

УДК 66.081

И.С. КРАЕВА, аспирант гр. ХТа-3501-03-00,
К.И. ЮЖАНИН, магистрант гр. ХМм-2501-01-00,
Научный руководители: С.В. ФОМИН, к.т.н., доцент,
Е.С. ШИРОКОВА, к.х.н., доцент
ВятГУ, г. Киров

**МОДИФИКАЦИЯ ПВДФ-МЕМБРАН, ПОЛУЧЕННЫХ
ПО «ЗЕЛеной» ТЕХНОЛОГИИ**

Дефицит воды и возрастающее потребление энергии вызывают глобальные проблемы даже в тех регионах, которые до настоящего времени считались богатыми и тем, и другим. По мере роста мирового населения и экономики проблемы нехватки воды и потребления энергии растут и, как ожидается, будут усугубляться в ближайшие десятилетия. [1]

За последние десятилетия мембранная технология стала новым перспективным способом решения вышеописанных проблем. Она характеризуется низким энергопотреблением, работой без добавления химических веществ, простотой использования и экологичностью. Сегодня методы изготовления мембран хорошо отработаны. [2]

Широкое применение в производстве коммерческих мембран находят полимерные материалы. Для применения в мембранах полимеры должны обладать высокой плёнообразующей способностью, достаточной механической, химической и термической стабильностью, а также хорошим балансом проницаемости и селективности. [3] В последнее время в качестве материалов для производства мембран нашли применение фторполимеры, которые обладают обозначенными выше свойствами. Поливинилиденфторид (ПВДФ) рассматривается как один из наиболее перспективных и экологически чистых материалов.

При получении мембран из растворов полимеров широко используют такие растворители, как N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид и N-метилпирролидон, относимые к токсичным веществам. В настоящее время для их использования в промышленности требуется специальное разрешение. Как следствие, особый интерес представляет разработка технологии получения мембран с использованием «зеленых» растворителей. Именно такой подход используется в данной работе для получения ПВДФ-мембран.

Главный недостаток ПВДФ-мембран, полученных любым способом, состоит в низком уровне смачиваемости поверхности водными растворами. Преодолеть данные ограничения можно, повысив гидрофильность поверхности. Это можно сделать либо прививкой на поверхность мембраны функциональных групп, либо путем нанесения специального покрытия.

Основной проблемой таких покрытий является нестабильность слоя во времени: в частности, он может быть удален (смыт) в процессе эксплуатации и/или очистки мембраны из-за относительно слабого взаимодействия между мембраной ПВДФ и самим слоем покрытия. Прививка на поверхность мембраны функциональных групп считается более перспективным методом придания ей специфических свойств.

Цель данной работы – модификация ПВДФ-мембран, полученных по «зеленой» технологии, с целью повышения гидрофильности ее поверхности. В качестве компонентов для получения мембраны были использованы:

- ПВДФ, производимый ООО «ГалоПолимер» (г. Кирово-Чепецк);
- диметилсульфооксид (ДМСО);

Для обработки поверхности мембран с целью увеличения смачиваемости использовался раствор окислителя, состоящий из концентрированной серной кислоты и медицинской перекиси водорода.

Мембраны получали из 25% раствора ПВДФ в ДМСО (является соединением IV класса опасности) методом «замораживания». [4] Суть данного метода заключается в приготовлении раствора полимера в растворителе. Впоследствии из раствора получают пленку, которая помещается в холодильную установку. В процессе замораживания растворителя формируется пористая структура. По истечении заданного времени мембрана извлекается из холодильной установки, погружается в воду, где происходит удаление растворителя. Сформировавшаяся при этом пористая структура сохраняется.

Для обработки поверхности мембран с целью придания поверхности гидрофильных свойств был использован раствор окислителя. Предварительно мембрана обрабатывалась этиловым спиртом для улучшения смачиваемости, после чего её погружали в свежеприготовленный раствор при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 1 минуты. Обработанная мембрана хранилась в ёмкости с дистиллированной водой.

Эффективность обработки оценивали по изменению поверхностного натяжения мембраны $\sigma_{\text{ТВ}}$, его полярной $\sigma_{\text{ТВ}}^{\text{P}}$ и дисперсионной составляющей $\sigma_{\text{ТВ}}^{\text{D}}$ по уравнению Оуэнса-Вендта-Рабел-Кэлби (ОВРК), согласно методике, описанной в изученном источнике [5]:

$$\frac{\sigma_{\text{ж}} \cdot (\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_{\text{ж}}^{\text{D}}}} = \frac{\sqrt{\sigma_{\text{ж}}^{\text{P}}}}{\sqrt{\sigma_{\text{ж}}^{\text{D}}}} \cdot \sqrt{\sigma_{\text{ТВ}}^{\text{P}}} + \sqrt{\sigma_{\text{ТВ}}^{\text{D}}},$$

где $\sigma_{\text{ж}}$, $\sigma_{\text{ж}}^{\text{P}}$ и $\sigma_{\text{ж}}^{\text{D}}$ — поверхностное натяжение жидкости, её полярная и дисперсионная составляющие соответственно.

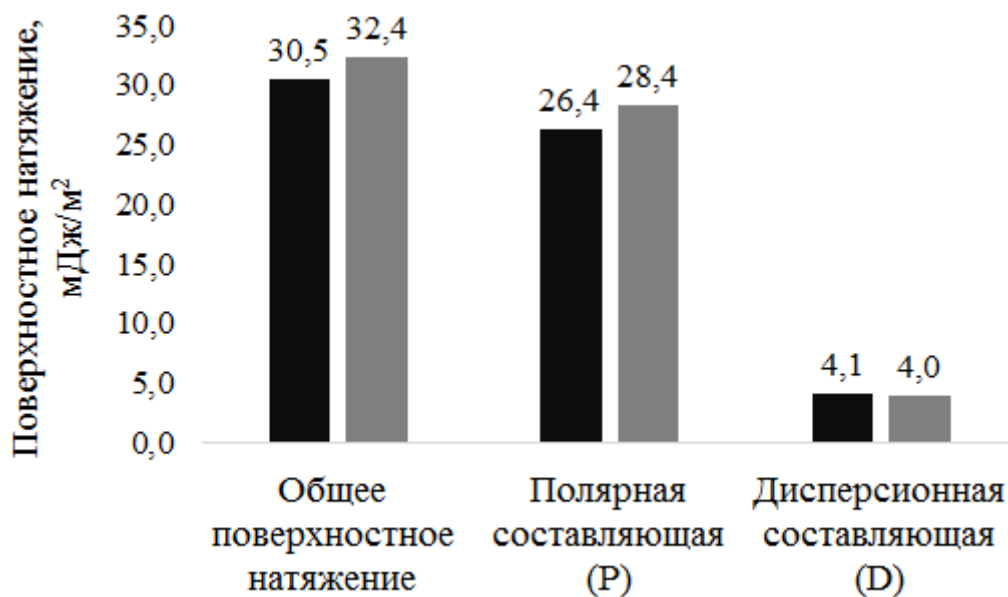


Рисунок 1. Оценка поверхностного натяжения мембран:
 ■ – не обработанная мембрана, ■ – обработанная мембрана

Исследуемыми жидкостями являлись дистиллированная вода, глицерин, этиленгликоль и диметилсульфоксид.

На графике (см. рис. 1) видно, что после обработки мембраны раствором окислителя поверхностное натяжение увеличивается. При этом основной вклад вносит полярная составляющая, определяемая количеством и характером полярных (гидроксильных) групп на поверхности материала.

Таким образом, модификация раствором окислителя ПВДФ-мембран, полученных по «зеленой» технологии, является легко осуществимым и эффективным методом регулирования гидрофильности.

Список литературы:

1. Shannon MA, Bohn PW, Elimelech M, Georgiadis JG, Marinas BJ, Mayes AM. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* 2008;452:301–10.
2. Logan BE, Elimelech M. Membrane-based processes for sustainable power generation using water. *Nature* 2012; 488:313–9.
3. Zhaoliang Cui, Enrico Drioli and Young Moo Lee, 2014. Recent progress in fluoropolymers for membranes. *Progress in Polymer Science*, 39: 164– 198.
4. Широкова Е.С., Созинов П.А., Черепанова В.А., Елькин О.В., Фомин С.В., Козулин Д.А., Бушуев А.Н., Толстобров И.В., Краева И.С. «Зелёный» метод получения мембран для микрофльтрации на основе поливинилиденфторида // Теоретическая и прикладная экология // теоретическая и прикладная экология. 2021. №. 4. – С. 64-70.

5. Миронюк А.В., Придатко А.В., Сиволапов П.В., Свидерский В.А. Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей // Технологии органических и неорганических веществ, Восточно-Европейский журнал передовых технологий ISSN 1729-3774 1/6 (67). – 2014. С. 23-26.