его структуре преобладает β -фаза, для которой характерен максимальный дипольный момент. Показано, что гибридные мембраны разработанного образца обеспечивают высокую селективность разделения при обессоливании водного раствора хлорида натрия с концентрацией 26.5 г/л методом мембранной дистилляции. Коэффициент солезадержания для мембран с плотностью нановолоконного слоя от 20.7 ± 0.2 до 27.6 ± 0.2 г/м² в исследованном режиме процесса мембранной дистилляции составляет 99.97–99.98%. Установлено, что использование высокогидрофобного нановолоконного слоя, обладающего развитой поровой структурой, в сочетании с гидрофильной микропористой основой позволяет повысить производительность процесса мембранной дистилляции. Значение максимального потока конденсата через мембраны при этом составляет в среднем 7.0 кг м²/ч, и его величина зависит от плотности осажденного нановолоконного слоя.

Ключевые слова: гидрофильная трековая мембрана, электроформование нановолокон, поливинилиденфторид, высокогидрофобный слой, гибридные мембраны, обессоливание воды

DOI: 10.31857/S0023291224050029 **EDN:** ABCVIX

ВВЕДЕНИЕ

Проблема получения питьевой воды в новом тысячелетии становится глобальной проблемой человечества. Растущий дефицит пресной воды может быть скомпенсирован опреснением морской воды. Для этого могут быть применены различные методы, например дистилляция, обратный осмос, электродиализ, ионный обмен и др. [1]. Одним из

перспективных методов обессоливания воды в настоящее время является метод мембранной дистилляции (МД), в основе которого лежит проницаемость микропористой мембраны для водяного пара при одновременной непроницаемости для воды [2–6]. Данный метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими процессами, основным из которых является высокая селективность разделения. Рабочие температуры в процессе мембранной

дистилляции значительно ниже (обычно температура разделяемой смеси находится в диапазоне от 50 до 80°C), чем в традиционном процессе дистилляции. Поэтому в этом случае нет необходимости нагревать смесь до температуры кипения. Это делает данный процесс экономически привлекательным. Поскольку движущей силой МД является разность температур, а не давлений, то рабочие давления по сравнению с таким мембранным процессом, как обратный осмос, невелики. Это делает процесс мембранной дистилляции технологически более безопасным. Кроме того, при проведении МД тепловые потери в окружающую среду незначительны по сравнению с другими процессами.

Для проведения процесса мембранной дистилляции применяют мембранно-дистилляционные модули (МДМ). В настоящее время известны четыре основных варианта конфигураций модуля для реализации данного процесса: мембранный дистиллятор прямого контакта, мембранный дистиллятор с воздушным зазором, мембранный дистиллятор с газовой сдувкой конденсата и вакуумный мембранный дистиллятор [2, 3]. Конфигурация модуля с воздушным зазором является оптимальной, поскольку имеющийся воздушный зазор обеспечивает значительное снижение теплопотерь по сравнению с другими модулями благодаря наличию конденсирующей перегородки и большей разности температур между горячей и охлажденной поверхностями, а также обеспечивает более высокую тепловую энергию для испарения воды [5, 6].

Основным элементом в разделительных модулях, применяемых в процессах мембранной дистилляции, являются мембраны. Как правило, для этих целей используются производимые промышленностью гидрофобные микрофильтрационные мембраны из полипропилена (ПП), поливинилденфторида (ПВДФ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ), ключевым свойством которых является низкая смачиваемость их поверхности для предотвращения проникновения воды в заполненные паром поры. Эти мембраны из-за значительной толщины имеют высокое сопротивление массопереносу и, вследствие этого, недостаточно высокую производительность. Для успешной реализации процессов опреснения соленых вод необходимо создание нового поколения высокопроизводительных мембран, эффективных в термоградиентных (протекающих под действием градиента температуры) процессах разделения, к которым относится метод мембранной дистилляции.

Актуальным подходом создания мембран для мембранной дистилляции является функционализация поверхности гидрофильных мембран, под которой понимают придание мембранам новых функциональных свойств путем частичного или полного изменения состава химических групп поверхностного слоя, а также путем изменения морфологии их поверхности [7–9]. Одним из методов функционализации мембран является осаждение на их поверхности тонких полимерных покрытий различной природы [10–14]. Такое модифицирование приводит к образованию композиционных мембран (КМ), состоящих из пористой подложки – исходной мембраны и осажденного слоя полимера. Осаждение полимерного покрытия позволяет точно настроить химические и физические свойства образующихся композиционных мембран для улучшения эксплуатационных характеристик, включая смачиваемость их поверхности. Наибольший интерес для получения мембран, специально предназначенных для мембранной дистилляции, представляет разработка методов создания двухслойных композиционных мембран (ДКМ), в которых один из слоев имеет гидрофильную основу, а второй тонкий слой, определяющий функциональные свойства созданных мембран, обладает гидрофобными свойствами. Сочетание тонкого гидрофобного слоя с толстой гидрофильной основой позволяет увеличить поток пермеата через мембрану.

Для нанесения гидрофобных полимерных покрытий на поверхность мембран может быть использован целый ряд современных методов модифицирования. Наибольший интерес представляют методы формирования покрытий из активной газовой фазы [15]. Эта группа методов включает осаждение покрытий в результате протекания реакций полимеризации низкомолекулярных органических соединений, образованных в процессе диспергирования полимеров при воздействии на них лазерного излучения [16, 17], плазмы ВЧ-разряда [18, 19] или пучка ускоренных электронов [20–23]. Особенностью этого подхода является одновременное протекание двух основных стадий, а именно, стадии образования летучих низкомолекулярных продуктов и стадии их активации, под которой понимают процесс перехода в активное реакционноспособное состояние. Указанные методы являются высокотехнологичными и позволяют регулировать структуру и состав осаждаемых слоев, а также получать высоко- и супергидрофобные покрытия на поверхности твердых тел [21–23].

Так, в работе [23] было показано, что осаждение на поверхности трековой мембраны (ТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) покрытий из активной газовой фазы, получаемой методом электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ, приводит к существенной гидрофобизации поверхностного слоя мембраны, степень которой зависит от толщины покрытия. При осаждении полимерного слоя толщиной 100 нм происходит формирование покрытия, обладающего высокогидрофобными свойствами, угол смачивания водой поверхности которого составляет 130° . Возрастание толщины осажденного слоя до 500 нм за счет существенного увеличения поверхностной шероховатости приводит к формированию покрытия с супергидрофобными свойствами, угол смачивания которого составляет 155° . Полученные композиционные мембраны, по сравнению с исходной мембраной, показали более высокую селективность разделения при обессоливании водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции. Кроме того, производительность двухслойных композиционных мембран в процессе мембранной дистилляции вследствие низкого сопротивления массопереносу (за счет уменьшения длины пути переноса водяного пара через гидрофобный слой покрытия из ПТФЭ) выше в сравнении с исходной ПП трековой мембраной. Дистиллят, получаемый в результате проведения процесса МД, соответствует требованиям к питьевой воде и к технологической воде во многих производствах.

Вместе с этим в настоящее время в процессах мембранной дистилляции для опреснения воды наряду с применением тонкослойных композиционных мембран широко используются нановолоконные мембраны, полученные методом электроформования [24–29]. Процесс получения мембран данного типа заключается в приложении статического электрического поля на струю раствора или расплава полимера, выходящую из фильеры малого размера, в результате чего струя полимера заряжается и диспергируется на струйки малого (вплоть до нанометрового диапазона) диаметра за счет электростатического отталкивания. Во время фазы полета струя высыхает, а образующиеся нановолокна при этом накапливаются на поверхности коллектора, образуя плоский лист [30, 31]. По сравнению с коммерческими гидрофобными микрофильтрационными мембранами нановолоконные мембраны из ПВДФ и ПТФЭ обладают более высокой степенью гидрофобности за счет развитой поровой структуры. Кроме того, они демонстрируют более значительную производительность

в процессах мембранной дистилляции при обессоливании воды благодаря высокой объемной пористости. Перечисленные плюсы перекрываются недостаточной механической прочностью мембран данного типа и, вследствие этого, необходимостью использования мембран значительной толщины, а также сложностью получения повторяющейся (одинаковой) поровой структуры.

В этой связи перспективным направлением создания полимерных мембран для мембранной дистилляции с целью обессоливания воды, на наш взгляд, может стать предложенный в работах [32–34] метод формирования гибридных мембран, который заключается в осаждении с помощью метода электроформования на поверхности трековой мембраны нановолоконного полимерного слоя из хитозана. Для обеспечения адгезии нановолоконного слоя к поверхности трековой мембраны служил тонкий слой предварительно напыленного титана, который в процессе электроформования одновременно являлся электродом осадительного коллектора [35]. Увеличение адгезии нановолоконного слоя хитозана к поверхности титана можно объяснить за счет ковалентного связывания пленки оксидов титана, покрывающей металл (наличие которой показано в работе [35]), и поверхностных функциональных групп хитозана [36]. Следует предположить, что использование комбинации из гидрофильной трековой мембраны и гидрофобного нановолоконного полимерного слоя, имеющих разнородную геометрию пор, позволит получить оптимальную структуру мембран для мембранной дистилляции с требуемой совокупностью свойств. Применение трековой мембраны в качестве пористой подложки, имеющей строго калиброванные поры цилиндрической формы, позволит не только контролировать проницаемость водяного пара, но и улучшить механические свойства гибридной мембраны в целом. Гидрофобный нановолоконный слой, имеющий высокую пористость, позволит существенно повысить производительность мембран данного типа.

Таким образом, целью данной работы являлось создание и исследование свойств гибридной мембраны, которая может быть применена в процессах мембранной дистилляции для обессоливания воды. В качестве гидрофильной пористой подложки нами использована двухслойная композиционная мембрана, состоящая из полиэтилентерефталатной трековой мембраны, на поверхность которой наносили тонкий слой титана. С целью формирования гидрофобного нановолоконного слоя использован

поливинилиденфторид. Для определения эффективности мембран разработанного образца применен процесс обессоливания водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции с воздушным зазором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 0.3 мкм, полученную на основе полимерной пленки Hostaphan RNK производства фирмы “Mitsubishi polyester film” (Германия) с номинальной толщиной 23.0 мкм. Для получения мембраны исходную пленку облучали ускоренными на циклотроне У-400 положительно заряженными ионами криптона с энергией ~ 3 МэВ/нуклон. Флюенс ионов составлял $(2.7 \pm 0.3) \times 10^8$ см⁻². Химическое травление облученной пленки для образования пор проводили при температуре 75°C в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3 моль/л по методике [37]. До начала травления для увеличения избирательности процесса травления треков облученную пленку подвергали воздействию УФ-излучения с максимумом интенсивности при 310–320 нм. В качестве образца сравнения при исследовании процесса мембранной дистилляции по обессоливанию воды была выбрана коммерческая гидрофобная мембрана из ПВДФ (Dugapore, Merck) с размером пор 0.45 мкм, изготовленная фазоинверсионным методом [38]. Мембрана данного типа обозначается далее как PVDF, Merck.

Напыление титана на поверхность мембраны осуществляли на протяжном магнетронном распылителе УМН-180 с планарным катодом (ООО “Ивтехномаш”) по методике, подробно описанной в [35]. Покрытие наносили с вертикально установленной мишени путем распыления титана чистотой 99.7% в атмосфере аргона (99.99%). Толщина осажденного слоя составила 40 ± 4 нм. Мембрану с нанесенным слоем титана обозначали как ТМ (Ti).

Для получения нановолоконного покрытия на поверхности мембраны ТМ (Ti) готовили 8% формовочный раствор, используя ПВДФ со средней молекулярной массой 6×10^5 г/моль (BLD Pharm, Китай). В качестве растворителя применяли смесь N,N-диметилформамида (ДМФА) со степенью чистоты 99.8% производства Sigma-Aldrich (Германия) и ацетона со степенью чистоты 99.9% производства PanReas AppliChem (Испания) в объемном соотношении 60 : 40.

Осаждение нановолоконного слоя из ПВДФ на поверхность мембраны ТМ (Ti) методом электроформования производили на установке Nanop – 01A (MECC Co. LTD, Япония). В качестве катода был выбран барабанный коллектор Ф90ХШ200 мм размером 29.7×21 см. Использовали следующий режим осаждения: напряжение – 25 кВ; скорость дозирования раствора – 1.4 мл/ч; размер фильеры – 0.7 мм; расстояние от фильеры до катода – 15 см; угол между фильерой и катодом – 90°; скорость вращения барабанного коллектора – 50 об/мин; скорость движения фильеры по оси X – 1 см/с; объем формовочного раствора составлял 5, 10, 15 и 20 мл. Плотность осажденного нановолоконного слоя на поверхности мембраны ТМ (Ti) составила $\sim 6.9 \pm 0.2, 13.8 \pm 0.2, 20.7 \pm 0.2$ и 27.6 ± 0.2 г/м² соответственно. Полученную таким образом серию образцов гибридных мембран обозначали далее как ТМ (Ti) + ПВДФ (V), где V – объем формовочного раствора, используемого для электроформования нановолокон.

Исследование структуры и свойств гибридных мембран проводили представленными ниже методами. Газопроницаемость мембран на образцах диаметром 25 мм определяли на порометре капиллярного потока POROLUX 1000 компании POROMETER. Рабочее давление газа составляло 10^4 Па.

Исследование микроструктуры и морфологии образцов мембран проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) высокого разрешения “HITACHI” S-3400N (Japan) с термоэмиссией в режиме вторичных электронов. Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ. Полученные изображения обрабатывали в программной оболочке Gatan Digital Micrograph.

Смачиваемость поверхности мембран характеризовали значениями статических углов смачивания водой, измеренными при комнатной температуре с помощью метода “сидячей капли” [39] на установке “Easy Drop DSA100” (KRUSS, Germany) с программным обеспечением Drop Shape Analysis V.4. Для этого каплю воды объемом 3 мкл наносили на поверхность мембраны с помощью микрошприца. Изображение капли записывали видеокамерой и оцифровывали после достижения равновесия, при котором дальнейшее растекание капли не происходило. Угол смачивания определяли, как угол между поверхностью смоченной мембраны и линией, касательной к изогнутой поверхности капли в точке трехфазного контакта. Для измерений использовали

деионизированную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см, полученную с помощью установки Milli-Q Advantage A10 (Millipore, США). Среднее значение было получено по меньшей мере из пяти измерений для каждого образца мембраны.

Величину LEP_w (давление воды на входе мембраны) определяли по методике, изложенной в работе [40]. Для измерений использовали фильтрационную ячейку Millipore, на образцах мембран с эффективной площадью 17.34 см². Емкость ячейки заполняли деионизированной водой, после чего на нее постепенно подавали давление из баллона с воздухом при температуре 23°C. Регистрировали минимальное давление (равное значению LEP_w), при котором вода проникала в межволоконное пространство. Значение LEP_w для каждого образца мембраны находили усреднением по крайней мере трех измерений.

Анализ функциональных групп на поверхности проводили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS20 (Thermo Fisher Scientific) с использованием приставки Smart iTX. Все измерения были выполнены с разрешением 4.0 см⁻¹, количество сканирований составляло не менее 32. Полученные спектры обрабатывали в программной оболочке Origin 2017. Отнесение полос поглощения проводили согласно [41].

Исследования методом рентгеноструктурного анализа (РСА) проводили на порошковом дифрактометре PANalytical EMPYREAN на Cu-K α излучении с длиной волны 1.5406 Å. Рентгенограммы снимались в угловом диапазоне $2\theta = 5\div 60^\circ$ с шагом 0.026°. Определение фазового состава осуществлялось с использованием базы данных PDF-4.

Экспериментальные исследования по использованию мембран для опреснения водного раствора хлорида натрия проводили на лабораторной установке (рис. 1), которая содержала устанавливаемый вертикально мембранно-дистилляционный модуль (МДМ) с воздушным зазором. Материалом для изготовления МДМ служил Капролон (ТУ 2224-036-00203803-2012, Россия). Рабочая площадь мембраны составляла 5×10^{-3} м². МДМ состоял из двух камер, разделенных мембраной и сплошной охлаждаемой перегородкой. Толщина воздушного зазора между мембраной и охлаждаемой перегородкой составляла 4 мм. По одной из камер проходил горячий поток (опресняемая вода), по другой двигался поток холодной воды. Горячий поток циркулировал по замкнутому контуру между МДМ и водяным термостатом марки LOIP LT-100 (Россия), с помощью которого поддерживалась температура 65°C. Холодный поток циркулировал по замкнутому контуру между МДМ и жидкостным криостатом марки LOIP

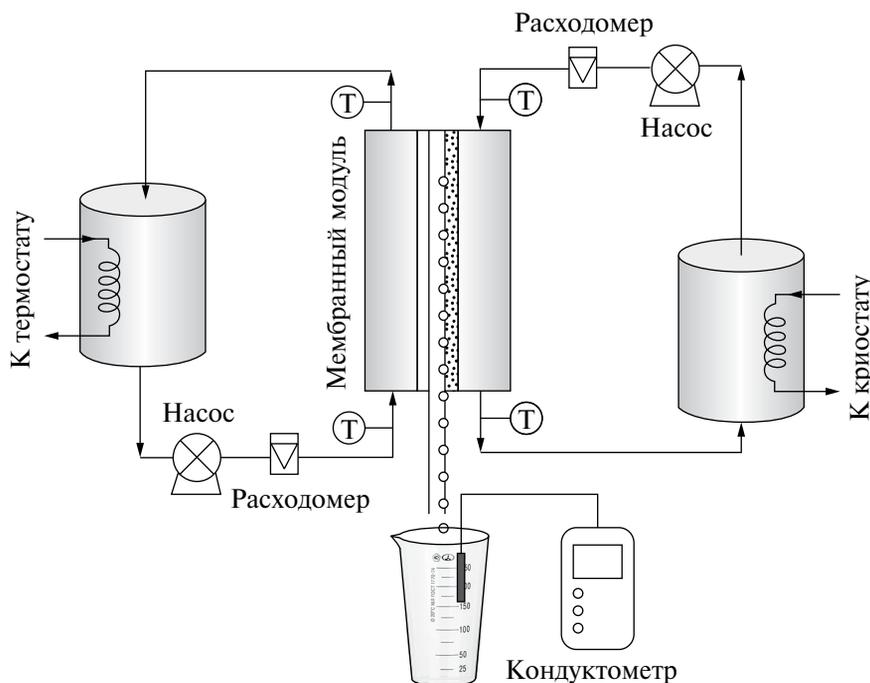


Рис. 1. Схема лабораторной установки для проведения процесса мембранной дистилляции.

FT-211-25 (Россия), с помощью которого поддерживалась температура 15°C . Выбор температуры опресняемого раствора и воды, используемой для охлаждения сплошной перегородки, основывался на анализе литературных данных, наиболее полно изложенных в обзорах [2–6]. Температуру горячего и холодного потоков на входе и выходе МДМ контролировали электронными термометрами с ценой деления 0.1°C . Опресняемая вода, концентрация хлорида натрия в которой составляла 26.5 г/л , и холодная вода термостатировались в специальных емкостях по принципу “водяной бани”. Перемещение горячего и холодного потоков осуществлялось насосами марки LOIP LS-301 (Россия). Расход потоков в камерах горячего раствора и холодной воды составляла $600 \pm 5 \text{ мл/мин}$. Расходы горячего и холодного потоков контролировали ротаметрами. Конденсат, образующийся на поверхности охлаждаемой перегородки, стекал самотеком через имеющейся в нижней части штуцер в стеклянный измерительный цилиндр. Использовался объемный метод измерения количества конденсата, получаемого за определенное время. Эффективность процесса мембранной дистилляции оценивали коэффициентом солеудержания, который определяли из соотношения:

$$R(\%) = \frac{c_0 - c_x}{c_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где c_0 – концентрация хлорида натрия в исходном растворе, c_x – концентрация хлорида натрия в

конденсате. Концентрацию соли в исходном растворе и конденсате определяли кондуктометрически с помощью прибора Starter 3100C (ОНАУС Co., China). Погрешность измерений составляла $\pm 0.5\%$. Для поддержания в ходе экспериментов постоянной концентрации хлорида натрия в емкость, содержащую опресняемый раствор каждые 30 мин добавляли деионизированную воду. Количество добавляемой воды соответствовало объему измеренного конденсата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений характеристик мембраны ТМ (Ti), коммерческой из ПВДФ (Durapore, Merck) и гибридных мембран ТМ (Ti) + ПВДФ (V) с разной плотностью нановолоконного слоя из ПВДФ, осажденного электроформованием, приведены в табл. 1. Из представленных данных следует, что осаждение нановолоконного слоя вызывает незначительное снижение удельной производительности по воздуху по отношению к мембране ТМ (Ti) вследствие частичного перекрытия пор на ее поверхности. Формирование нановолоконного слоя из ПВДФ на поверхности мембраны ТМ (Ti) иллюстрирует рис. 2а, на котором приведено изображение поверхностного слоя мембраны ТМ (Ti) + ПВДФ (10), полученное с помощью РЭМ. Можно видеть, осажденный слой представляет собой хаотично расположенные нановолокна, т.е. он имеет типичную для нетканых материалов случайную

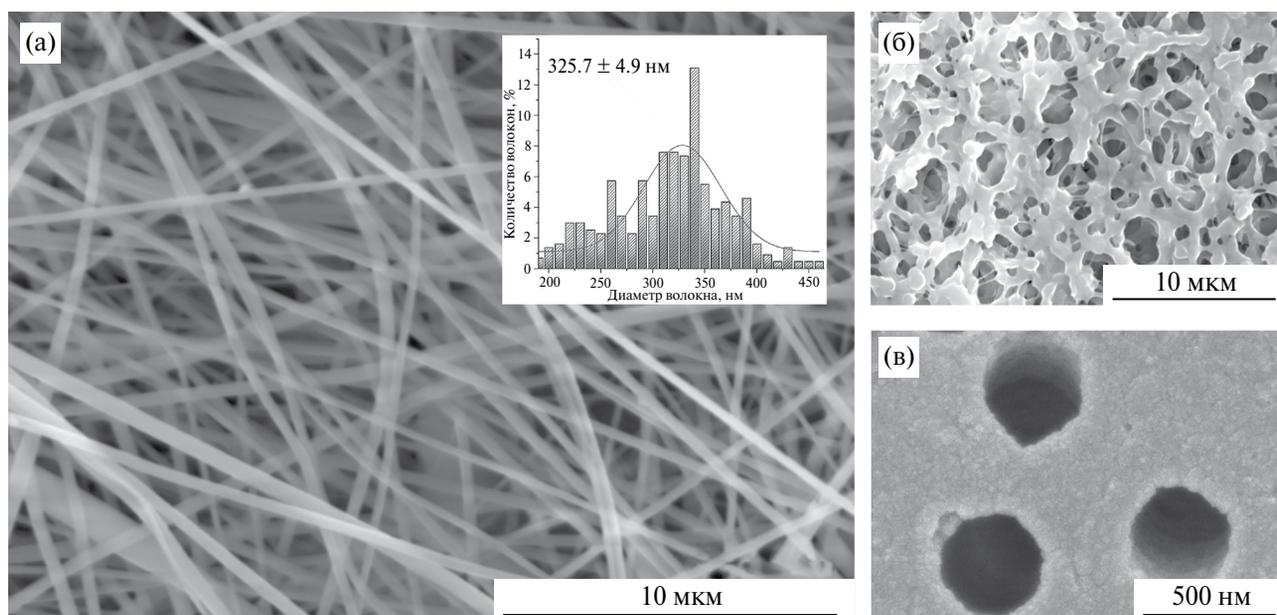


Рис. 2. Изображения поверхности образцов мембран, полученные с помощью РЭМ: а – ТМ (Ti) + ПВДФ (10); б – PVDF, Merck; в – ТМ (Ti).

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов мембран

Образец мембраны	Плотность нановолоконного слоя, г/м ²	Поток воздуха при $\Delta P = 10^4$ Па, л/ч см ²	Угол смачивания, град	LEP_w , кПа
TM (Ti)	—	41.6 ± 0.3	39.9 ± 3.5	—
PVDF, Merck	—	43.9 ± 0.2	124.3 ± 0.5	120 ± 2
TM (Ti) + ПВДФ (5)	6.9 ± 0.2	41.2 ± 0.2	144.3 ± 1.2	25 ± 1
TM (Ti) + ПВДФ (10)	13.8 ± 0.2	40.6 ± 0.2	140.9 ± 1.3	27 ± 1
TM (Ti) + ПВДФ (15)	20.7 ± 0.2	33.0 ± 0.3	143.2 ± 1.4	27 ± 1
TM (Ti) + ПВДФ (20)	27.6 ± 0.2	32.0 ± 0.4	144.7 ± 1.2	27 ± 1

микроструктуру. Нановолокна, образующие пористую систему данного слоя, имеют широкий разброс по размерам. Гистограмма распределения нановолокон по диаметру, полученная на основе анализа микрофотографии, приведена на вкладке рис. 2а. Аппроксимируя полученные данные по функции Гаусса, был определен средний диаметр нановолокон, который составил 325.7 ± 4.9 нм. Образцы мембран TM (Ti) + ПВДФ (V) с различной плотностью осажденного нановолоконного слоя имеют практически одинаковую микроструктуру, поэтому мы не приводим микрофотографии других образцов.

На рис. 2 также представлены микрофотографии поверхности коммерческой мембраны из ПВДФ (Dugapore, Merck), используемой для сопоставления результатов в процессе мембранной дистилляции при обессоливании водного раствора хлорида натрия (рис. 2б), и мембраны TM (Ti), применяемой в качестве пористой подложки для осаждения нановолоконного слоя из ПВДФ (рис. 2в). Можно видеть, что последняя обладает типичной для трековых мембран структурой поверхности [42]. Осаждение слоя титана толщиной 40 ± 4 нм практически не изменяет диаметр пор на ее поверхности.

Для установления химической структуры осажденного нановолоконного слоя были произведены исследования методами ИК-Фурье-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Известно, что ПВДФ представляет собой полукристаллический материал с четырьмя возможными α -, β -, γ - и δ -фазами, различающимися конформациями макромолекулярных цепей [43–46]. Связи C–F являются полярными, и наибольший дипольный момент достигается при расположении всех диполей полимера в одном направлении, соответствующем β -фазе ПВДФ. Дипольные моменты α -кристаллитов ориентированы в противоположных направлениях, что приводит к нулевой суммарной

поляризации. Методом ИК-Фурье спектроскопии с использованием приставки Smart iTX были идентифицированы фазы нановолоконного слоя из ПВДФ, осажденного на поверхности мембраны TM (Ti), спектр которого представлен на рис. 3а. Можно видеть, в спектре присутствуют следующие полосы поглощения: полоса поглощения при 1430 см^{-1} , соответствующая веерным колебаниям CH_2 -групп, полоса при 1400 см^{-1} , соответствующая асимметричным валентным колебаниям CF_2 -групп, полоса поглощения при 1273 см^{-1} , относящаяся к веерным колебаниям CH_2 -групп, полоса при 1171 см^{-1} , характерная для симметричных валентных колебаний CF_2 -групп и полоса при 839 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям CF_2 -групп. Все эти полосы поглощения соответствуют β -фазе ПВДФ. В спектре также присутствует полоса поглощения при 874 см^{-1} , относящаяся к маятниковым колебаниям CH_2 -групп и полоса при 761 см^{-1} , характерная для скелетных колебаний CF_2 -групп. Последние две полосы соответствуют α -фазе ПВДФ.

Таким образом, можно отметить преобладающую интенсивность пиков, характерных для β -фазы, и незначительную интенсивность пиков, характерных для α -фазы. Доля β -фазы (F_β) может быть рассчитана при помощи следующего уравнения [47]:

$$F_\beta = \frac{A_\beta}{1.3 \cdot A_\alpha + A_\beta}, \quad (2)$$

где A_α – поглощение при 761 см^{-1} , а A_β – поглощение при 840 см^{-1} , точность определения которых составляла 0.1%. Расчеты, проведенные, согласно уравнению (2), показывают, что доля β -фазы в нановолоконном слое из ПВДФ составляет 74.2%. Анализ ИК-спектра поглощения позволяет сделать вывод о том, что доля β -фазы в образце, изготовленном методом электроформования, ПВДФ несколько выше, чем в образце, изготовленном методом литья из раствора, для которого доля β -фазы равна 64.4% [48].

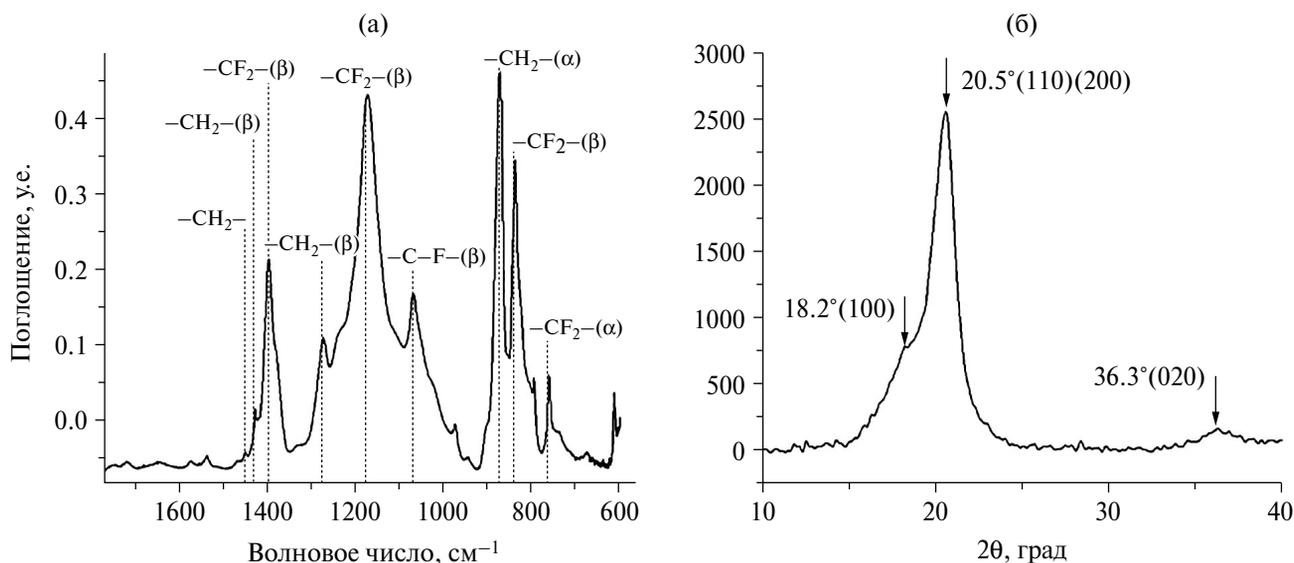


Рис. 3. ИК-Фурье спектр (а) и рентгенограмма (б) нановолоконного слоя из ПВДФ на поверхности мембраны ТМ (Ti).

Методом РСА в составе нановолоконного слоя из ПВДФ было обнаружено присутствие как β -, так и α -фазы (рис. 3б). Так, пик при $2\theta = 18.2^\circ$ (100) обусловлен наличием α -фазы. Широкий пик в районе угла 20.6° соответствует наложенным друг на друга дифракционным максимумам от плоскостей (110) и (200) β -фазы [47]. Пик на $2\theta = 36.3^\circ$ также относится к β -фазе, а именно к кристаллографической плоскости (020) [48]. Соотношение интегральных интенсивностей, наблюдаемых на рентгенограммах дифракционных максимумов, подтверждают тот факт, что β -фаза в нановолоконном слое из ПВДФ на поверхности мембраны ТМ (Ti) преобладает. Значительное содержание в нановолоконном слое из ПВДФ β -фазы с высоким дипольным моментом позволяет сделать заключение о том, что основным механизмом увеличения адгезии данного слоя к поверхности титана в этом случае является ион-дипольное взаимодействие.

Исследование поверхностных свойств гибридных мембран показывает, что осаждение нановолоконного слоя из ПВДФ, полученным электроформованием, приводит к существенной гидрофобизации поверхности мембраны ТМ (Ti) (рис. 4). Так, если поверхность ПЭТФ трековой мембраны после нанесения слоя титана характеризуется величиной угла смачивания водой (Θ_w), равной $39.9 \pm 3.5^\circ$, то для гибридных мембран ТМ (Ti) + ПВДФ (V) краевой угол в среднем составляет $143.3 \pm 1.3^\circ$ (табл. 1), т.е. данный тип мембран имеет высокогидрофобные свойства. Коммерческая мембрана из ПВДФ (Dugapore, Merck) имеет несколько

меньшее значение Θ_w , равное $124.3 \pm 0.5^\circ$. Различие в смачиваемости поверхности исследуемых мембран, скорее всего, обусловлено более высоким уровнем шероховатости осажденного нановолоконного слоя, обладающего гидрофобными свойствами. Известно, что развитие шероховатости полимера или наличие глубоких пор на его поверхности, имеющего гидрофобные свойства, приводит к повышению угла смачивания [49, 50]. По-видимому, микроструктура поверхности нановолоконного слоя из ПВДФ организована таким образом, что обеспечивает более высокий угол смачивания, по сравнению с микрофильтрационной мембраной из ПВДФ (PVDF, Merck).

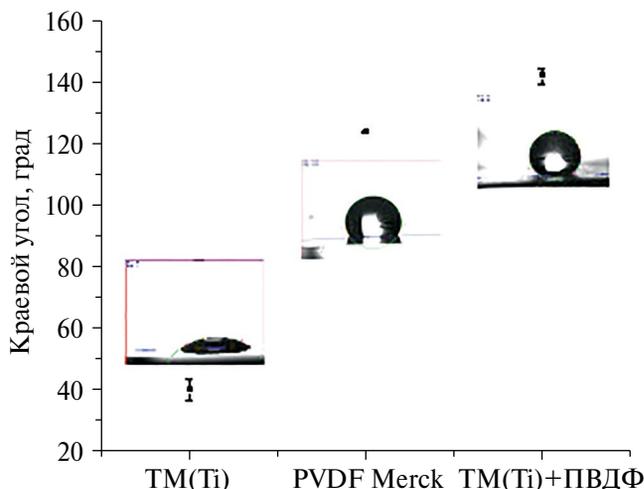


Рис. 4. Угол смачивания водой поверхности образцов мембран ТМ (Ti), PVDF Merck, ТМ (Ti) + ПВДФ (10).

Нанесение на поверхность мембраны ТМ (Ti) нановолоконного слоя из ПВДФ, полученным электроформованием, таким образом, приводит к образованию гибридных мембран, состоящих из трех слоев. Два из них составляют композицию из ПЭТФ трековой мембраны и слоя осажденно-го титана. Угол смачивания водой немодифицированной поверхности трековой мембраны равен $72.0 \pm 1^\circ$. Третий слой имеет высокогидрофобную природу. Величина угла смачивания этого слоя, в среднем составляет $143.3 \pm 1.3^\circ$.

Краевой угол воды с поверхностью является ключевым параметром, указывающим, является ли мембрана более гидрофобной по отношению к другой. Однако при использовании мембран в процессах мембранной дистилляции для опреснения воды помимо Θ_w важным параметром является также величина LEP_w (давление жидкости на входе мембраны), представляющая собой значение минимально необходимого давления жидкости (в данном случае воды) для проникновения в поры мембраны. Чтобы предотвратить возникновение смачивания пор, значение LEP_w должно быть как можно выше. Величина LEP_w для гидрофобных мембран может быть рассчитана по уравнению Юнга-Лапласа [51]:

$$LEP_w = \frac{-2B \cdot \gamma_L \cdot \cos \Theta_w}{r_{max}}, \quad (3)$$

где B – геометрический фактор, определяемый структурой пор мембраны (в случае пор цилиндрической формы $B = 1$), γ_L – поверхностное натяжение воды в н/м, r_{max} – максимальный размер пор мембраны, Θ_w – угол смачивания водой поверхности мембраны. Согласно уравнению (3), величина LEP_w зависит от размера пор и гидрофобности мембраны. Это означает, что для получения высокого значения LEP_w следует использовать материалы для мембран, обладающие высокой гидрофобностью и, следовательно, низким уровнем поверхностной энергии, а также малым размером пор. Заметим, выбор мембран с незначительным размером пор может привести к снижению производительности процесса мембранной дистилляции вследствие их низкой проницаемости. Иными словами, для достижения высокой производительности процесса применяемые мембраны должны обладать высокой проницаемостью и высоким значением LEP_w . Однако определение геометрического фактора B для нановолоконного слоя гибридных мембран, имеющих поры произвольной конфигурации, не представляется возможным. Поэтому определение величины LEP_w проводили по

методике [40], изложенной в экспериментальной части работы.

Значения LEP_w для гибридных мембран, сформированных осаждением на поверхности мембраны ТМ (Ti) нановолоконного слоя из ПВДФ различной плотности, приведены в табл. 1. Из представленных данных следует, что по сравнению с коммерческой мембраной из ПВДФ (DuraPore, Merck), для которой значение LEP_w составляет 120 ± 2 кПа, гибридные мембраны, показали уменьшение LEP_w с 27 ± 1 до 25 ± 1 кПа. Это означает, что осажденный нановолоконный слой из ПВДФ не обладает достаточным сопротивлением смачиванию, т.е. для гибридных мембран требуется более низкое давление для проникновения воды в поры. Отсутствие изменений величины LEP_w при варьировании плотности осажденного нановолоконного слоя на поверхности мембраны ТМ (Ti) свидетельствует о том, что гибридные мембраны имеют идентичные средний диаметр пор и структуру развитого порового пространства, поскольку угол смачивания их поверхности практически не различается. Сопоставление полученных нами экспериментальных данных по величине LEP_w с литературными данными показывает, что мембраны разработанного образца практически не уступают нановолоконным мембранам из ПВДФ, применяемым для обессоливания воды методом мембранной дистилляции [24, 52]. Тем не менее, с целью повышения LEP_w для разработанных нами гибридных мембран, по-видимому, следует увеличить плотность осаждаемого нановолоконного слоя из ПВДФ повышением вязкости формовочного раствора или увеличением времени проведения процесса осаждения. Так, в работе [40] показано, что при увеличении времени проведения процесса электроформования ПВДФ от 1 до 6 часов LEP_w повышается с 62 до 110 кПа.

Для определения эффективности разделения водного раствора хлорида натрия исследуемыми мембранами был использован метод мембранной дистилляции с воздушным зазором. На рис. 5а приведены данные по изменению производительности мембран во времени. Можно видеть, в процессе эксплуатации для мембран ТМ (Ti)+ ПВДФ (5) и ТМ (Ti) + ПВДФ (10) на начальном этапе наблюдается возрастание потока конденсата до определенного максимального значения. При этом гибридная мембрана с плотностью осажденного слоя ПВДФ, равной 6.9 г/м^2 , показала большее максимальное значение потока

конденсата – 7.58 ± 0.15 кг/м² ч. При увеличении плотности слоя ПВДФ, осажденного на поверхности мембраны ТМ (Ti), величина максимального потока конденсата уменьшается. Так, максимальный поток конденсата через мембрану с плотностью осажденного слоя ПВДФ 13.8 г/м² равен 7.27 ± 0.15 кг/м² ч. Из исследуемых мембран большей газопроницаемостью обладает мембрана с плотностью осажденного слоя ПВДФ, равной 6.9 г/м², а меньшей – с плотностью осажденного слоя ПВДФ, равной 13.8 г/м². Это позволяет сделать заключение о том, что эффективность работы мембран в процессе мембранной дистилляции в первую очередь определяется величиной их газопроницаемости, т.е. пористостью. Через два часа после начала испытаний после выхода кривых на максимальное значение мембраны ТМ (Ti) + ПВДФ (5) и ТМ (Ti) + ПВДФ (10) показали идентичную тенденцию к сохранению потока конденсата во времени. В противоположность этому, для мембран ТМ (Ti) + ПВДФ (15) и ТМ (Ti) + ПВДФ (20) кривые изменения потока конденсата во времени выходят на максимальное значение в течение первых 30 мин после начала испытаний. Величина максимального потока конденсата в этом случае также зависит от плотности осажденного слоя ПВДФ – меньшее значение наблюдается для мембраны ТМ (Ti) + ПВДФ (20) с плотностью осажденного слоя ПВДФ, равной 27.6 г/м². Несколько большее значение максимального потока конденсата наблюдается для мембраны ТМ (Ti) + ПВДФ (15) с плотностью осажденного слоя ПВДФ, равной 20.7 г/м²

(табл. 2). Данный факт следует учитывать при выборе длительности процесса осаждения на поверхности мембраны ТМ (Ti) нановолоконного слоя ПВДФ.

Сравнение экспериментальных данных по производительности гибридных мембран с коммерческой мембраной из ПВДФ (Durapore, Merck) с размером пор 0.45 мкм, применяемой для обессоливания воды методом мембранной дистилляции показывает, что при проведении процесса в сходном режиме она существенно уступает мембранам разработанного нами образца (рис. 5а). Величина максимального потока конденсата, несмотря на несколько большее значение газопроницаемости по сравнению с гибридными мембранами, в 1.5 раза ниже среднего максимального потока через мембраны ТМ (Ti) + ПВДФ (V). Таким образом, гибридные мембраны, состоящие из гидрофильной основы, в качестве которой использована ПЭТФ ТМ с осажденным слоем титана, и высокогидрофобного нановолоконного слоя из ПВДФ показали более высокие значения потока конденсата, чем коммерческая мембрана из ПВДФ (Durapore, Merck), поскольку они обеспечивают более короткий путь прохождения пара через гидрофобный слой вследствие его меньшей толщины и более развитой поровой структуры. Другая часть мембран, которая является гидрофильной по природе, обеспечивает меньшее сопротивление массопереносу. Именно сочетание в составе гибридных мембран незначительного по толщине высокогидрофобного нановолоконного слоя, обладающего развитой

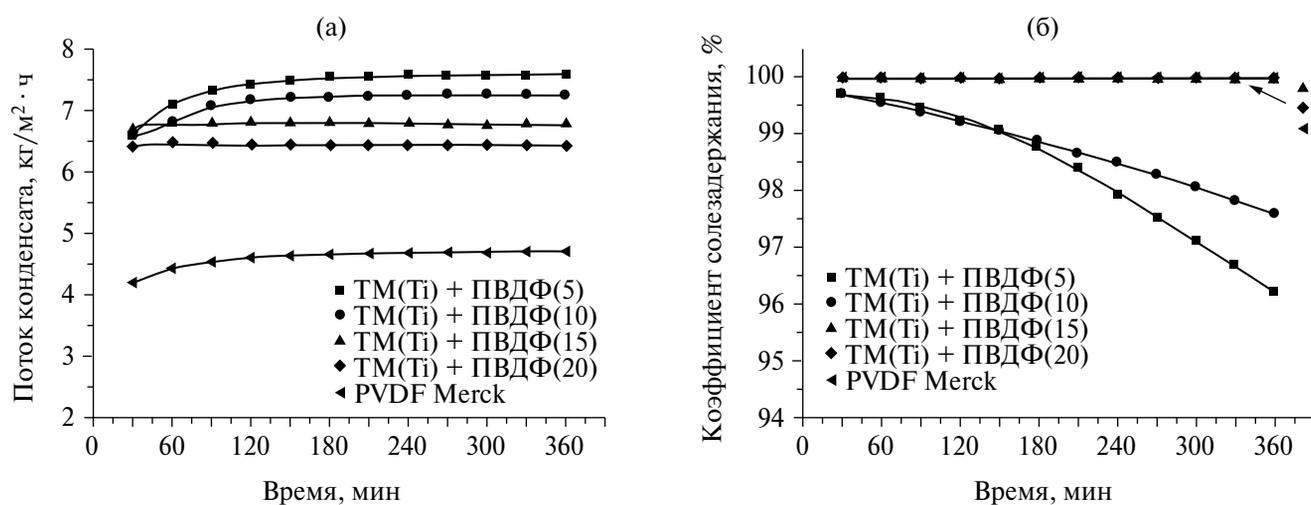


Рис. 5. Изменение потока конденсата во времени в процессе МД (а) и коэффициента солезадержания (б) при использовании образцов мембран ТМ (Ti) + ПВДФ (V) с различной плотностью осажденного нановолоконного слоя и мембраны PVDF Merck.

Таблица 2. Сравнение мембран по производительности и селективности разделения в процессе мембранной дистилляции

Параметры	PVDF, Merck	Гибридные мембраны			
		ТМ (Ti) + ПВДФ (5)	ТМ (Ti) + ПВДФ (10)	ТМ (Ti) + ПВДФ (15)	ТМ (Ti) + ПВДФ (20)
Максимальный поток конденсата, кг/м ² ч	4.68 ± 0.10	7.58 ± 0.15	7.27 ± 0.15	6.78 ± 0.12	6.45 ± 0.12
*Удельная электропроводность кон- денсата, мкСм/см	6.8 ± 0.5	1968 ± 10	1642 ± 10	5.3 ± 0.4	5.6 ± 0.5
*Концентрация соли в конденсате, мг/л	7.95 ± 0.05	934.6 ± 5.4	638.6 ± 3.2	7.96 ± 0.06	5.34 ± 0.05
*Коэффициент солезадержания, %	99.97	96.47	97.59	99.97	99.98

*После проведения процесса в течение 6 ч.

поровой структурой, с гидрофильной микропори-
стой основой приводит к повышению производи-
тельности процесса мембранной дистилляции при
опреснении водного раствора хлорида натрия.

Следует заметить, в работе [23] при исследова-
нии процесса мембранной дистилляции с исполь-
зованием композиционных мембран, состоящих
из ПЭТФ трековой мембраны с диаметром пор
0.25 мкм и покрытий, осажденных из активной га-
зовой фазы, получаемой методом электронно-лу-
чевого диспергирования ПТФЭ, мы наблюдали
тенденцию к снижению потока конденсата во вре-
мени. Потоки конденсата после достижения мак-
симального значения начинали постепенно сни-
жаться до окончания эксперимента. Так, уменьше-
ние потока конденсата на 0.6% регистрировалось
через 6 часов для композиционной мембраны с по-
крытием из ПТФЭ толщиной 100 нм. Для мембра-
ны с осажденным слоем ПТФЭ толщиной 300 нм
это значение составляло 1.5%, а для мембраны с
покрытием толщиной 500 нм – 1.7%. Для исход-
ных трековых мембран из ПЭТФ и ПП наблюдали
аналогичную зависимость изменения потока кон-
денсата во времени. Для них также на начальном
этапе происходило увеличение потока конденсата
до определенного максимального значения, а за-
тем величина потока начинала постепенно сни-
жаться. Нами было высказано предположение, что
основной причиной снижения производительности
композиционных и исходных трековых мем-
бран является, скорее всего, конструкция мем-
бранно-разделительного модуля. После анализа
экспериментальных данных мы пришли к выводу,
что использование в работе [23] в качестве под-
ложки для мембран, располагаемых в МДМ, по-
ристого листа из Капролона с низким коэффици-
ентом теплопроводности (0.35 Вт/м К), по-види-
мому, приводило к конденсации водяного пара в

порах мембран. Это препятствовало массоперено-
су на определенном этапе процесса МД и приво-
дило к снижению производительности во време-
ни. В данной работе при исследовании процесса
мембранной дистилляции в качестве подложки
для мембран, располагаемых в МДМ, мы приме-
няли пористый лист из латуни, коэффициент те-
плопроводности которого значительно выше –
85.5 Вт/м К. В результате замены подложки зна-
чительного переохлаждения мембран в МДМ не
наблюдалось и, вероятно, конденсации водяного
пара в порах не происходило.

Сравнение гибридных мембран по селективно-
сти разделения при опреснении водного раствора
хлорида натрия с концентрацией 26.5 г/л (удельная
электропроводность 49.70 мСм/см) методом мем-
бранной дистилляции приведено в табл. 2. В табли-
це также представлены данные по селективности
разделения для коммерческой мембраны из ПВДФ
(DuraPore, Merck) с диаметром пор 0.45 мкм. Мож-
но видеть, исследованные гибридные мембраны
ТМ (Ti) + ПВДФ (15) и ТМ (Ti) + ПВДФ (20) обе-
спечивают высокую селективность разделения,
сопоставимую с селективностью коммерческой
мембраны из ПВДФ (DuraPore, Merck). В резуль-
тате проведения процесса мембранной дистилля-
ции содержание соли в воде снижается в среднем
более, чем в 4000 раз. Значение коэффициента со-
лезадержания в исследованном режиме составляет
99.97–99.98% в течение всего процесса (рис. 5б).
Для мембран ТМ (Ti) + ПВДФ (5) и ТМ (Ti) +
ПВДФ (10) наблюдается снижение коэффициен-
та солезадержания в процессе мембранной дис-
тилляции (рис. 5б), что, по-видимому, может быть
объяснено возможным смачиванием поверхности
нановолоконного слоя мембран вследствие низкой
плотности осаждения, способствующего проник-
новению соли в конденсат. Для сравнения укажем,

что исходная ПЭТФ ТМ, обладающая гидрофильными свойствами, имеет низкую селективностью разделения в процессе мембранной дистилляции. Коэффициент солезадержания при разделении водного раствора хлорида натрия с концентрацией 15.0 г/л, как было показано в работе [23], равен 53.45%, а содержание соли в конденсате по окончании проведения процесса составило 6.98 г/л.

Вопрос получения высокоэффективных гибридных мембран разработанного нами образца с целью их применения для обессоливания воды, таким образом, связан с установлением достаточной, но необходимой плотностью нановолоконного слоя из ПВДФ, осажденного на поверхности мембраны ТМ (Ti). С одной стороны, он связан с достаточной плотностью данного слоя, которая приводила бы к заметному повышению угла смачиваемости исходной мембраны (т.е. изготовленные гибридные мембраны обладали бы высокогидрофобными свойствами, но не происходило бы заметного снижения производительности процесса мембранной дистилляции). Эксперименты показали, что для этого достаточно осадить слой с плотностью 6.9 г/м². В этом случае поверхность нановолоконного слоя будет иметь высокогидрофобные свойства. С другой стороны, необходимо выбирать плотность осажденного нановолоконного слоя, обеспечивающую получение высокого коэффициента солезадержания в процессе мембранной дистилляции. Выбор оптимальных значений плотности осажденного слоя ПВДФ, лежащих в диапазоне от 20.7 ± 0.2 до 27.6 ± 0.2 г/м² позволяет получать гибридные мембраны с высокогидрофобной поверхностью, обладающие достаточной производительностью и высоким коэффициентом солезадержания. Это делает возможным использование их в процессах мембранной дистилляции при обессоливании воды.

ВЫВОДЫ

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. Формирование нановолоконных покрытий из ПВДФ на поверхности мембраны ТМ (Ti) методом электроформования приводит к образованию гибридных мембран, состоящих из трех слоев. Два из них составляют композицию из ПЭТФ трековой мембраны и слоя осажденного титана. Угол смачивания водой немодифицированной поверхности трековой мембраны равен $72.0 \pm 1^\circ$. Третий слой, представляющий собой нановолокна из ПВДФ, имеет высокогидрофобные свойства. Угол смачивания этого слоя мало изменяется в зависимости от плотности осаждения и в среднем составляет $143.3 \pm 1.3^\circ$.

Изучение морфологии осажденного методом электроформования слоя из ПВДФ с помощью РЭМ показывает, что он представляет собой хаотично расположенные нановолокна, т.е. имеет типичную для нетканых материалов микроструктуру. Нановолокна, образующие пористую систему данного слоя, имеют широкий разброс по размерам. Исследование молекулярной структуры осажденного нановолоконного слоя методами ИК-Фурье-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показало, что в его структуре преобладает β -фаза, доля которой составляет 74.2%. Это несколько выше, чем в образце, изготовленном методом литья из раствора, для которого доля β -фазы равна 64.4%.

Гибридные мембраны разработанного образца обеспечивают высокую селективность разделения при обессоливании водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции. Коэффициент солезадержания в исследованном режиме процесса мембранной дистилляции составляет 99.97–99.98%. Кроме того, они показали более высокие значения потока конденсата, чем коммерческая мембрана из ПВДФ (Durapore, Merck), поскольку гибридные мембраны обеспечивают более короткий путь прохождения пара через высокогидрофобный слой вследствие его меньшей толщины и более развитой поровой структуры. Другая часть мембран, которая является гидрофильной по природе, обеспечивает меньшее сопротивление массопереносу. Именно сочетание в составе гибридных мембран незначительного по толщине высокогидрофобного слоя, обладающего развитой поровой структурой, с гидрофильной микропористой основой приводит к повышению производительности процесса мембранной дистилляции при опреснении водного раствора хлорида натрия. Получаемый в результате МД дистиллят соответствует требованиям к питьевой воде и к технологической воде во многих производствах.

Таким образом, функционализация гидрофильной микропористой мембраны ТМ (Ti) путем осаждения на ее поверхности нановолоконного слоя из ПВДФ позволяет точно настроить химические и физические свойства образующихся гибридных мембран, включая их смачиваемость. Формирование высокогидрофобного слоя из ПВДФ-нановолокон приводит к созданию мембран, обладающих высокой селективностью разделения водного раствора хлорида натрия в процессе мембранной дистилляции. Сочетание в составе гибридных мембран незначительного по толщине высокогидрофобного

нановолоконного слоя, обладающего развитой поровой структурой, с гидрофильной микропористой основой приводит, кроме того, к повышению производительности процесса мембранной дистилляции при обессоливании воды.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Н.Е. Лизунова и О.Л. Ореловича за проведение электронно-микроскопических исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Объединенного института ядерных исследований. Никаких дополнительных грантов на проведение данного исследования получено не было.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Curto D., Franzitta V., Guercio A.* A review of the water desalination technologies // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. P. 670. <https://doi.org/10.3390/app11020670>
2. *Брык М.Т., Нугматуллин П.П.* Мембранная дистилляция // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. № 12. С. 1114–1129.
3. *Drioli E., Ali A., Macedonio F.* Membrane distillation: Recent developments and perspectives // *Desalination.* 2015. V. 356. P. 56–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.028>
4. *Essalhi M., Khayet M.* Surface segregation of fluorinated modifying macromolecule for hydrophobic/hydrophilic membrane preparation and application in air gap and direct contact membrane distillation // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 417–418. P. 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.028>
5. *Khalifa A., Lawal D., Antar M., Khayet M.* Experimental and theoretical investigation on water desalination using air gap membrane distillation // *Desalination.* 2015. V. 376. P. 94–108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.08.016>
6. *Woo Yu.Ch., Tijjing L.D., Park M.J., Yao M., Choi J.-S., Lee S., Kim S.-H., An K.-J., Shon H.K.* Electrospun dual-layer nonwoven membrane for desalination by air gap membrane distillation // *Desalination.* 2017. V. 404. P. 187–198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.09.009>
7. *Ulbricht M.* Advanced functional polymer membranes // *Polymer.* 2006. V. 47. P. 2217–2262. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.084>
8. *Blasco E., Sims M.B., Goldmann A.S., Sumerlin B.S., Barner-Kowollik C.* 50th Anniversary perspective: polymer functionalization // *Macromolecules.* 2017. V. 50. P. 5215–5252. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00465>
9. *Makvandi P., Iftekhar S., Pizzetti F., Zarepour A., Zare E.N., Ashrafzadeh M., Agarwa T., Padil V.V.T., Mohammadinejad R., Sillanpaa M., Maiti T.K., Perale G., Zarrabi A., Rossi F.* Functionalization of polymers and nanomaterials for water treatment, food packaging, textile and biomedical applications: A review // *Envir. Chem. Lett.* 2021. V. 19. P. 583–611. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01089-4>
10. *Abegunde O.O., Akinlabi E.T., Oladijo O.Ph., Akinlabi S., Ude A.U.* Overview of thin film deposition techniques // *AIMS Materials Science.* 2019. V. 6. P. 174–199. <https://doi.org/10.3934/matricsci.2019.2.174>
11. *Liu F., Wang L., Li D., Liu Q., Deng B.* A review: the effect of the microporous support during interfacial polymerization on the morphology and performances of a thin film composite membrane for liquid purification // *RCS Adv.* 2019. V. 9. P. 35417–35428. <https://doi.org/10.1039/c9ra07114h>
12. *Anis Sh. F., Hashaikeh R., Hilal N.* Functional materials in desalination: A review // *Desalination.* 2019. V. 468. P. 114077. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114077>
13. *Assad M. El Haj, Bani-Hanib E., Al-Sawafta I., Issa S., Hmida A., Gupta M., Atiqure R.S.M., Hidouri K.* Applications of nanotechnology in membrane distillation: A review study // *Desalination and Water Treatment.* 2020. V. 192. P. 61–77. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25821>
14. *Farahbakhsh J., Vatanpour V., Khoshnam M., Zargar M.* Recent advancements in the application of new monomers and membrane modification techniques for the fabrication of thin film composite membranes: A review // *Reactive and Functional Polymers.* 2021. V. 166. P. 105015. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105015>
15. *Кравец Л.И., Алтынов В.А., Ярмоленко М.А., Гайнутдинов П.В., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.* Осаждение на поверхности трековых мембран гидрофобных полимерных покрытий из активной газовой фазы // *Мембраны и мембранные технологии.* 2022. Т. 12. № 2. С. 151–162. <https://doi.org/10.1134/S2218117222020079>
16. *Fan W., Qian J., Bai F., Li Y., Wang C., Zhao Q.-Z.* A facile method to fabricate superamphiphobic polytetrafluoroethylene surface by femtosecond laser pulses // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 644. P. 261–266.

- <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.12.010>
17. Yong J., Chen F., Yang Q., Jiang Z., Hou X. A review of femtosecond-laser-induced underwater superoleophobic surfaces // *Adv. Mater. Interfaces*. 2018. V. 5. P. 1701370.
<https://doi.org/10.1002/admi.201701370>
 18. Satulu V., Mitu B., Pandele A.M., Voicu S.I., Kravets L., Dinescu G. Composite polyethylene terephthalate track membranes with thin teflon-like layers: preparation and surface properties // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 476. P. 452–459.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.109>
 19. Ju Y., Ai L., Qi X., Li J., Song W. Review on hydrophobic thin films prepared using magnetron sputtering deposition // *Materials*. 2023. V. 16. P. 3764.
<https://doi.org/10.3390/ma16103764>
 20. Michels A.F., Soave P.A., Nardi J., Jardim P.L.G., Teixeira S.R., Weibel D.E., Horowitz F. Adjustable, (super)hydrophobicity by e-beam deposition of nanostructured PTFE on textured silicon surfaces // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 1316–1323.
<https://doi.org/10.1007/s10853-015-9449-3>
 21. Grytsenko K., Ksianzou V., Kolomzarov Y., Lytvyn P., Birgit Dietzel B., Schrader S. Fluoropolymer film formation by electron activated vacuum deposition // *Surfaces*. 2021. V. 4. P. 66–80.
<https://doi.org/10.3390/surfaces4010009>
 22. Кравец Л.И., Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Гайнутдинов Р.В., Гильман А.Б., Алтынов В.А., Лизунов Н.Е. Формирование на поверхности трековых мембран супергидрофобных покрытий методом электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме // *Перспективные материалы*. 2019. № 11. С. 59–74.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-11-59-74>
 23. Кравец Л.И., Ярмоленко М.А., Рогачев А.В., Гайнутдинов Р.В., Алтынов В.А., Лизунов Н.Е. Формирование на поверхности трековых мембран гидрофобных и супергидрофобных покрытий с целью создания композиционных мембран для опреснения воды // *Коллоидный журнал*. 2022. Т. 84. № 4. С. 433–452.
<https://doi.org/10.31857/S0023291222040085>
 24. Khayet M., Garcia-Payo M.C., Garcia-Fernandez L., Contreras-Martinez J. Dual-layered electrospun nanofibrous membranes for membrane distillation // *Desalination*. 2018. V. 426. P. 174–184.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.036>
 25. Huang Y., Huang Q.-L., Liu H., Zhang Ch.-X., You Y.-W., Li N.-N., Xiao Ch.-F. Preparation, characterization, and applications of electrospun ultrafine fibrous PTFE porous membranes // *J. Memb. Sci.* V. 523. P. 317–326.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.019>
 26. Tijing L.D., Choi J.S., Lee S., Kim S.H., Shon H.K. Recent progress of membrane distillation using electrospun nanofibrous membrane // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 453. P. 435–462.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.022>
 27. Subrahmanya T.M., Arshad A.B., Lin P.T., Widakdo J., Makari H.K., Austria H.F.M., Hu Ch.-Ch., Lai J.Y., Hung W.-S. A review of recent progress in polymeric electrospun nanofiber membranes in addressing safe water global issues // *RSC Adv*. 2021. V. 11. P. 9638–9663.
<https://doi.org/10.1039/d1ra00060h>
 28. Nayl A.A., Abd-Elhamid A.I., Awwad N.S., Abdelgawad M.A., Wu J., Mo X., Gomha S.M., Aly A.A., Brase S. Review of the recent advances in electrospun nanofibers applications in water purification // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 1594.
<https://doi.org/10.3390/polym14081594>
 29. Khatri M., Francis L., Hilal N. Modified electrospun membranes using different nanomaterials for membrane distillation // *Membranes*. 2023. V. 13. P. 338.
<https://doi.org/10.3390/membranes13030338>
 30. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-Процесс). Москва. 2001. 297 с.
 31. Колобков А.С. Электроформование синтетических волокон и их применение (обзор) // *Наноиндустрия*. 2022. Т.15. № 2. С. 118–127.
<https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.2.118.127>
 32. Виноградов И.И., Петрик Л., Серпионов Г.В., Нечаев А.Н. Композитная мембрана на основе трековой мембраны и нанокаркаса хитозана // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11. № 6. С. 447–459.
<https://doi.org/10.1134/S2218117221060092>
 33. Виноградов И.И., Андреев Е.В., Н. Юшин Н.С., Сохацкий А.С., Алтынов В.А., Густова М.В., Вершинина Т.Н., Зиньковская И., Нечаев А.Н., Апель П.Ю. Гибридная мембрана для одновременной селективной сорбции цезия в ионной и коллоидной форме // *Теоретические основы химической технологии*. 2023. Т. 57. № 4. С. 479–492.
<https://doi.org/10.31857/S0040357123040176>
 34. Pereo O., Uche C., Bublikov P.S., Bode-Aluko C., Rossouw A., Vinogradov I.I., Nechaev A.N., Opeolu B., Petrik L. Chitosan/PEO nanofibers electrospun on metallized track-etched membranes: fabrication and characterization // *Mater. Today Chem*. 2021. V. 20. P. 100416.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100416>
 35. Rossouw A., Olejniczak A., Olejniczak K., Gorberg B., Vinogradov I., Kristavchuk O., Nechaev A., Petrik L., Perold W., Dmitriev S. Ti and TiO₂ magnetron sputtering in roll-to-roll fabrication of hybrid membranes // *Surf. Interf.* 2022. V. 31. P. 101975.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101975>
 36. Demina T.S., Frolova A.A., Istomin A.V., Kotova S.L., Piskarev M.S., Bardakova K.N., Yablokov M.Y., Altyinov V.A., Kravets L.I., Gilman A.B., Akopova N.A., Timashev P.S. Coating of polylactide films by chitosan: Comparison of methods // *Journal of Applied Polymer Science*. 2020. V. 137. № 3. P. 48267.
<https://doi.org/10.1002/app.48287>

37. *Apel P.Yu., Dmitriev S.N.* Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams. // *Adv. Natur. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2011. V. 2. P. 013002. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/2/1/013002>
38. *Almarzoqi F.A., Bilad M.R., Arafat H.A.* Development of PVDF membranes for membrane distillation via vapour induced crystallisation // *Eur. Polym. J.* 2016. V. 77. P. 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.031>
39. *Huhtamäki T., Tian X., Korhonen J.T., Ras R.H.A.* Surface-wetting characterization using contact angle measurements // *Nature Protocols.* 2018. V. 13. P. 1521–1538. <https://doi.org/10.1038/s41596-018-0003-z>
40. *Essalhi M., Khayet M.* Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nanofibers at different electrospinning times: 1. Desalination by direct contact membrane distillation // *J. Memb. Sci.* 2013. V. 433. P. 167–179. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.056>
41. *Larkin P.J.* Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. Waltham: Elsevier. 2011, 228 p.
42. *Россоу А., Виноградов И.И., Серпионов Г.В., Горберг Б.Л., Молоканова Л.Г., Нечаев А.Н.* Композитная трековая мембрана, получаемая методом магнетронного напыления нанослоя титана // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 3. С. 200–213. <https://doi.org/10.31857/S2218117222030038>
43. *Lovinger A.J.* Poly(vinylidene fluoride). In *Developments in Crystalline Polymers* // Springer Dordr. 1982. P. 195–273. https://doi.org/10.1007/978-94-009-7343-5_5
44. *Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Abed M.R.M., Li K.* Progress in the production and modification of PVDF membranes // *J. Memb. Sci.* 2011. V. 375. P. 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>
45. *Kang G.-D., Cao Y.-M.* Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review // *J. Memb. Sci.* 2014. V. 463. P. 145–165. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.055>
46. *Martins P., Lopes A.C., Lanceros-Mendez S.* Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications // *Prog. Polym. Sci.* 2014. V. 39. P. 683–706. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>
47. *Kumarasinghe H.U., Bandara L.R.A.K., Bandara T.M.W.J., Senadeera G.K.R., Thotawatthage C.A.* Fabrication of β -phase poly(vinylidene fluoride) piezoelectric film by electrospinning for nanogenerator preparations // *Ceylon J. Sci.* 2021. V. 50. P. 357–363. <https://doi.org/10.4038/cjs.v50i5.7925>
48. *Lei T., Cai X., Wang X., Yu L., Hu X., Zheng G., Lv W., Wang L., Wu D., Sun D., Lin L.* Spectroscopic evidence for a high fraction of ferroelectric phase induced in electrospun polyvinylidene fluoride fibers // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 24952–24958. <https://doi.org/10.1039/c3ra42622j>
49. *Quere D.* Wetting and roughness // *Ann. Rev. Mater. Res.* 2008. V. 38. P. 71–99. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434>
50. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Усп. хим.* 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
51. *Racz G., Kerker S., Kovacs Z., Vatai G., Ebrahimi M., Czermak P.* Theoretical and experimental approaches of liquid entry pressure determination in membrane distillation processes // *Per. Pol. Chem. Eng.* 2014. V. 58. № 2. P. 81–91. <https://doi.org/10.3311/PPCh.2179>
52. *Liao Y., Wang R., Tian M., Qiu Ch., Fane A.G.* Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation // *J. Memb. Sci.* 2013. V. 425–426. P. 30–39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.023>

FORMATION OF HYBRID MEMBRANES FOR WATER DESALINATION BY THE METHOD OF MEMBRANE DISTILLATION

© 2024 г. I. I. Vinogradov, N. A. Drozhzhin, L. I. Kravets, A. Rossouw, T. N. Vershinina, A. N. Nechaev

A method has been developed for the formation of hybrid membranes consisting of a hydrophilic microporous substrate and a hydrophobic nanofiber polymer layer deposited by electroforming. A track-etched membrane made of polyethylene terephthalate was used as a hydrophilic microporous substrate, on the surface of which a thin layer of titanium was applied by magnetron sputtering to ensure adhesion of the nanofiber layer. Simultaneously, the titanium coating was used to make a conductive track-etched membrane that served as a collector electrode. It is shown that the application of this method for the formation of polymer coatings when used as a starting material for the formation of polyvinylidene fluoride nanofibers makes it possible to obtain a layer with highly hydrophobic properties, the water contact angle of the surface of which, depending on the deposition density, averages $143.3 \pm 1.3^\circ$. A study

of the morphology of the nanofiber coating shows that it has a microstructure typical of non-woven materials. The nanofibers forming the porous system of this layer have a wide range in size. The study of the molecular structure of the nanofiber layer by IR-Fourier spectroscopy and X-ray diffraction analysis showed that its structure is dominated by the β -phase, which is characterized by a maximum dipole moment. It is been shown that the hybrid membranes of the developed sample provide high separation selectivity when desalting an aqueous solution of sodium chloride with a concentration of 26.5 g/l by membrane distillation. The salt rejection coefficient for membranes with a nanofiber layer density from 20.7 ± 0.2 to 27.6 ± 0.2 g/m² in the studied mode of the membrane distillation process is 99.97–99.98%. It has been established that the use of a highly hydrophobic nanofiber layer with a developed pore structure in combination with a hydrophilic microporous base makes it possible to increase the productivity of the membrane distillation process. The value of the maximum condensate flow through the membranes is on average 7.0 kg m²/h and its depends on the density of the deposited nanofiber layer.

Keywords: hydrophilic track-etched membrane, electroforming of nanofibers, polyvinylidene fluoride, highly hydrophobic layer, hybrid membranes, water desalination