

МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ВИСОКОГІДРОФОБНИХ ТА СУПЕРГІДРОФОБНИХ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН ДЛЯ ПРОЦЕСУ МЕМБРАННОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ

Розглянуто основні та перспективні методи синтезу високогідрофобних та супергідрофобних полімерів та мембран на їх основі, здійснено узагальнений аналіз та порівняння існуючих на сьогодні мембран для мембранної дистиляції щодо їхніх перспектив та недоліків. Проаналізовано методи формування та модифікування полімерних мембран з метою надання цим мембранам гідрофобних та супергідрофобних властивостей, переваги та недоліки цих методів модифікування.

Ключові слова: високогідрофобні / супергідрофобні полімери, полімерні мембрани для мембранної дистиляції, об'ємна та поверхнева модифікація, нанокompозитні мембрани.

Вступ

Очищення та опріснення води на сьогодні є однією з найбільш нагальних проблем людства. Запаси прісної води для безпечного використання людиною постійно скорочуються, а натомість кількість забруднених вод, що потребують очищення, зростає. У зв'язку з цим є надзвичайно важливим пошук ефективного вирішення цієї проблеми, а саме розробка найбільш ефективного і разом з тим недорогого, з економічної точки зору, методу. Метод мембранної дистиляції повною мірою відповідає зазначеним вимогам, окрім того, має низку переваг у порівнянні з іншими методами очищення води. Так, він характеризується надзвичайно високим ступенем очищення води (99,9 %), відсутністю високих надлишкових тисків у порівнянні з баромембранними методами, можливістю застосування практично без використання електроенергії (такі установки здатні працювати на узбережжях та в пустелях, де немає централізованого електропостачання), відсутністю жорстких вимог до очищуваної води (за винятком ПАР та органічних речовин, що здатні гідрофілізувати поверхню мембрани та призводити до деструкції полімерного матеріалу мембрани), здатністю установки мембранної дистиляції працювати з розчинами, концентрація розчинених речовин яких близька до межі розчинення, відносно простою конструкцією апарата мембранної дистиляції, а також простотою обслуговування [1–5].

Проте ефективність цього методу безпосередньо залежить від принципово важливого фактора – гідрофобності мембрани. Так, під час процесу мембранної дистиляції пермеат (дистилят)

переноситься у вигляді пари з гарячої сторони мембрани крізь її пори та конденсується з приймальної, холодної сторони мембрани. При цьому в порах мембрани міститься пароповітряна суміш, перенесення якої і здійснюється в цьому напрямку. До того ж поверхня мембрани та її пори не повинні змочуватися водним розчином. В іншому випадку при змочуванні поверхні мембрани, за рахунок дії капілярних сил, пори мембрани будуть заповнюватися водою, і в результаті відбувається переродження мембранної дистиляції в мікрофільтрацію. Тому основною вимогою до мембран у процесі мембранної дистиляції є висока гідрофобність мембрани, зокрема й поверхні її пор.

Важливим показником гідрофобності полімерного матеріалу є контактний кут змочування мембрани водою. Продуктивність процесу мембранної дистиляції безпосередньо залежить від цього показника. Саме тому наукові пошуки дослідників, котрі займаються цією проблемою, спрямовані на отримання високогідрофобних (кут змочування від 120°) та супергідрофобних (кут змочування від 150°) мембран.

У цій статті розглянуто основні та перспективні методи синтезу високо- та супергідрофобних полімерів та мембран на їх основі, здійснено узагальнений аналіз та порівняння існуючих на сьогодні мембран для мембранної дистиляції щодо їхніх перспектив та недоліків.

Вимоги до мембран для мембранної дистиляції

Як було зазначено вище, для мембранної дистиляції основною принциповою вимогою

є висока гідрофобність мембрани, зокрема й поверхні її пор. Окрім того, матеріали, які використовують для отримання мембран для мембранної дистиляції, повинні мати досить високу хімічну, термо- і теплостійкість в агресивних водних середовищах. Мембрани, що використовують у мембранній дистиляції, повинні мати також низьку теплопровідність, вузький розподіл пор за розмірами і досить високу загальну пористість, що сягає 30–80 %. Важливим чинником, що визначає продуктивність мембрани щодо пермеату, є середній діаметр пор, який вважають оптимальним у межах 0,2–0,6 мкм. Товщина мембрани має бути мінімальною, щоб забезпечити високу продуктивність процесу мембранної дистиляції, однак при цьому має бути мінімізований і теплообмін. Зазвичай товщина мембран для мембранної дистиляції становить 100–300 мкм [6–9].

Методи отримання гідрофобних мембран

На сьогодні для отримання мембран для мембранної дистиляції застосовують певне коло гідрофобних полімерів. Передовсім сюди слід віднести полівініліденфлуорид (ПВДФ), політетрафлуоретилен (ПТФЕ) та їхні кополімери, поліпропілен (ПП) та інші.

Об'ємне та поверхневе модифікування

Методи об'ємного та поверхневого модифікування є основними в процесі отримання функціоналізованих, у тому числі й гідрофобних, мембранних матеріалів.

Розрізняють декілька видів об'ємного та поверхневого модифікування. Перший варіант проведення модифікування полягає в закріпленні модифікаторів у структурі самого полімеру або ж на поверхні готової мембрани. За допомогою цієї методики можна досягнути кута змочування $\sim 120\text{--}130^\circ$ проти $\sim 105^\circ$ немодифікованої мембрани.

Нині для отримання гідрофобних мембран застосовують певне коло модифікаторів, переважно

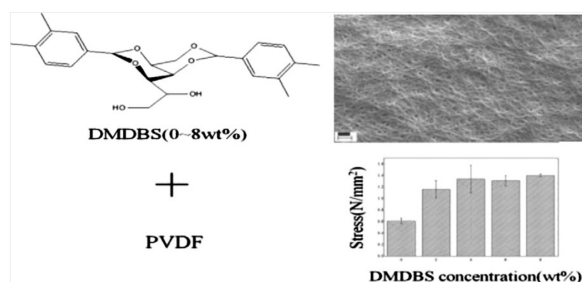


Рис. 1. Структурна формула дибензеліден сорбідолу (DMDBS); діаграма залежності витримки навантаження мембрани від вмісту DMDBS-модифікатора

флуор- та силіційвмісних речовин. У роботі [10] для модифікування мембран було використано новий модифікатор для підвищення гідрофобних властивостей полімеру – дибензеліден сорбідол (DMDBS); також наведено діаграму залежності витримки навантаження мембрани від вмісту цього модифікатора (рис. 1).

Іншим варіантом проведення об'ємного та поверхневого модифікування є спосіб, за якого матеріали залишаються тими самими – чистий ПВДФ / ПТФЕ або інший полімер, але зазнає змін сама методика синтезу мембрани. Так, в одному з досліджень, де використовувався цей метод [11], шляхом різкого охолодження з 300°C до -10°C вдалося створити мікроагрегати на поверхні мембрани, які сформували шар мікронаноструктур. Такі температурні перепади призводять до різкого підвищення гідрофобності мембрани: із гідрофобного до супергідрофобного (омінаючи високогідрофобний) – від $\sim 105^\circ$ до $\sim 155^\circ$. Великою перевагою цього методу є те, що використовується лише один матеріал – ПВДФ / ПТФЕ (за бажанням), без жодних модифікаторів чи інших речовин, оскільки відбувається лише зміна методики синтезу.

Електропрядіння (Electrospinning)

Новим, але достатньо ефективним методом формування мембран є електропрядіння. Це процес формування волокон діаметром $\sim 100\text{--}1000$ нм з полімерних розчинів. Цей метод застосовується для об'ємного модифікування. До конструкції звичайної установки для «прядіння» входить насос (рис. 2), який забезпечує рівномірне подання рідини до голки, що проводить струм, збираюча пластина та високовольтне джерело, що створює поле в проміжку між кінчиком голки та пластиною. Розчин, що контактує з металевою голкою, заряджається, а введені в нього заряди прискорюються електричним полем і залучають до руху навколишню речовину, внаслідок чого рідина рівномірно прискорюється і витягується

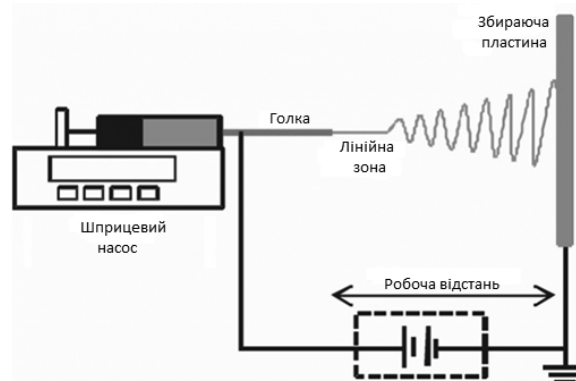


Рис. 2. Принципова схема методу електропрядіння для отримання полімерних мембран

в тонкий струмінь. У міжелектродному проміжку розчинник частково випаровується, і струмінь перетворюється на волокно, яке осідає на пластині і створює пористий шар [12].

Метод є доволі простим та ефективним. Він дає змогу досягнути супергідрофобного стану полімеру мембрани. Нині розроблено нову методику "nanofiber web on membrane", яка теж використовує метод електропрядіння [9]. На поверхні мембрани створюється щось подібне до «павутинки» нановолокон (звідси й назва методу), що надає мембрані супергідрофобних властивостей.

Метод інверсії фаз та його комбінації з іншими методами для досягнення високогідрофобності мембран

Цей метод є одним з найбільш застосовуваних для отримання полімерних мембран. Він полягає в переході полімеру з розчину у твердий стан. Залежно від того, під дією якого агента проходить коагуляція полімеру, розрізняють мокре та сухе формування, а також комбінацію цих двох методів.

Метод інверсії фаз є універсальним, оскільки його можна комбінувати з іншими методами для досягнення кращого результату в отриманні високо- та супергідрофобних мембран. Окрім того, за його допомогою можна отримувати мембрани з використанням об'ємного модифікування, а також надавати гідрофобності мембрані поверхневою функціоналізацією.

Так, нині використовується метод нанесення або напилення на поверхню мембрани силіцій-вмісних сполук, що є прикладом комбінації методу інверсії фаз з наступним методом гідрофобізації мембрани. Отримуються супергідрофобні наноструктуровані мембрани за допомогою розпилення суміші полідиметилсилоксану (ПДМС) та гідрофобних частинок SiO_2 на полівініліденфлуоридну (ПВДФ) мембрану. Змінюючи вміст наночастинок SiO_2 в дисперсії, можна досягти контактного кута в мембрані від 107° до 156° [13]. Іншим прикладом комбінації та універсальності методу інверсії фаз є перспективний метод введення гідрофобних наночастинок карбонату кальцію в полімерну мембрану на старті її формування з розчину полімеру. Так, додавання гідрофобних наночастинок карбонату кальцію при формуванні мембрани впливає не лише на гідрофобність поверхні отриманої мембрани, а й на морфологію її поверхні, пористість, розмір пор, розподіл пор за розміром, теплопровідність та проникність. Так, наприклад, це приводить до звуження розподілу пор за розміром та їхньою довжиною

(протяжністю). Окрім того, наночастилки карбонату кальцію також збільшують крайовий кут змочування, збільшуючи ступінь кристалічності полімеру готових мембран. Кут змочування таких мембран за цим методом становить понад 120° [14; 15].

Надзвичайно перспективним є метод формування ПВДФ мембран з наночастинками TiO_2 . Так, синтез мембрани з наночастинками оксиду титану золь-гель методом включає гідроліз алкоксиду, пептизацію водного оксиду титану до отримання золю, регулювання в'язкості золю шляхом введення сполучної речовини та фільтрацію в'язкого золю через мікропористий твердий носій, гелеутворення та спікання за відповідної температури. Також передбачено напилення цього оксиду на поверхню мембрани [16].

Принципові складнощі в отриманні таких мембран (оксиду на полімерних поверхнях) полягають, по-перше, в обмеженій термічній стійкості органічних полімерів ($<200^\circ\text{C}$), що не достатньо для утворення кристалічної структури оксиду та підвищення адгезії, а по-друге, в схильності самої органічної підкладки до окислювальної фотодеструкції.

Згідно з описаною вище проблематикою, основною метою цього методу є: 1) отримання прозорих плівок кристалічного діоксиду титану низькотемпературними методами (до 200°C), завтовшки не менше 1 мкм, на субстраті органічних полімерів, що мають фотокаталітичну активність та, окрім того, здатні інактивувати хвороботворні бактерії *E.coli*; 2) дослідження фазового складу та морфології TiO_2 -мембран; 3) вивчення функціональних властивостей отриманих мембран.

У статті [16] було показано залежність зміни структури мембрани від вмісту оксиду титану (рис. 3). Так, коли вміст діоксиду титану був меншим за 0,45 %, розмір сферичних кристалів зменшився і став більш однорідним. Коли ж вміст діоксиду титану перевищував 0,45 %, розмір сферичних кристалів зростав і ставав неоднорідним. Отже, додавання наночастинок діоксиду титану не лише змінює такий параметр, як температура кристалізації полімеру мембрани, але й безпосередньо впливає на гідрофобність мембрани.

На сьогодні отримують супергідрофобні мембрани з додаванням й інших оксидів, наприклад, ZnO . Ця методика передбачає досягнення стану високогідрофобної мембрани за допомогою додавання наночастинок оксиду цинку, використовуючи об'ємне

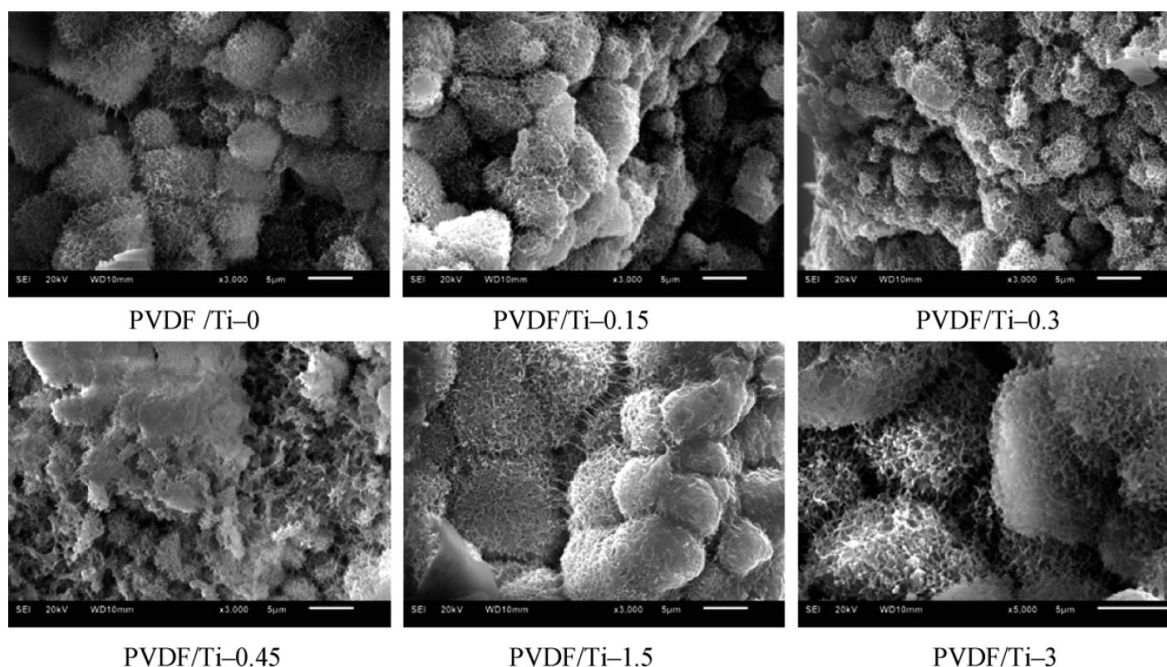


Рис. 3. Зображення, отримані за допомогою електронного сканувального мікроскопа, на яких показано зміну структури мембрани від вмісту оксиду титану

модифікування. У результаті отримана мембрана має крайовий кут змочування 160° та кут зісковзування $2,5^\circ$ [16].

Випаровувально-індуковане фазове розділення

Цей метод об'ємної гідрофобізації мембран. На першому етапі достатньо в'язкий розчин полімеру отримують у розчиннику (у дво- або трикомпонентній суміші розчинників) та нерозчиннику. Після цього готовий полімерний розчин виливають на плоску пористу підкладку (супорт) [17]. Коли леткий розчинник випаровується з вилитого полімерного розчину, формується тонка полімерна плівка на поверхні підкладки. Морфологію розчину полімерних плівок можна регулювати за допомогою розчинників з різними точками кипіння. Дослідниками [18] було розроблено полімерні мікропористі (полівініліденфлуоридні, полівінілхлоридні, полісульфонові, полівінілацетатні) мембрани за допомогою різних органічних розчинників та досліджено вплив різних розчинників на морфологію поверхні, розміру та форм пор.

Як і метод інверсії фаз, цей метод можна використовувати в комбінації з іншими для досягнення гідрофобності мембран. Так, змінюючи вміст розчинника під час приготування мембрани методом випаровувально-індукованого фазового розділення, дослідники [19] встановили оптимальний розмір для подальшої гідрофобізації мембранної поверхні: вміст розчинника має бути 15–25 % (рис. 4, *b–c*).

Метод поверхневої або міжфазної поліконденсації та його поєднання з різними гідрофобізаторами

Міжфазна поліконденсація є одним з найбільш важливих та поширених методів отримання мембран після методу інверсії фаз [20; 21]. Процес отримання полімерних плівок відбувається на межі розділення двох рідин, що не змішуються, інколи – рідини й газу або твердої речовини та рідини. Однією з фаз найчастіше буває водний розчин одного мономера, а другою – розчин іншого мономера в органічному розчиннику.

Метод має певні особливості, пов'язані зі специфічною функцією межі поділу фаз, наприклад, можливість досягнення високих молекулярних мас полімерів за умови стехіометричного відхилення від співвідношення реагуючих речовин. Міжфазна поліконденсація – це нерівноважний процес; швидкість її визначається дифузійними чинниками. Тому для збільшення поверхні (межі) поділу фаз міжфазну поліконденсацію проводять при високих швидкостях перемішування в присутності емульгаторів (ПАР, частіше – лужних солей сульфокислот). У міжфазній поліконденсації використовують реакційноздатні мономери (дихлорангідриди кислот замість самих кислот або їхніх ефірів, діізоціанати та ін.), проводять її за короткий час, зазвичай за кімнатної температури.

Міжфазну поліконденсацію можна використовувати як для об'ємного, так і для поверхневого модифікування. У першому випадку

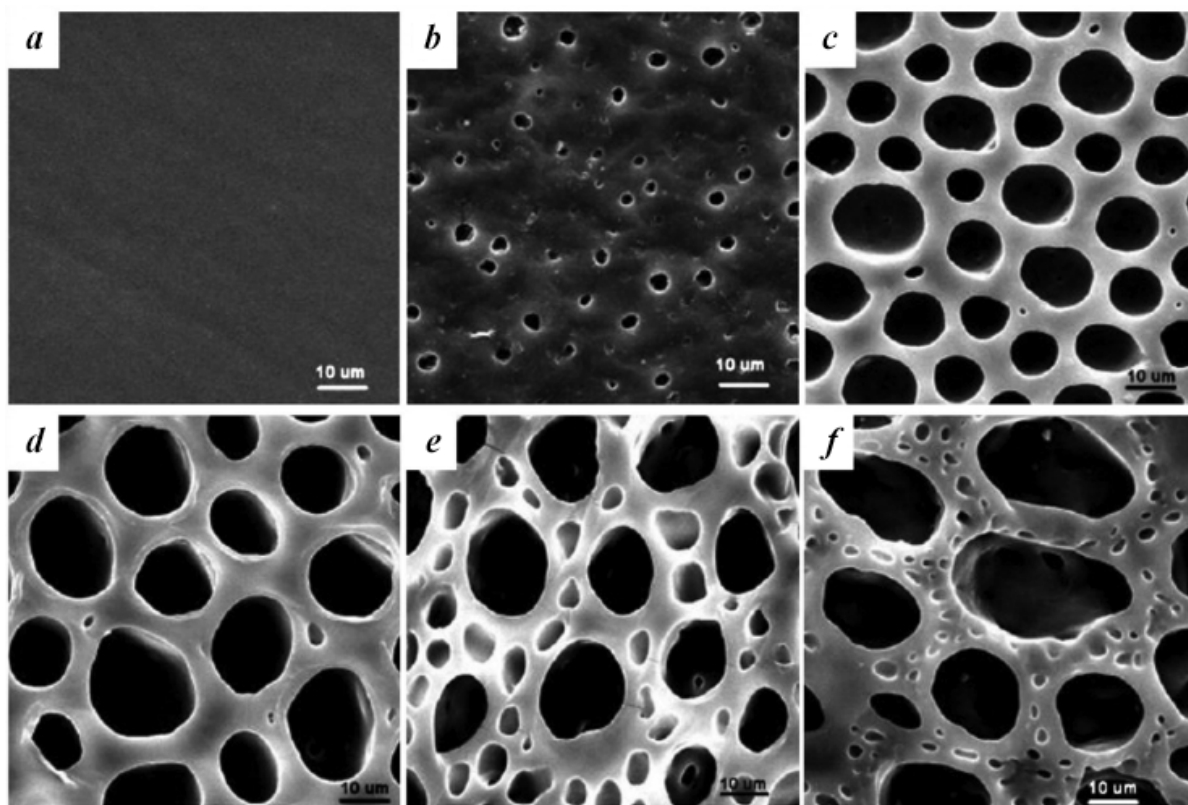


Рис. 4. Морфологія мембранної поверхні, отриманої за допомогою сканувальної електронної мікроскопії. Мембрана приготована з різним вмістом розчинника: (a) 10, (b) 15, (c) 20, (d) 25, (e) 30 та (f) 40 %

функціональні групи вводяться в мономер, який підходить до поділу двох фаз і з якого бажають отримати полімерну плівку. В іншому випадку модифікації піддається отримана полімерна плівка за допомогою гідрофобізаторів.

Так, нещодавно із застосуванням методу міжфазної поліконденсації було розроблено новий унікальний метод отримання гідрофобних мембран [22]. За цим методом підбирають мономер, які містять гідрофільні групи (переважно флуор-і силіційвмісні) та утворюють гідрофобну плівку на межі поділу фаз. Окрім того, можна проводити й модифікацію поверхні вже готової плівки. Так, було проведено хімічну модифікацію поверхневих груп мембрани із включенням гідрофобних груп (у тому числі F та Si). Ще одним можливим способом зробити мембранну поверхню гідрофобною є «закриття» гідрофобними мономерами ацетилхлоридних груп. Дослідники [23] розробили новий підхід у цьому методі: було введено додаткову стадію в реакції міжфазної поліконденсації. На цій стадії відбувається взаємодія вільних ацетилхлоридних груп з поліфункціональними амінами (наприклад, м-фенілендіамін (MPD)), у результаті чого більшість аміногруп «закривається», а гідрофобні властивості мембрани збільшуються.

Розглядаючи та аналізуючи цей метод, можна впевнено стверджувати, що міжфазна поліконденсація має низку переваг перед іншими способами поліконденсації. Так, одна з них полягає в тому, що чистота реагентів, яка має істотне значення у високотемпературних процесах, тут не є важливою, оскільки за низьких температур міжфазної поліконденсації швидкість перебігу побічних реакцій за рахунок домішок є невеликою. Окрім того, як уже було зазначено вище, при використанні методу міжфазної поліконденсації не так важливо дотримуватися еквімолярного співвідношення початкових речовин у кожній з фаз. Стехіометричне співвідношення реагуючих речовин автоматично підтримується на межі поділу двох фаз, де відбувається процес поліконденсації. Також завдяки дифузії постійно забезпечується підведення обох реагентів до межі поділу фаз. Окрім того, високомолекулярний полімер утворюється на межі поділу фаз незалежно від загального ступеня завершеності реакції, розрахованої на сумарну кількість обох реагентів. А поєднуючи цей метод з новими методами та розробками, можна досягти значних результатів, зокрема промислово та економічно прийнятних методів синтезу та отримання високогідрофобних мембран.

Метод витягування (розтягування)

Цей метод дає змогу отримувати мікропористі мембрани, виготовлені методом екструзії з подальшим їх розтягненням. Метод витягування застосовується виключно як метод об'ємної модифікації. Його перевага полягає в тому, що немає потреби використовувати розчинник.

на морфологію мембран. Змішування полівініліденфлуориду різних індексів текучості збільшує проникність мембрани. А застосування двохосьового розтягування, на відміну від одноосьового, дає змогу досягти кращих результатів у подальшій обробці гідрофобними агентами та гідрофобізаторами (рис. 5).



Рис. 5. Одноосьове та двохосьове витягування полівініліденфлуоридної мембрани методом розтягування

За методом витягування (розтягування) полімер нагрівається вище від точки плавлення та екструджується в тонкі листові форми з наступним їх розтягненням до утворення пор [24–26]. Цей метод застосовується для висококристалічних полімерів, де кристалічні зони полімеру надають міцність мембрані, а аморфні зони формують пористі структури мембрани. Зазвичай розтягування відбувається у два етапи: перший – холодне розтягування, другий – гаряче розтягування. Холодне розтягування використовується для утворення мікропор у полімерній плівці, наступне гаряче розтягування – для збільшення та контролю кінцевої структури пор мембран. У цьому процесі на кінцеву пористу структуру та властивості мембрани впливають фізичні властивості матеріалів (наприклад, кристалічність, температура плавлення, міцність на розрив та інші), а також параметри застосовуваної обробки [24]. Так, було досліджено [27–29] різноманітні фактори, що впливають на морфологію та проникність мембран на прикладі поліпропілену (ПП). У результаті було встановлено, що молекулярна маса є ключовим параметром для регулювання структури мембран при холодному та гарячому розтягуванні, а також те, що додавання розгалужених ланцюгів ПП збільшує пористість мембран. Для подальшої гідрофобізації було приготовано пористі мембрани з використанням полівініліденфлуориду з різним індексом текучості та досліджено його вплив

Модифікація в плазмі

Метод модифікації в плазмі передбачає полімеризацію мономерів на поверхні мембрани. Плазмова полімеризація – це процес, за якого органічні мономери розщеплюються та розкладаються на різні активні частинки при ініціюванні в плазмі (рис. 6). Після цього активні частинки рекомбінують з утворенням полімеру на поверхні мембрани. Під час плазмової полімеризації всі леткі органічні молекули, навіть ті, що не містять функціональних груп, можуть реагувати з утворенням полімеру.

Метод модифікації в плазмі використовується як метод поверхневої модифікації.

Авторами [30] було встановлено, що обробка ПВДФ мембран плазмою з енергією 300–800 еВ в атмосфері аргону призводить до гідрофобізації їхньої поверхні: крайовий кут змочування в результаті обробки збільшується від $\sim 25^\circ$ до $\sim 134^\circ$ і надалі з часом не змінюється. Проведені дослідження ІЧ-спектрів гідрофобізованих треківих мембран показали збільшення інтенсивності смуг поглинання груп з кратними зв'язками. Це може бути пояснено тим, що обробка мембран з використанням енергій такого діапазону призводить до деструкції поверхневого шару полімеру і супроводжується утворенням додаткових гідрофобних груп. Обробка ПВДФ плазмою в атмосфері аргону в цьому діапазоні енергій упродовж часу до 20 хвилин не супроводжується збільшенням діаметрів пор.

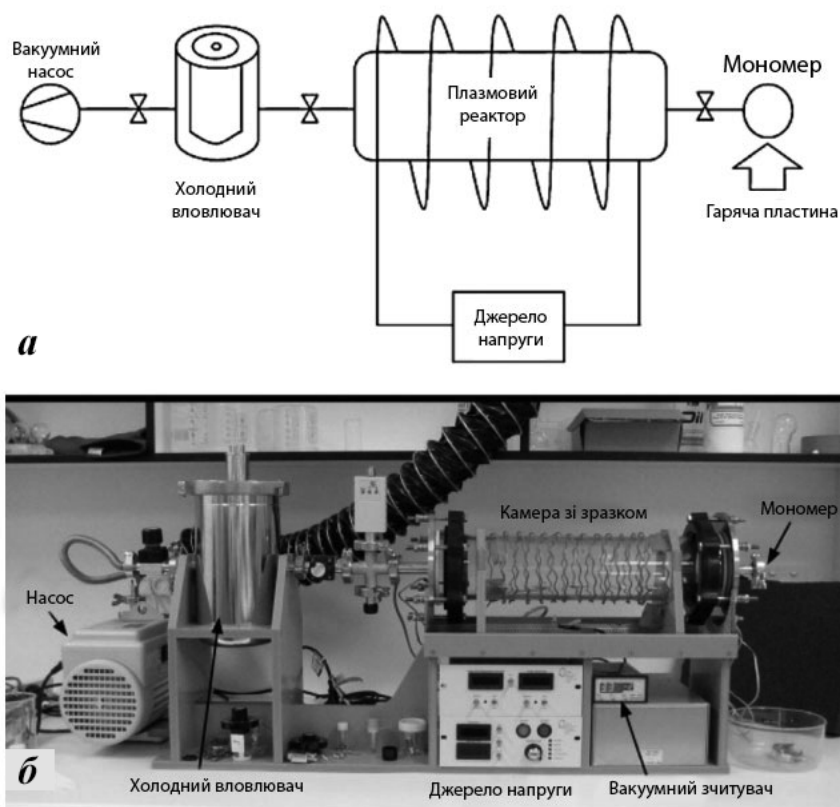


Рис. 6. Схематичне зображення установки для проведення модифікації полімерної поверхні в плазмі (а) та фотографія плазмового реактора (б)

Іншими дослідниками [31] було проведено гідрофобізацію поверхні ПВДФ мембрани за допомогою обробки її плазмою в атмосфері CF_4 . Механізм та процес ініціації плазми в атмосфері тетрафлуоридвуглецю подано на рис. 7. У результаті було отримано супергідрофобну мембрану (контактний кут змочування становить $162,41^\circ$), а також продуктивність такої мембрани за водою на 30 % вища в порівнянні з немодифікованою ПВДФ мембраною.

Дослідниками було встановлено залежність величини контактного кута змочування ПВДФ

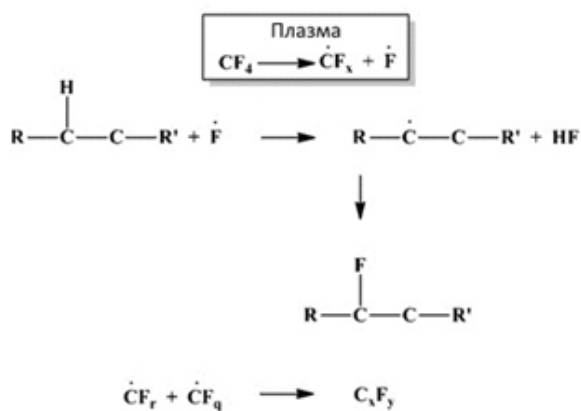


Рис. 7. Механізм та процес ініціації плазми в атмосфері CF_4

мембрани від тривалості обробки поверхні цієї мембрани в плазмі (рис. 7). Поверхню мембрани з більш щільним шаром (менший розмір пор та більший кут змочування) було позначено як верхню сторону мембрани, а поверхню з менш щільною структурою – як нижню сторону. Контактний кут змочування чистого, немодифікованого ПВДФ становив $130,2 \pm 1,1^\circ$ та $121,6 \pm 0,4^\circ$ на верхній та нижній сторонах мембрани

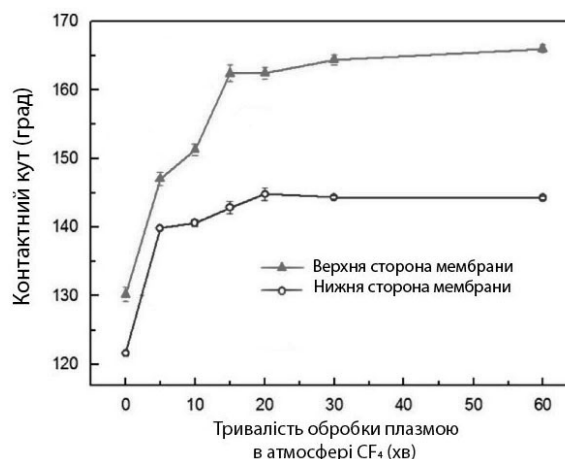


Рис. 8. Залежність величини контактного кута змочування верхньої та нижньої сторін ПВДФ мембрани від тривалості обробки поверхні мембрани плазмою в атмосфері CF_4

відповідно. Контактний кут змочування верхньої сторони мембрани після обробки плазмою в атмосфері CF_4 5 хв, 10 хв та 15 хв становив $147,0 \pm 0,9^\circ$, $151,3 \pm 0,8^\circ$ та $162,4 \pm 2,1^\circ$ відповідно. Після цього контактний кут змочування залишався майже незмінним. Така сама тенденція збільшення кута змочування спостерігається і для нижньої сторони мембрани (рис. 8).

Висновки

На сьогодні існує велика кількість різноманітних методів модифікації полімерних

матеріалів мембран для збільшення їхньої гідрофобності та крайового кута змочування. Кожен з методів має свої переваги та недоліки, тому всі вони тою чи іншою мірою застосовуються для отримання модифікованих мембран, проте кожен з них використовується з конкретною метою.

Найбільш перспективними з точки зору вимог для мембран, що висуває метод мембранної дистляції, та результатів модифікування є методи модифікації за допомогою наночастинок карбонату кальцію, а також метод поверхневої модифікації за допомогою плазмової обробки.

Список літератури

1. Ashiq Moinul Islam. Membrane distillation process for pure water and removal of arsenic, applied measurement techniques : M. Sc. thesis for the Int. Master's Program in Appl. Env. Measurement Techniques, Chalmers University of Technology / Ashiq Moinul Islam. – Gothenburg, Sweden. – 2005. – 30 p.
2. Tomaszewska M. Membrane distillation – examples of applications in technology and environmental protection / M. Tomaszewska // Polish Journal of Environmental Studies. – 2000. – Vol. 9, № 1. – P. 27–36.
3. Sirkar K. K. Novel membrane and device for direct contact membrane distillation based desalination process : Program Report No. 87 / K. K. Sirkar, Yingjie Qin ; New Jersey Institute of Technology. – Newark, NJ, 2001. – 64 p.
4. Xu Y. Pilot test of vacuum membrane distillation for seawater desalination on a ship / Ying Xu, Bao-ku Zhu, You-yi Xu // Desalination. – 2006. – Vol. 189, № 1–3. – P. 165–169.
5. Cipollina A. Seawater desalination: conventional and renewable energy processes / Andrea Cipollina, Giorgio Micale, Lucio Rizzuti. – Berlin : Springer. – 2009. – 306 p.
6. Xu Y. Testing of contact membrane distillation for seawater desalination / Ying Xu, Bao-ku Zhu, You-yi Xu // Desalination. – 2006. – Vol. 186. – P. 181–183.
7. Membrane sand modules for transmembrane distillation / K. Schneider, W. Holz, R. Wollbeck, G. Ripper // J. Membrane Sci. – 2008. – Vol. 39. – P. 25.
8. Khayet M. Theoretical and experimental studies on desalination using the sweeping gas membrane distillation method / M. Khayet, M. Godino, J. Mengual // Desalination. – 2003. – Vol. 157. – P. 297–305.
9. Khayet M. Membrane distillation : principles and applications / Mohamed Khayet, Takeshi Matsuura. – Amsterdam ; Boston : Elsevier, 2011. – 477 p.
10. Lai W.-C. Preparation and characterization of novel poly(vinylidene fluoride) membranes using self-assembled dibenzylidene sorbitol for membrane distillation / Wei-Chi Lai, Li-Ting Cheng // Desalination. – 2014. – Vol. 332, № 1. – P. 7–17.
11. Design of super-hydrophobic microporous polytetrafluoroethylene membranes / Qing-Lin Huang, Chang-fa Xiao, Xian-she Feng, Xiao-Yu Hu // New J. Chem. – 2013. – Vol. 37. – P. 373–379.
12. Ahmed F. A. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications / Farah Ejaz Ahmed, Boor Singh Lalia, Raed Hashaikh // Materials Science and Engineering Program / Masdar Institute of Science and Technology. – 2014. – P. 1–3.
13. Fabrication and characterization of superhydrophobic poly(vinylidene fluoride) membrane for direct contact membrane distillation / Jing Zhang, Zhenyu Song, Baoan Li [et al.] // Desalination. – 2013. – Vol. 324. – P. 1–9.
14. Effects of calcium carbonate nano-particles on the properties of PVDF / nonwoven fabric flat-sheet composite membranes for direct contact membrane distillation / Deyin Hou, Guohua Dai, Hua Fan [et al.] // J. Polymer Sci. – 2014. – Vol. 3. – P. 47.
15. Liao Y. Engineering superhydrophobic surface on poly(vinylidene fluoride) nanofiber membranes for direct contact membrane distillation / Yuan Liao, Rong Wang, Anthony G. Fane // Journal of Membrane Science. – 2013. – Vol. 440. – P. 77–87.
16. Mohamed A. M. A. An optimization of superhydrophobic poly(vinylidene fluoride)/zinc oxide materials using Taguchi method / Adel M. A. Mohamed, Reza Jafari, Masoud Farzaneh // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 288. – P. 229–237.
17. Silva R. F. Solution-cast Nafion ionomer membranes: preparation and characterization / R. F. Silva, M. De Francesco, A. Pozio // Electrochimica Acta. – 2004. – Vol. 49, № 19. – P. 3211–3219.
18. Dry-cast process for synthetic microporous membranes: physicochemical analyses through morphological studies / Quang Trong Nguyen, Ouafa Tahiri Alaoui, Hu Yang, Chamekh Mbareck // J. Membr. Sci. – 2010. – Vol. 358, № 1–2. – P. 13–25.
19. Kim J.-K. Preparation of a unique microporous structure via two step phase separation in the course of drying a ternary polymer solution / Jae-Kyung Kim, Kentaro Taki, Masahiro Ohshima // Langmuir. – 2007. – Vol. 23. – P. 12397–12405.
20. A new thin-film composite seawater reverse osmosis membrane / J. E. Cadotte, R. J. Petersen, R. E. Larson, E. E. Erickson // Desalination. – 1980. – Vol. 32. – P. 25–31.
21. Nanofiltration membranes broaden the use of membrane separation technology / J. Cadotte, R. Forester, M. Kim [et al.] // Desalination. – 1988. – Vol. 70. – P. 77–88.
22. Solomon M. F. Jimenez High flux hydrophobic membranes for organic solvent nanofiltration (OSN) – Interfacial polymerization, surface modification and solvent activation / Maria F. Jimenez Solomon, Yogesh Bhole, Andrew G. Livingston // Journal of Membrane Science. – 2013. – Vol. 434. – P. 193–203.
23. Synthesis and characterization of thin film composite reverse osmosis membranes via novel interfacial polymerization approach / Hao Zou, Yan Jin, Jun Yang [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2010. – Vol. 72, № 3. – P. 256–262.
24. Sadeghi F. Developing of microporous polypropylene by stretching / F. Sadeghi ; Ecole Polytechnique. – Montreal, 2007.
25. A novel polypropylene microporous film / Wei Zhu, Xian Zhang, Chuntian Zhao [et al.] // Polymers for Advanced Technologies. – 1996. – Vol. 7, № 9. – P. 743–748.
26. Trommer K. Nonrigid microporous PVC sheets: preparation and properties / Kristin Trommer, Bernd Morgenstern // J. Applied Polymer Science. – 2010. – Vol. 115, № 4. – P. 2119–2126.
27. Sadeghi F. Analysis of microporous membranes obtained from polypropylene films by stretching / F. Sadeghi, A. Ajji, P. Carreau // J. Membr. Sci. – 2007. – Vol. 292. – P. 62–71.

28. Sadeghi F. Microporous membranes obtained from polypropylene blend with superior permeability properties / F. Sadeghi, A. Ajji, P. Carreau // J. Polymer Sci. Part B : Polymer Phys. – 2008. – Vol. 46. – P. 148–157.
29. Effect of PVDF characteristics on extruded film morphology and porous membranes feasibility by stretching / F. Sadeghi, S. Tabatabaei, A. Ajji, P. Carreau // J. Polymer Sci. Part B : Polymer Phys. – 2009. – Vol. 47. – P. 29–39.
30. CF₄ plasma surface modification of asymmetric hydrophilic polyethersulfone membranes for direct contact membrane distillation / Xing Wei, Baolong Zhao, Xue-Mei Li [et al.] // J. Membr. Sci. – 2012. – Vol. 407. – P. 164–175.
31. CF₄ plasma-modified superhydrophobic PVDF membranes for direct contact membrane distillation / Chi Yang, Xue-Mei Li, Jack Gilron [et al.] // J. Membr. Sci. – 2014. – Vol. 456. – P. 155–161.

A. Parshyn, A. Burban, P. Vakuliuk

PREPARATION METHODS FOR FABRICATION HIGH HYDROFOBIC AND SUPERHYDROFOBIC POLYMER MEMBRANES FOR MEMBRANE DISTILLATION PROCESS

Basic and perspective methods of high hydrofobic and superhydrofobic polymer synthesis and membranes on it's base, that can be used for purification and concentration for membrane distillation process were considered. Summarized and comparative analysis of existent membrane for membrane distillation and it's challenges and advantages were done.

Keywords: high hydrofobic / superhydrofobic polymers, polymer membranes for membrane distillation, volume and surface modification, nanocomposite membranes.

Матеріал надійшов 10.04.2015