

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.94>**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОСАДИТЕЛЬНОЙ ВАННЫ НА МОРФОЛОГИЮ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИИ ФАЗ**

Научная статья

Лим Л.А.¹, Еремеева А.А.^{2,*}, Жильцова К.В.³, Козлов А.Г.⁴, Заболотная А.М.⁵¹ ORCID : 0000-0002-6254-6207;² ORCID : 0000-0003-3967-7804;³ ORCID : 0000-0001-5935-9892;⁴ ORCID : 0000-0001-8774-0631;⁵ ORCID : 0000-0001-6313-3757;^{1, 2, 3, 4, 5} Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (eremeeva.aa[at]dvfu.ru)

Аннотация

Методом инверсии фаз получены листовые пористые мембраны на основе раствора поливинилхлорида (ПВХ) с концентрацией 5 мас. %. В качестве растворителя использовался диметилформамид (ДМФА). Произведено сравнение образцов, полученных в осадительных ваннах с дистиллированной водой и раствором глицерина 40%. Структура мембран, изученная по СЭМ изображениям, демонстрирует зависимость от времени выдержки и состава атмосферы во время выдержки. Смачивание пористых материалов сильно зависит от характера поверхности, гидрофобные свойства данных образцов обусловлены большим количеством мелких поверхностных пор, что подтверждается максимальным значением гидростатического сопротивления мембран LEP (liquid entry pressure). Свойства скин-слоя, непосредственно контактирующего с водой, для всех образцов достаточно гомогенны, в то время как для скин-слоев, прилегающим к стеклянной подложке, наблюдаются значимые отличия для различных образцов и сложная иерархическая структура пор.

Ключевые слова: инверсия фаз, полимерная мембрана, поливинилхлорид, пористая структура.

EFFECT OF SEPARATING BATH COMPOSITION ON THE MORPHOLOGY OF POLYVINYL CHLORIDE MEMBRANES PREPARED BY PHASE INVERSION METHOD

Research article

Lim L.A.¹, Ereemeeva A.A.^{2,*}, Zhiltsova K.V.³, Kozlov A.G.⁴, Zabolotnaya A.M.⁵¹ ORCID : 0000-0002-6254-6207;² ORCID : 0000-0003-3967-7804;³ ORCID : 0000-0001-5935-9892;⁴ ORCID : 0000-0001-8774-0631;⁵ ORCID : 0000-0001-6313-3757;^{1, 2, 3, 4, 5} Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation

* Corresponding author (eremeeva.aa[at]dvfu.ru)

Abstract

Sheet porous membranes based on a polyvinyl chloride (PVC) solution with a concentration of 5 wt% were prepared by phase inversion method. Dimethylformamide (DMFA) was used as a solvent. The samples obtained in separating baths with distilled water and 40% glycerol solution were compared. The structure of the membranes, studied by SEM images, shows a dependence on the exposure time and the composition of the atmosphere during exposure. Wetting of porous materials strongly depends on the surface character, hydrophobic properties of these samples are due to the large number of small surface pores, which is confirmed by the maximum value of hydrostatic resistance of LEP (liquid entry pressure) membranes. The properties of the skin layer directly in contact with water are quite homogeneous for all samples, while for the skin layers adjacent to the glass substrate, significant differences are observed for different samples and a complex hierarchical pore structure is observed.

Keywords: phase inversion, polymer membrane, polyvinyl chloride, porous structure.

Введение

На пути к чистому «зеленому» будущему мембранные технологии приобретают особое значение как наименее энергозатратные, максимально эффективные и дешевые способы очистки газов и жидкостей, извлечения целевых компонентов или удаления вредных примесей [1]. Полимерные мембраны занимают важное место в ряду мембран других типов прежде всего в силу универсальности, экономичности и технологичности в использовании [2], [3]. Для изготовления полимерных мембран применяют различные полимеры [4]. Поливинилхлорид (ПВХ) – многотоннажный термопластичный полимер, обладающий хорошими прочностными свойствами и достаточной химической стойкостью, традиционный материал для выработки мембранных материалов [5].

Среди прочих методов образования и фиксации пористой структуры полимера простотой и технологичностью отличается метод инверсии фаз. Фазоинверсионные пористые пленки применяются в различных областях, например, используются в предварительной стадии очистки морской воды перед процессом обратного осмоса для отделения твердых частиц, таких как песок [6], для обессоливания [7], в процессах прямого осмоса [6], микро-, ультра- [7], [8] и

нано-фльтрации для очистки промышленной воды [9], промышленных стоков и объектов среды от биологического загрязнения [10], маслянистых и нефтесодержащих сточных вод [10], [11], [12], [13], сточных вод больниц [14], [15]. Помимо этого, такие мембраны могут быть применены для хроматографического разделения растительных пигментов [16] первапарации (мембранная дистилляция) [17], очистке газов [18], [19], [20] или в качестве катионообменной мембраны [21].

Перспективы использования ПВХ основаны на его низкой стоимости, многотоннажном объеме производства, химической устойчивости, механических свойствах, длительном сроке службы, возможности модификации структуры, а также возможности повторной переработки. Работы многих авторов [6], [22] посвящены модификации поверхности или введению различных добавок, направленных на гидрофилизацию мембраны, однако гидрофобность ПВХ может быть использована как преимущество в таких подходах, как, например, мембранная дистилляция [7].

Традиционная методика получения мембранных материалов на основе ПВХ методом инверсии фаз заключается в следующем: получение раствора полимера в подходящем растворителе или смеси, фазовая инверсия (раствор полимера на подложке помещается в осадительную ванну), далее может следовать стадия выдерживания полученной мембраны в глицерине или его водном растворе, затем промывание и высушивание. Многие детали процесса синтеза мембран оказывают влияние на их структуру, например выдерживание литьевого раствора на подложке перед погружением в осадительную ванну на воздухе [23], [24]. Однако наибольшего внимания заслуживает изучение влияния состава осадительной ванны на структуру получаемых мембран на основе ПВХ. Природа растворителя может быть различной (тетрагидрофуран [25]), диметилформамид [26], диметилацетамид [27], смеси растворителей [28], в качестве осадителя чаще всего используется дистиллированная вода. При контакте осадителя, с поверхностью отлитого на подложку раствора, в поперечном сечении возникает диффузионный фронт, за которым следует отверждение полимерного каркаса. В данном процессе конечный вид пор и каналов будет зависеть от скоростей диффузии растворителя и осадителя, которые определяются их совместимостью.

В литературе отмечается, что при высокой скорости диффузии растворителя в осадительную ванну происходит быстрая инверсия фаз, приводящая к формированию пальцевидной структуры с узкими параллельными порами по всему объему пленки [29], [30], [31].

Другим подходом в формировании мембран может быть внесение добавок-нерастворителей в литьевой раствор в качестве порообразующего компонента. Порообразователи могут увеличить вязкость раствора или ускорить процесс инверсии фаз, улучшить морфологию мембраны и улучшить разделение мембраны, а также производительность [8]. В качестве порообразователя используют глицерин в концентрациях от 0–4 мас. % [32] до 20–30 мас. % [33]. Размер пор в мембранах зависит от концентрации глицерина, концентрации полимера в литьевом растворе и температурных условий процесса. Аналогичные результаты были получены в работах [34], [35]. При увеличении концентрации глицерина в растворе осадителя, ассиметричные микропористые поливинилиденфторидные мембраны демонстрируют уменьшение поверхностного скин-слоя, увеличение среднего размера пор, увеличение пористости и проницаемости по азоту [36].

Одним из возможных путей ресурсосбережения, при разработке технологической схемы получения фазоинверсионных мембран, является использование простого состава осадительной ванны. Данный подход снижает себестоимость продукции, упрощает процесс производства, уменьшает воздействие на окружающую среду. Таким образом, представляет интерес изучить влияние состава осадительной ванны на примерах: дистиллированная вода и раствор глицерина 40 мас. % в дистиллированной воде для выявления возможных путей ресурсосбережения при разработке технологической схемы получения ПВХ мембран методом NIPS.

Целью работы является исследование зависимости структуры пленок из поливинилхлорида, полученных инверсией фаз, от состава осадительной ванны на примере: вода – 40% раствор глицерина в воде. Структура полученных пленок будет исследована непосредственными инструментальными методами (СЭМ, порометрия), также будут определены основные характеристики мембран.

Методика эксперимента

Методом инверсии фаз были получены серии пористых мембран с концентрацией раствора 5 мас. % из ПВХ марки ПВХ-С-7058-МТС с варьированием времени выдерживания на воздухе – 10, 30 и 60 секунд. Рассчитанные навески полимера при перемешивании высыпали частями в растворитель, нагретый до 65 °С, до полного растворения. Растворы выдерживали в ультразвуковой ванне Elma Transsonic TI-H-10 при T = 65 °С для дегазации раствора в течение 6 часов. Далее заполняли полученным раствором стеклянную литейную форму с бортиками заданной высоты, выдерживали на воздухе заданное время и погружали в осадительную ванну, содержащую 40% раствор глицерина или дистиллированную воду.

Маркировка образцов в зависимости от концентрации полимера и времени испарения растворителя представлена в табл.1. Все образцы выдерживали указанное время на воздухе. Данные образцы маркируются как М – (выдержка на воздухе, сек.) – (состав осадительной ванны: W – вода; GL – глицерин).

Таблица 1 - Маркировка полученных образцов

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.94.1>

Маркировка	Время испарения, с	Концентрация раствора ПВХ, мас. % [23]	Состав ванны
M-0-W	0	5	Дистиллированная

M-30-W	30	5	вода
M-60-W	60		
M-0-GL	0		40 % раствор глицерина в дистиллированной воде
M-30-GL	30		
M-60-GL	60		

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводились на растровом двулучевом электронном микроскопе Thermo Scientific DualBeam Scios 2. Изображения получались в режиме регистрации вторичных электронов внешним детектором при низких ускоряющих напряжениях 2 и 5 kV. Для исследования внутренней структуры образцы разрушали в среде жидкого азота и напыляли платину на поверхность разрушения.

Адсорбционный анализ проводился на аппарате Quantachrome ASIQwin. При помощи прибора Quantachrome ASIQwin были построены полные изотермы адсорбции, проведены измерения полной удельной поверхности по методам Брунауэра-Эметта-Теллера (БЭТ), определены значения удельной поверхности исследуемых образцов.

После сушки для полученных мембран была измерена средняя толщина и рассчитана степень усадки по толщине по формуле (1):

$$Усадка = \frac{b_0 - b_1}{b_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где:

b_0 – толщина пленки раствора при отливе, мм;

b_1 – толщина полученной пленки, мм.

Кажущуюся плотность образцов ρ_k в г/мм³ определяли по формуле (2) в соответствии с ГОСТ 409–2017 [37]:

$$\rho_{каж} = \frac{m}{V} \cdot 10^6 \quad (2)$$

где:

m – масса образца, г;

V – объем образца, мм³.

Общую пористость образцов $\Pi_{общ}$, % вычисляли по формуле (3) в соответствии с модифицированным методом определения общей пористости по ГОСТ 2409–2014 [38]:

$$\Pi_{общ} = 1 - \frac{\rho_{каж}}{\rho_{пвх}} \cdot 100\% \quad (3)$$

где:

$\rho_{пвх}$ – масса плотность поливинилхлорида, г/мм³.

Отличия от прописанной процедуры анализа заключались в том, что образец мембраны линейными размерами 1×1 см выдерживали на воздухе до постоянной массы.

Определение угла смачивания (Θ , град) проводилось методом «сидячей капли» на анализаторе формы капель DSA100 (KRÜSS, Германия) посредством нанесения на ровную поверхность образца капли воды [39]. Перед измерениями мембраны выдерживали на воздухе не менее чем 24 ч до эксперимента. Углы смачивания между водой и мембраной измеряли при 25 °С по результатам 10–15 измерений на различных участках поверхности, с абсолютной ошибкой, составляющей не более 5 ° величины угла смачивания. В ходе измерения контактный угол регистрировался между базовой линией капли и касательной к её границе в трехфазной точке [40]. В качестве тестовой жидкости использовали дистиллированную воду, объем капли составлял 6,5–7,5 мкл. Для расчета угла смачивания использовался метод Юнга–Лапласа, учитывающий гравитационное искажение капель жидкости, формирующихся под собственным весом [41].

Было оценено сопротивление смачиванию мембраны LEP (минимальное гидростатическое давление, которое необходимо приложить к воде, чтобы проникнуть и смочить гидрофобную мембрану). В точке проникновения сила, возникающая в результате приложенного давления, больше, чем сила отталкивания от гидрофобной мембраны. Значения минимального гидростатического давления LEP (бар) мембран из ПВХ оценивали в экспериментах с использованием тупиковой лабораторной ячейки, снабженной клапаном регулирования давления и манометром, при комнатной температуре с активной площадью мембраны 1,33 см². За LEP принималось давление по манометру в момент появления первой капли.

Поток чистой воды J_w , л/(м²·ч) определяли с использованием плоско-листового модуля тупиковой лабораторной системы фильтрации при комнатной температуре с активной площадью мембраны 1,33 см². Чтобы свести к минимуму эффект уплотнения, предварительно смоченные мембраны уплотняли в течение 20 минут при давлении 2 бар. Затем, после достижения установившегося режима поток воды J_w , л/(м²·ч) рассчитывали по следующей формуле (4) [9]:

$$J_w = \frac{Q_w}{S \cdot T} \quad (4)$$

где:

Q_w – объемный расход пермеата, (л);

T – продолжительность фильтрации (ч);

S – площадь мембраны (м²).

Проницаемость P_m , л/(м²·ч·бар) определялась по формуле (5):

$$P_m = \frac{J_w}{\Delta P} \quad (5)$$

где:

Δp – перепад давления через мембрану, бар.

Изучение механических свойств образцов проводилось на универсальной испытательной машине Shimadzu AG X с использованием программного обеспечения Ttrapezium X. Метод испытания был основан на ГОСТ 14236–81 [42]. Для каждой мембраны было испытано не менее трех образцов при скорости движения траверсы 10 мм/минуту.

Результаты и их обсуждение

На рисунках 1, 2 представлены изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, для образцов, полученных путем осаждения в дистиллированной воде и в растворе глицерина, соответственно. Описание структуры по снимкам СЭМ было сделано на основании массива фотографий, не все из которых были вынесены в статью.

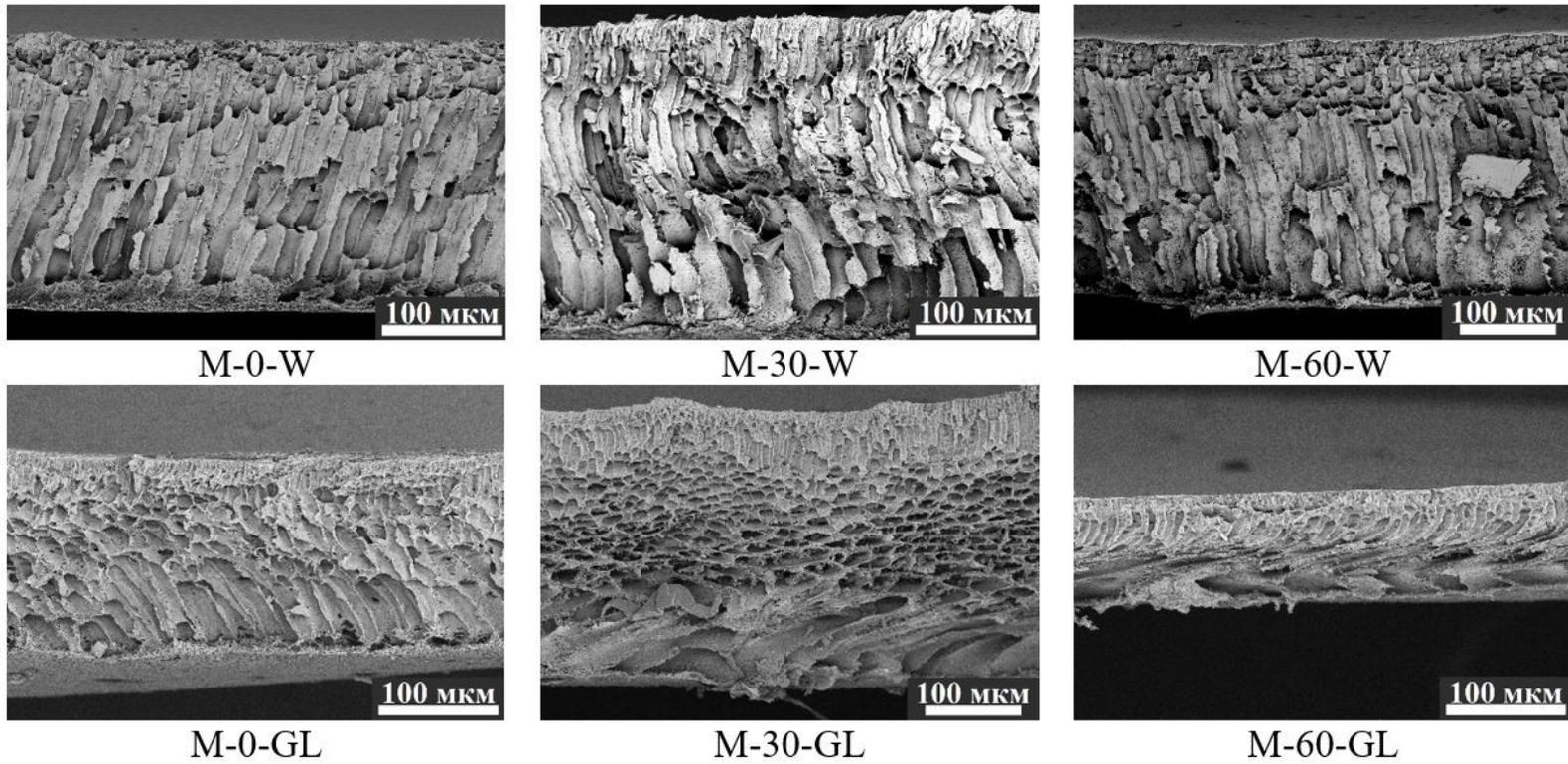


Рисунок 1 - СЭМ структуры поперечного сечения образцов
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.94.2>

На основании полученных изображений можно сделать вывод, что внутренняя структура существенно зависит от вязкости осадительной ванны.

Для всех образцов наблюдается ассиметричная структура с плотным верхним пористым слоем, промежуточным слоем с пальцеобразной структурой пор и нижним тонким слоем. При этом толщина верхнего активного слоя увеличивается с увеличением времени предварительной выдержки на воздухе для обеих серий. Визуально более толстый диффузионный слой получился у образцов, осажденных в глицериновой ванне. Длина пор незначительно увеличивается с увеличением времени предварительной выдержки образцов на воздухе. Для серии мембран, осажденной в глицериновой ванне, структура мембран характеризуется наличием пальцеобразных пор с более толстыми стенками, чем для серии, осажденной в воде. Кроме того замечено, что с увеличением времени предварительного испарения растворителя поры пальцеобразной структуры расширяются. При наличии глицерина в осадительной ванне фазовое разделение происходит с запаздыванием, при этом успевает пройти релаксация с выстраиванием макромолекул в новую более развитую структуру, что приводит к формированию ассиметричной мембраны с плотным непористым поверхностным слоем, отличающимся от мембран, полученных в дистиллированной воде.

Подробное изучение снимков поверхностного скин-слоя (толщиной 0,1-0,5 микрон), который был обращен к осадителю, показывает наличие сложной ячеистой структуры (рис. 2). Различия в поверхности проявляются в виде более однородной и равномерной структуры у образцов, осажденных в глицериновой ванне, по сравнению с образцами, осажденными в воде. Образцы, осажденные в глицериновой ванне, имеют больший размер углублений по сравнению с образцами, осажденными в водной ванне. Это может быть обусловлено замедлением фазовой инверсии при проникновении осадителя через скин-слой, что приводит к механизму формирования более крупных внутренних каналов. Время выдерживания на воздухе также влияет на поверхность мембраны. У образцов, полученных в водной ванне, с увеличением времени выдерживания на воздухе, размер пор увеличивается. Этот результат может быть связан с процессом испарения растворителя и формированием первичного скин-слоя перед процессом осаждения.

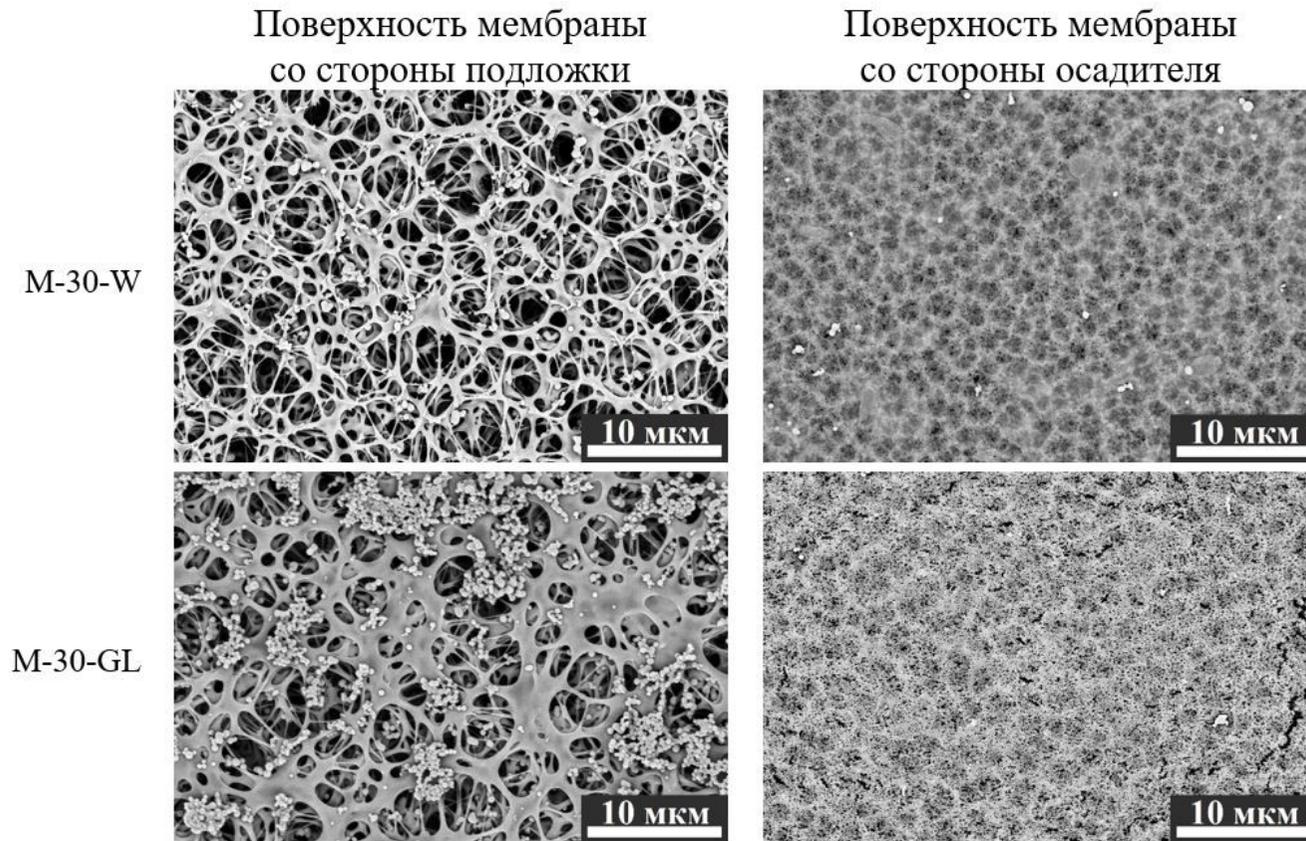


Рисунок 2 - СЭМ поверхности образцов M-30-W и M-30-GL
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.94.3>

При изучении нижней поверхности образцов, наблюдается губчатая, ячеистая поверхность для всех серий образцов, независимо от времени испарения растворителя и вида осадительной ванны. Влияния предварительной стадии испарения растворителя перед осаждением в ванне на поверхность мембраны, обращенной к стеклу, не установлено. При этом губчатая структура образцов, осажденных в ванне с водой, имеет более тонкие переплетенные полимерные мостики, по сравнению с образцами, осажденными в глицериновой ванне. Скорее всего, такая структура связана с меньшим временем релаксации полимера, из-за более быстрого протекания фазовой инверсии.

В таблице 2 представлены значения средних размеров внешних пор верхней и нижней поверхностей мембран, полученных в различных осадителях, определенные путем анализа СЭМ-изображений образцов. Верхней поверхностью мембраны считалась поверхность пленки, полученная при непосредственном контакте отливочного раствора с осадителем, а нижней – та, что получилась при отсоединении мембраны от подложки (со стороны стекла).

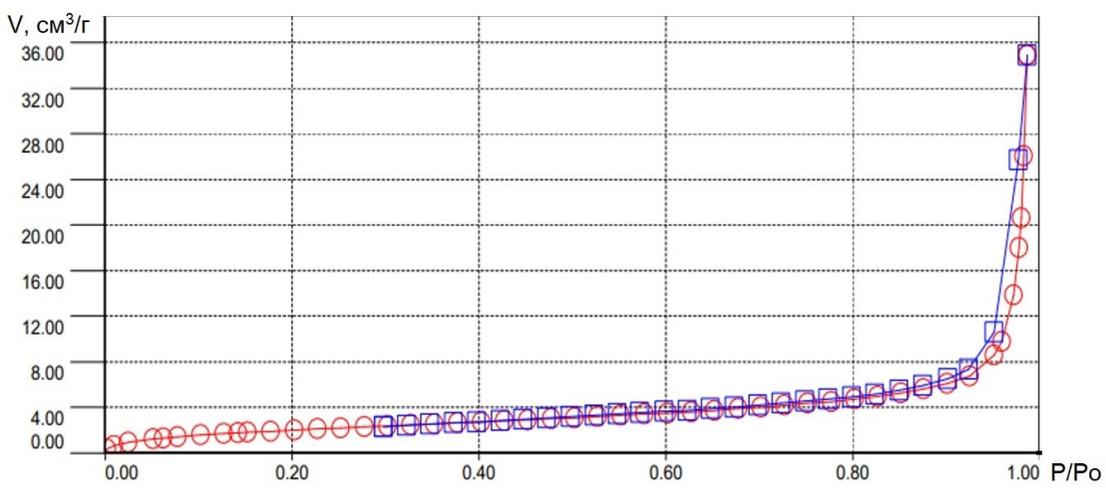
Таблица 2 - Средний размер пор на поверхности мембран в зависимости от состава осадителя

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.94.4>

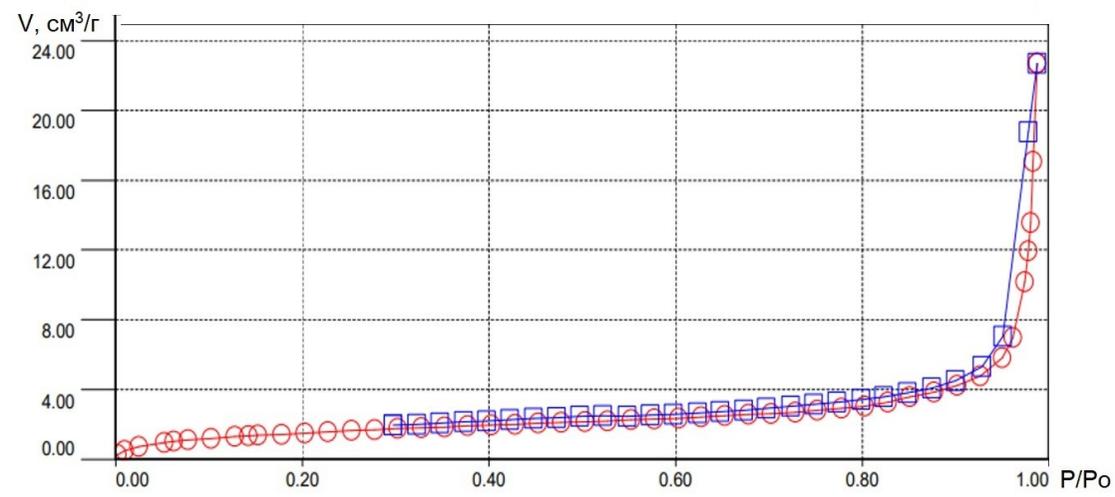
Маркировка	Время предварительной выдержки на воздухе, с	Состав осадительной ванны	Средний размер пор поверхности мембраны со стороны подложки, мкм	Средний размер пор поверхности мембраны со стороны осадителя, мкм
M-0-W	0	Дистиллированная вода	$3,03 \pm 0,29$	$0,14 \pm 0,04$
M-30-W	30		$2,32 \pm 0,64$	$0,12 \pm 0,02$
M-60-W	60		$1,90 \pm 0,57$	$0,10 \pm 0,03$
M-0-GL	0	Раствор глицерина (40 мас. %)	$2,31 \pm 0,62$	$1,52 \pm 0,73$
M-30-GL	30		$2,23 \pm 0,51$	$1,06 \pm 0,70$
M-60-GL	60		$1,91 \pm 0,77$	$0,10 \pm 0,04$

Как видно, средний размер пор верхней и нижней поверхностей всех мембран уменьшается с увеличением времени предварительной выдержки на воздухе. При этом для образцов M-60-W и M-60-GL значения среднего размера пор оказались очень близкими. В целом, средний размер пор поверхностей мембран больше для образцов, осажденных в воде.

На рисунке 3 для сравнения представлены полные изотермы адсорбции для образцов M-30-W, M-30-GL, соответственно. Красной линией обозначены линии адсорбции, синей – линии десорбции. Данный тип петли гистерезиса соответствует типу H3, характерному для мезопористых структур с цилиндрическими порами с плоскопараллельными стенками [43].



M-30-W



M-30-GL

Рисунок 3 - Изотерма адсорбции
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.94.5>

В таблице 3 приведены значения удельной поверхности $S_{уд}$ и объема $V_{уд}$ пор и толщины исследуемых образцов.

Таблица 3 - Характеристики пористости образцов в зависимости от выбора состава осадительной ванны

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.94.6>

Маркировка	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{уд} \cdot 10^2$, см ³ /г	Толщина, мм	$S_{уд, прив}$, м ² /(г · мм)
M-0-W	5,751	2,294	0,224	25,68
M-30-W	6,021	3,104	0,251	23,95
M-60-W	6,343	3,270	0,275	23,07
M-0-GL	5,783	1,591	0,159	36,34
M-30-GL	4,533	2,223	0,281	16,11
M-60-GL	4,922	2,802	0,088	55,73

Полученные данные свидетельствуют не только о значимых различиях между сериями, полученными осаждением в воде и растворе глицерина, но и более стабильных параметрах мембран, полученных осаждением в воде. Так для мембран, полученных осаждением в воде, выше гомогенность значений удельной поверхности, среднего объема пор, среднего диаметра пор, а значит структура таких мембран более регулярная.

В таблице 4 представлены результаты расчета степени усадки образцов с концентрацией раствора ПВХ 5 мас. %, осажденных в воде и растворе глицерина при различных временах предварительного испарения растворителя (толщину пленок при отливе для всех образцов старались поддерживать равной 1,5 мм).

Таблица 4 - Степень усадки и пористость мембран в зависимости от состава осадительной ванны

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.94.7>

Маркировка	Толщина, мкм	Степень усадки, %	Побщ, %
M-0-W	223,9 ± 1,4	85,1 ± 0,09	87,4 ± 0,08
M-30-W	249,9 ± 5,3	83,3 ± 0,35	87,3 ± 0,27
M-60-W	276,9 ± 8,0	81,5 ± 0,53	86,0 ± 0,40
M-0-GL	159,2 ± 7,3	89,4 ± 0,49	86,7 ± 0,61
M-30-GL	284,4 ± 6,6	81,0 ± 0,44	90,1 ± 0,23
M-60-GL	88,9 ± 1,7	94,1 ± 0,11	92,0 ± 0,15

Из таблицы 4 видно, что для образцов, осажденных в дистиллированной воде, наблюдается обратная зависимость степени усадки от времени предварительного выдерживания отливочного раствора на воздухе. С увеличением толщины мембран степень усадки пленок уменьшается.

Для образцов, осажденных в растворе глицерина, не наблюдается однозначной зависимости степени усадки от времени предварительной выдержки. Время предварительного испарения растворителя в первую очередь влияет на толщину получающихся пленок из-за утолщения верхнего диффузионного слоя. Так, для образцов, осажденных в глицериновой ванне, выпадающее значение степени усадки соответствует мембране с выпадающим значением толщины пленки. Поэтому крайне важно при производстве мембраны следить за объемом расходуемого на одну мембрану раствора.

Чтобы оценить влияние состава осадительной ванны на степень усадки мембран рассмотрим мембраны с относительно близким значением толщины: M-60-W и M-30-GL. Для данных образцов наблюдается практически идентичное значение степени усадки. Однако образец, осажденный в воде, дольше подвергался процессу предварительного испарения растворителя. Соответственно, меньшей величиной степени усадки при прочих равных условиях должны характеризоваться мембраны, осажденные в растворе глицерина. А значит данные мембраны должны иметь большую гибкостью и стойкость к разрушающим воздействиям.

В таблице 5 представлены усредненные величины углов смачивания образцов, осажденных в различных по составу осадительных ваннах, в виде среднего значения, определенного по результатам 10–15 измерений на различных участках поверхности, с абсолютной ошибкой, составляющей не более 5 % величины угла смачивания. Наличие дисперсии значений углов смачивания обусловлено физической гетерогенностью исследуемого материала.

Таблица 5 - Угол смачивания на поверхностях мембраны

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.94.8>

Маркировка	Угол смачивания, °	
	Со стороны подложки	Со стороны осадителя

M-0-W	99 ± 6,6	75 ± 4,3
M-30-W	104 ± 6,1	76 ± 3,3
M-60-W	107 ± 5,3	79 ± 3,6
M-0-GL	103 ± 4,8	81 ± 3,5
M-30-GL	103 ± 6,4	95 ± 2,6
M-60-GL	113 ± 5,7	72 ± 3,1

Поверхность пленок, полученная в ходе фазоинверсионного процесса со стороны осадителя, в основном является гидрофильной (значения угла смачивания находятся в диапазоне 62-82°).

Значение углов смачивания поверхности образцов со стороны подложки оказались в интервале, соответствующем гидрофобной поверхности. Это связано с меньшим по отношению к верхней поверхности значением средних размеров пор нижней поверхности, приводящего к усилению капиллярного эффекта жидкости вблизи поровых каналов мембраны. Меньший размер пор поверхности мембраны со стороны подложки связан с трудностью проникновения осадителя.

Также для образцов, осажденных в дистиллированной воде замечено, что с увеличением времени предварительного испарения растворителя угол смачивания для двух поверхностей мембран увеличивается. Предварительная выдержка отливочного раствора на подложке способствует образованию менее шероховатой верхней поверхности и увеличению ее гидрофобности.

Высокий LEP важен для предотвращения попадания исходного раствора в мембрану, который может частично или полностью смачивать поры. Предотвращение смачивания пор является необходимым условием для обеспечения высокого потока, высокого качества пермеата (высокая степень защиты от солей) и долговременной работы мембраны. Высокий LEP достигается за счет высокой гидрофобности, достигаемой за счет низкой поверхностной энергии мембраны и большого угла смачивания с водой.

В качестве гидромеханической характеристики для образцов серий мембран, осажденных в различных осадителях, было зафиксировано давление p_1 , при котором на образцах появилась первая капля пропускаемой жидкости (см. таблицу 6).

Таблица 6 - Результаты гидростатических и гидродинамических испытаний образцов, осажденных в различных осадителях

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.94.9>

Образец	p_1 , бар	$Q_w \cdot 10^2$, л/ч	J_w , л/(м ² · ч)	P_m , л/(м ² · бар · ч)
M-0-W	0,70	4,35	327,9	576
M-30-W	0,75	2,10	158,3	278
M-60-W	0,80	0,90	67,8	119
M-0-GL	0,75	3,75	282,7	496
M-30-GL	0,50	1,35	101,8	179
M-60-GL	0,85	0,45	33,9	6

Как видно из таблицы 6, давление первой капли жидкости с увеличением времени предварительной выдержки раствора на воздухе увеличивается как для мембран, осажденных в растворе глицерина, так и для мембран, осажденных в воде. Это связано с тем, что более длительное испарение растворителя может привести к более плотной и жесткой структуре мембраны, что затрудняет проникновение жидкости через пленку и, следовательно, требует более высокого давления для появления первой капли. Значение же данной характеристики для образца M-30-GL серии, осажденной в растворе глицерина, выпадает, что хорошо согласуется с физическими характеристиками, определенными для данной мембраны ранее: он обладает меньшей среди всех образцов механической прочностью.

Таким образом, проницаемость (и поток чистой воды) с увеличением времени предварительного испарения растворителя из раствора на подложке, уменьшаются как при осаждении в растворе глицерина, так и при осаждении в растворе воды. При этом лучшими гидромеханическими характеристиками обладают пленки, осажденные в воде, так как в данном случае менее плотные, более пористые мембраны, что подтверждается результатами расчета степени усадки и анализа микрофотографий СЭМ образцов. Известно, что на проницаемость мембран также может влиять степень шероховатости фильтрующей поверхности. Как правило, более ровную структуру поверхности удастся получить путем осаждения именно в растворе глицерина, что также объясняет полученные нами результаты гидромеханических испытаний.

Для оценки механических свойств мембран были определены средние значения предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, модуль Юнга (см. таблицу 7).

Таблица 7 - Механические характеристики мембран

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.94.10>

Маркировка	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль Юнга, МПа
M-0-W	2,8 ± 0,28	39 ± 15	7,9 ± 2,6
M-30-W	2,5 ± 0,04	53 ± 12	4,9 ± 1,2
M-60-W	2,1 ± 0,15	52 ± 18	4,3 ± 1,4
M-0-GL	3,4 ± 0,16	89 ± 16	3,9 ± 0,9
M-30-GL	1,6 ± 0,07	22 ± 4	7,6 ± 1,4
M-60-GL	4,7 ± 0,25	68 ± 14	7,1 ± 1,5

Из таблицы 7 видно, что результаты испытания образцов, осажденных в водяной осадительной ванне, на сопротивляемость деформации растяжения показали обратную зависимость модуля Юнга от времени предварительного выдерживания образцов на воздухе. Это объясняется усилением хрупкости пленок вследствие образование плотного диффузионного слоя, увеличивающегося по толщине по мере увеличения времени предварительного испарения растворителя. Результаты же испытания образцов, осажденных в растворе глицерина, не демонстрируют однозначной закономерности.

В среднем, наибольшей сопротивляемостью деформации растяжения и лучшими механическими характеристиками обладают образцы, осажденные в глицериновой ванне, что скорее всего связано с укреплением стенок внутренней поровой структуры. Однако сомнительным является отсутствие явной зависимости свойств таких мембран в зависимости от условий формования, что мешает предсказать внутреннюю структуру образцов для применения их в определенной области очистки.

Заклучение

Проведенное исследование показало, что состав осадительной ванны влияет на внутреннюю морфологию мембран из ПВХ, полученных инверсией фаз в растворе из ДМФА. В ходе исследования были получены две серии мембран с концентрацией раствора полимера 5 мас. %, осажденные в различных осадителях (дистиллированная вода и 40 мас. % раствор глицерина) при различном времени предварительного испарения растворителя на воздухе (0, 30, 60 секунд).

Результаты анализа СЭМ-фотографий мембран показали, что для всех образцов наблюдается ассиметричная структура с плотным верхним пористым слоем, промежуточным слоем с пальцеобразной структурой пор и нижним тонким слоем. При этом толщина верхнего слоя увеличивается с увеличением времени предварительной выдержки на воздухе. Более толстый верхний слой получился у образцов, осажденных в глицериновой ванне. С увеличением времени выдержки на воздухе поры пальцеобразной структуры более расширены книзу. Средний размер пор верхней и нижней поверхностей всех мембран уменьшается с увеличением времени предварительной выдержки на воздухе, и его значение достоверно больше для образцов, осажденных в воде.

Значение углов смачивания поверхностей образцов со стороны подложки, осажденных как в глицерине, так и в воде, оказались в интервале соответствующем гидрофобной поверхности (99-113°), в отличие от поверхностей мембран, со стороны осадителя, которые преимущественно являются гидрофильными. Данные результаты хорошо согласуются с результатами СЭМ: поверхность, обращенная к осадителю, более гладкая, с множеством мелких округлых пор, тогда как поверхность мембраны со стороны подложки имеет вид округлых ячеек из переплетенных полимерных нитей. С увеличением времени предварительного испарения растворителя для образцов, осажденных в дистиллированной воде, контактный угол для поверхностей мембран увеличивается. С увеличением времени предварительной выдержки раствора на воздухе давление проникновения первой капли жидкости через мембрану возрастает как для мембран, осажденных в растворе глицерина, так и для мембран, осажденных в воде. Проницаемость и поток чистой воды с увеличением времени испарения растворителя снижаются как при осаждении в растворе глицерина, так и в воде. Наилучшие гидромеханические характеристики проявляют пленки, осажденные в воде, благодаря их более пористой структуре, что подтверждается анализом микрофотографий СЭМ образцов.

Установлено, что предел прочности при растяжении мембран, осажденных в воде, уменьшается при увеличении времени предварительной выдержки образцов на воздухе. В среднем, наибольшей сопротивляемостью деформации растяжения и лучшими механическими характеристиками обладают образцы, осажденные в глицериновой ванне.

Во всех случаях образцы, полученные осаждением в воде, продемонстрировали большую однородность и закономерность в изменениях всех исследованных показателей. Чем меньше усадка и больше пористость мембраны, тем выше значение краевого угла, следовательно, выше сопротивление смачиваемости мембраны, но, при этом, больше ее производительность и меньше прочность.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Karki S. Polymeric membranes for industrial applications: Recent progress, challenges and perspectives / S. Karki, H. Gauri, Y. Diksha et al. // *Desalination*. — 2024. — 573. — p. 117200. — DOI: 10.1016/j.desal.2023.117200.
2. Peng Y. Compatibility research on PVC/PVB blended membranes / Y. Peng, Y. Sui // *Desalination*. — 2006. — 196. — p. 13-21. — DOI: 10.1016/j.desal.2005.07.053 .
3. Токарь А.Ю. Мембранные процессы разделения / А.Ю. Токарь // *Международный научно-исследовательский журнал*. — 2014. — 1 (20). — URL: <https://research-journal.org/archive/1-20-2014-january/membrannye-processy-razdeleniya> (дата обращения: 10.04.2024)
4. Федосов С.В. Исследование механизма закупоривания пор полимерных мембран / С. В. Федосов, Ю.П. Осадчий, А.В. Маркелов и др. // *Международный научно-исследовательский журнал*. — 2015. — 1 (32). — URL: <https://research-journal.org/archive/1-32-2015-january/isledovanie-mexanizma-zakuporivaniya-por-polimernyx-membran> (дата обращения: 10.04.2024)
5. Tausif A. Progress in the modification of polyvinyl chloride (PVC) membranes: A performance review for wastewater treatment / A. Tausif, G. Chandan // *Journal of Water Process Engineering*. — 2022. — 45. — p. 102466. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714421005535> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102466.
6. Behboudi A. Preparation and characterization of TiO₂ embedded PVC ultrafiltration membranes / A. Behboudi, Y. Jafarzadeh, R. Yegani // *Chemical Engineering Research and Design*. — 2016. — 114. — p. 96-107. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876216302295> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.cherd.2016.07.027.
7. Ravi J. Polymeric membranes for desalination using membrane distillation: A review / J. Ravi, H.D.O. Mohd, M. Takeshi et al. // *Desalination*. — 2020. — 460. — p. 114530. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916419323951> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.desal.2020.114530.
8. Shabani Z. A novel thin film composite forward osmosis membrane using bio-inspired polydopamine coated polyvinyl chloride substrate: Experimental and computational fluid dynamics modelling / Z. Shabani, M. Kahrizi, T. Mohammadi et al. // *Process Safety and Environmental Protection*. — 2021. — 147. — p. 756–771. — DOI: 10.1016/j.psep.2021.01.004.
9. Aji M. M. Utilization of waste polyvinyl chloride (PVC) for ultrafiltration membrane fabrication and its characterization / M. M. Aji, S. Narendren, M. K. Purkait et al. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. — 2020. — 8. — p. 103650. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343719307730> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.jece.2019.103650.
10. Yong M. Properties of polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane improved by lignin: Hydrophilicity and antifouling / M. Yong, Y. Zhang, S. Sun et al. // *Journal of Membrane Science*. — 2019. — 575. — p. 50-59. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738818327212> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.memsci.2019.01.005.
11. Ahmad T. Optimal synthesis and operation of low-cost polyvinyl chloride/bentonite ultrafiltration membranes for the purification of oilfield produced water / T. Ahmad, C. Guria, A. Mandal // *Journal of Membrane Science*. — 2018. — 564. — p. 859-877. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738818314868> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.memsci.2018.07.093.
12. Behboudi A. Enhancement of antifouling and antibacterial properties of PVC hollow fiber ultrafiltration membranes using pristine and modified silver nanoparticles / A. Behboudi, Y. Jafarzadeh, R. Yegani // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. — 2018. — 6. — p. 1764-1773. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343718301039> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.jece.2018.02.031.
13. Kazemi F. Oil-in-water emulsion separation by PVC membranes embedded with GO-ZnO nanoparticles / F. Kazemi, Y. Jafarzadeh, S. Masoumi et al. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. — 2021. — 9. — p. 104992. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343720313415> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.jece.2020.104992.
14. Alsahy Q. F. A study of the effect of embedding ZnO-NPs on PVC membrane performance use in actual hospital wastewater treatment by membrane bioreactor / Q. F. Alsahy, F. H. Al-Ani, A. E. Al-Najar et al. // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. — 2018. — 130. — p. 262-274. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0255270117311108> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.cep.2018.06.019.
15. Patil H. Studies in synthesis of nano-zinc oxide mixed PVC matrix membrane and its application for ibuprofen drug removal / H. Patil, K. Marathe // *Journal of Hazardous Materials Advances*. — 2023. — 9. — p. 100247. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772416623000189> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.hazadv.2023.100247.

16. Muhammad Ismayil K. M. Polymer thin films for chromatographic separation of plant pigments / K. M. Muhammad Ismayil, O. Manaf, A. Sujith et al. // *Materials Letters*. — 2019. — 252. — p. 321-324. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X19308742> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.matlet.2019.06.008.
17. Jin T. T. Preparation of a poly(vinyl chloride) ultrafiltration membrane through the combination of thermally induced phase separation and non-solvent-induced phase separation / T. T. Jin, Z. P. Zhao, K. C. Chen // *Journal of Applied Polymer science*. — 2016. — 133. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/app.42953> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1002/app.42953.
18. Maity B. CO₂/CH₄ separation using PVDF/PVC blended membrane / B. Maity, R. K. R. Kanasan, S. A. Rahman // *Materials Today Proceedigs*. — 2021. — 41. — p. 136-139. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785320409174> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.1199.
19. Fashandi H. CO₂ absorption using gas-liquid membrane contactors made of highly porous poly(vinyl chloride) hollow fiber membranes / H. Fashandi, A. Ghodsi, R. Saghafi et al. // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. — 2016. — 52. — p. 13-23. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1750583616303000> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.ijggc.2016.06.010.
20. Jones C. A. Poly(vinyl chloride) (PVC) hollow fibre membranes for gas separation / C. A. Jones, S. A. Gordeyev, S. J. Shilton // *Polymer*. — 2011. — 52. — p. 901-903. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S003238611100019X> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.polymer.2011.01.013.
21. Khoiruddin K. Effect of hydrophilic additive and PVC polymerization degree on morphology and electrochemical properties of PVC-based heterogeneous cation-exchange membrane / K. Khoiruddin, D. Ariono, S. Subagjo et al. // *Journal of Applied Polymer science*. — 2018. — 135. — p. 46690. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.46690> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1002/app.46690.
22. Behboudi A. Polyvinyl chloride/polycarbonate blend ultrafiltration membranes for water treatment / A. Behboudi, Y. Jafarzadeh, R. Yegani // *Journal of Membrane Science*. — 2017. — 534. — p. 18-24. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738817302776> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.memsci.2017.04.011.
23. Лим Л. А. Пористые мембраны на основе поливинилхлорида: получение методом инверсии фаз и свойства / Л. А. Лим, А. А. Еремеева, К. В. Сайдакова и др. // *Известия высших учебных заведений. Серия «химия и химическая технология»*. — 2023. — 66. — с. 77-84. — DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6762.
24. Bagheripour E. Preparation of Polyvinylchloride Nanofiltration Membrane: Investigation the Effect of Thickness, Prior Evaporation Time and Addition Polyethylenglchol as Additive on Membrane Performance and Properties / E. Bagheripour, A. Moghadassi, S. M. Hosseini // *International Journal of Engineering*. — 2016. — 29. — p. 280-287. — URL: https://www.ije.ir/article_72677.html (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.5829/idosi.ije.2016.29.03c.01.
25. Kawai T. Preparation of asymmetric porous membranes of poly(vinyl chloride) / T. Kawai, Y. M. Lee, S. Yamada // *Polymer*. — 1997. — 38. — p. 1631-1637. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386196006623> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/S0032-3861(96)00662-3.
26. Islam M. A. An investigation on the deformational properties of porous poly(vinyl chloride) and co-poly(butadiene-acrylonitrile) blend membranes / M. A. Islam, R. N. Stoicheva, A. Dimov // *Journal of Membrane Science*. — 1996. — 118. — p. 9-15. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0376738896000683> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/0376-7388(96)00068-3.
27. Mei S. Preparation of porous PVC membrane via a phase inversion method from PVC/DMAc/water/additives / S. Mei, C. Xiao, X. Hu // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2010. — 120. — p. 557-562. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.33219> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1002/app.33219.
28. Maghsoud Z. Preparation of polyvinylchloride membranes from solvent mixture by immersion precipitation / Z. Maghsoud, M. H. N. Famili, S. S. Madaeni // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2013. — 131. — p. 40206. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.40206> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1002/app.40206.
29. Behboudi A. Preparation and characterization of asymmetric hollow fiber polyvinyl chloride (PVC) membrane for forward osmosis application / A. Behboudi, S. Ghiasi, T. Mohammadi et al. // *Separation and Purification Technology*. — 2021. — 270. — p. 118801. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138358662100513X> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118801.
30. Rabiee H. Preparation and characterization of emulsion poly(vinyl chloride) (EPVC)/TiO₂ nanocomposite ultrafiltration membrane / H. Rabiee, M. H. D. A. Farahani, V. Vatanpour // *Journal of Membrane Science*. — 2014. — 472. — p. 185-193. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738814006759> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.memsci.2014.08.051.
31. Bagheripour E. Fabrication of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration membrane: investigation of SDS/Al₂O₃ nanoparticle concentration and solvent ratio effects / E. Bagheripour, A. R. Moghadassi, S. M. Hosseini // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. — 2015. — 10. — p. 791-798. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/apj.1918> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1002/apj.1918.
32. Lee J. Effect of PVP, lithium chloride, and glycerol additives on PVDF dual-layer hollow fiber membranes fabricated using simultaneous spinning of TIPS and NIPS / J. Lee, B. Park, J. Kim et al. // *Macromolecular Research*. — 2015. — 23. — p. 291-299. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13233-015-3037-x> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1007/S13233-015-3037-X.

33. Wu Q. Y. Structure and performance of polyacrylonitrile membranes prepared via thermally induced phase separation / Q. Y. Wu, L. S. Wan, Z. K. Xu // *Journal of Membrane Science*. — 2012. — 409-410. — p. 355-364. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037673881200292X> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.memsci.2012.04.006.
34. Shih H. C. Morphology of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes studied by gas permeation and scanning electron microscopy / H. C. Shih, Y. S. Yeh, H. Yasuda // *Journal of Membrane Science*. — 1990. — 50. — p. 299-317. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738800806274> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80627-4.
35. Hou D. Preparation and characterization of PVDF flat-sheet membranes for direct contact membrane distillation / D. Hou, H. Fan, Q. Jiang, et al. // *Separation and Purification Technology*. — 2014. — 135. — p. 211-222. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586614005218> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.seppur.2014.08.023.
36. Jung J. T. Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS) / J. T. Jung, J. F. Kim, H. H. Wang et al. // *Journal of Membrane Science*. — 2016. — 514. — p. 250-263. — DOI: 10.1016/j.memsci.2016.04.069.
37. ГОСТ 409-77. Пластмассы ячеистые и резины губчатые. Метод определения кажущейся плотности — Введ. 1978-07-01. — Москва: ИПК Издательство стандартов, 2002.— 4 с.
38. ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения — Введ. 2015-09-01. — Москва: Стандартинформ, 2014.— 8 с.
39. Staicopolus D.N. The computation of surface tension and of contact angle by the sessile-drop method / D.N. Staicopolus // *Journal of Colloid Science*. — 1962. — 17 (5). — p. 439-447. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0095852262900557?via%3DIhub> (accessed: 27.04.2024). — DOI: 10.1016/0095-8522(62)90055-7.
40. Erbil H. Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review / H. Y. Erbil // *Surface Science Reports*. — 2014. — 69 (4). — p. 325-365. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572914000223> (accessed: 29.04.2024). — DOI: 10.1016/j.surfrep.2014.09.001.
41. Viades-Trejo J. Spinning drop method: From Young–Laplace to Vonnegut / J. Viades-Trejo, J. Gracia-Fadrique // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2007. — 302 (1–3). — p. 549-555. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775707002567> (accessed: 29.04.2024). — DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.03.033.
42. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение — Введ. 1981-07-01. — Москва: Издательство стандартов, 1989.— 9 с.
43. Everett D. H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry / D. H. Everett // *Pure and Applied Chemistry*. — 1972. — 31. — p. 577-638. — URL: <https://publications.iupac.org/pac/31/4/0577/index.html> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1351/pac197231040577.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Karki S. Polymeric membranes for industrial applications: Recent progress, challenges and perspectives / S. Karki, H. Gauri, Y. Diksha et al. // *Desalination*. — 2024. — 573. — p. 117200. — DOI: 10.1016/j.desal.2023.117200.
2. Peng Y. Compatibility research on PVC/PVB blended membranes / Y. Peng, Y. Sui // *Desalination*. — 2006. — 196. — p. 13-21. — DOI: 10.1016/j.desal.2005.07.053.
3. Tokar' A.Ju. Membrannye protsessy razdeleniya [Membrane separation processes] / A.Ju. Tokar' // *International Research Journal*. — 2014. — 1 (20). — URL: <https://research-journal.org/archive/1-20-2014-january/membrannye-processy-razdeleniya> (accessed: 10.04.2024) [in Russian]
4. Fedosov S. V. Issledovanie mehanizma zakuporivaniya por polimernyh membran [Investigation of the mechanism of pore plugging in polymer membranes] / S. V. Fedosov, Ju.P. Osadchij, A.V. Markelov et al. // *International Research Journal*. — 2015. — 1 (32). — URL: <https://research-journal.org/archive/1-32-2015-january/issledovanie-mexanizma-zakuporivaniya-por-polimernyh-membran> (accessed: 10.04.2024) [in Russian]
5. Tausif A. Progress in the modification of polyvinyl chloride (PVC) membranes: A performance review for wastewater treatment / A. Tausif, G. Chandan // *Journal of Water Process Engineering*. — 2022. — 45. — p. 102466. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714421005535> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102466.
6. Behboudi A. Preparation and characterization of TiO₂ embedded PVC ultrafiltration membranes / A. Behboudi, Y. Jafarzadeh, R. Yegani // *Chemical Engineering Research and Design*. — 2016. — 114. — p. 96-107. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876216302295> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.cherd.2016.07.027.
7. Ravi J. Polymeric membranes for desalination using membrane distillation: A review / J. Ravi, H.D.O. Mohd, M. Takeshi et al. // *Desalination*. — 2020. — 460. — p. 114530. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916419323951> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.desal.2020.114530.
8. Shabani Z. A novel thin film composite forward osmosis membrane using bio-inspired polydopamine coated polyvinyl chloride substrate: Experimental and computational fluid dynamics modelling / Z. Shabani, M. Kahrizi, T. Mohammadi et al. // *Process Safety and Environmental Protection*. — 2021. — 147. — p. 756–771. — DOI: 10.1016/j.psep.2021.01.004.

9. Aji M. M. Utilization of waste polyvinyl chloride (PVC) for ultrafiltration membrane fabrication and its characterization / M. M. Aji, S. Narendren, M. K. Purkait et al. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. — 2020. — 8. — p. 103650. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343719307730> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.jece.2019.103650.
10. Yong M. Properties of polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane improved by lignin: Hydrophilicity and antifouling / M. Yong, Y. Zhang, S. Sun et al. // *Journal of Membrane Science*. — 2019. — 575. — p. 50-59. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738818327212> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.memsci.2019.01.005.
11. Ahmad T. Optimal synthesis and operation of low-cost polyvinyl chloride/bentonite ultrafiltration membranes for the purification of oilfield produced water / T. Ahmad, C. Guria, A. Mandal // *Journal of Membrane Science*. — 2018. — 564. — p. 859-877. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738818314868> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.memsci.2018.07.093.
12. Behboudi A. Enhancement of antifouling and antibacterial properties of PVC hollow fiber ultrafiltration membranes using pristine and modified silver nanoparticles / A. Behboudi, Y. Jafarzadeh, R. Yegani // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. — 2018. — 6. — p. 1764-1773. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343718301039> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.jece.2018.02.031.
13. Kazemi F. Oil-in-water emulsion separation by PVC membranes embedded with GO-ZnO nanoparticles / F. Kazemi, Y. Jafarzadeh, S. Masoumi et al. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. — 2021. — 9. — p. 104992. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343720313415> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.jece.2020.104992.
14. Alsahy Q. F. A study of the effect of embedding ZnO-NPs on PVC membrane performance use in actual hospital wastewater treatment by membrane bioreactor / Q. F. Alsahy, F. H. Al-Ani, A. E. Al-Najar et al. // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. — 2018. — 130. — p. 262-274. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0255270117311108> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.cep.2018.06.019.
15. Patil H. Studies in synthesis of nano-zinc oxide mixed PVC matrix membrane and its application for ibuprofen drug removal / H. Patil, K. Marathe // *Journal of Hazardous Materials Advances*. — 2023. — 9. — p. 100247. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772416623000189> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.hazadv.2023.100247.
16. Muhammad Ismayil K. M. Polymer thin films for chromatographic separation of plant pigments / K. M. Muhammad Ismayil, O. Manaf, A. Sujith et al. // *Materials Letters*. — 2019. — 252. — p. 321-324. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X19308742> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.matlet.2019.06.008.
17. Jin T. T. Preparation of a poly(vinyl chloride) ultrafiltration membrane through the combination of thermally induced phase separation and non-solvent-induced phase separation / T. T. Jin, Z. P. Zhao, K. C. Chen // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2016. — 133. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/app.42953> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1002/app.42953.
18. Maity B. CO₂/CH₄ separation using PVDF/PVC blended membrane / B. Maity, R. K. R. Kanasan, S. A. Rahman // *Materials Today Proceedings*. — 2021. — 41. — p. 136-139. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785320409174> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.1199.
19. Fashandi H. CO₂ absorption using gas-liquid membrane contactors made of highly porous poly(vinyl chloride) hollow fiber membranes / H. Fashandi, A. Ghodsi, R. Saghafi et al. // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. — 2016. — 52. — p. 13-23. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1750583616303000> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.ijggc.2016.06.010.
20. Jones C. A. Poly(vinyl chloride) (PVC) hollow fibre membranes for gas separation / C. A. Jones, S. A. Gordeyev, S. J. Shilton // *Polymer*. — 2011. — 52. — p. 901-903. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S003238611100019X> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.polymer.2011.01.013.
21. Khoiruddin K. Effect of hydrophilic additive and PVC polymerization degree on morphology and electrochemical properties of PVC-based heterogeneous cation-exchange membrane / K. Khoiruddin, D. Ariono, S. Subagjo et al. // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2018. — 135. — p. 46690. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.46690> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1002/app.46690.
22. Behboudi A. Polyvinyl chloride/polycarbonate blend ultrafiltration membranes for water treatment / A. Behboudi, Y. Jafarzadeh, R. Yegani // *Journal of Membrane Science*. — 2017. — 534. — p. 18-24. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738817302776> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.memsci.2017.04.011.
23. Lim L. A. Poristye membrany na osnove polivinilhlorida: poluchenie metodom inversii faz i svoystva [Porous membranes based on polyvinyl chloride: preparing by the method of phase inversion and its properties] / L. A. Lim, A. A. Eremeeva, K. V. Sajdakova et al. // *Proceedings of Universities of Higher Educational Institutions. "Chemistry and Chemical Technology" Series*. — 2023. — 66. — p. 77-84. — DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6762. [in Russian]
24. Bagheripour E. Preparation of Polyvinylchloride Nanofiltration Membrane: Investigation the Effect of Thickness, Prior Evaporation Time and Addition Polyethylenglchol as Additive on Membrane Performance and Properties / E.

- Bagheripour, A. Moghadassi, S. M. Hosseini // *International Journal of Engineering*. — 2016. — 29. — p. 280-287. — URL: https://www.ije.ir/article_72677.html (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.5829/idosi.ije.2016.29.03c.01.
25. Kawai T. Preparation of asymmetric porous membranes of poly(vinyl chloride) / T. Kawai, Y. M. Lee, S. Yamada // *Polymer*. — 1997. — 38. — p. 1631-1637. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386196006623> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/S0032-3861(96)00662-3.
26. Islam M. A. An investigation on the deformational properties of porous poly(vinyl chloride) and co-poly(butadiene-acrylonitrile) blend membranes / M. A. Islam, R. N. Stoicheva, A. Dimov // *Journal of Membrane Science*. — 1996. — 118. — p. 9-15. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0376738896000683> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/0376-7388(96)00068-3.
27. Mei S. Preparation of porous PVC membrane via a phase inversion method from PVC/DMAc/water/additives / S. Mei, C. Xiao, X. Hu // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2010. — 120. — p. 557-562. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.33219> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1002/app.33219.
28. Maghsoud Z. Preparation of polyvinylchloride membranes from solvent mixture by immersion precipitation / Z. Maghsoud, M. H. N. Famili, S. S. Madaeni // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2013. — 131. — p. 40206. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.40206> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1002/app.40206.
29. Behboudi A. Preparation and characterization of asymmetric hollow fiber polyvinyl chloride (PVC) membrane for forward osmosis application / A. Behboudi, S. Ghiasi, T. Mohammadi et al. // *Separation and Purification Technology*. — 2021. — 270. — p. 118801. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138358662100513X> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118801.
30. Rabiee H. Preparation and characterization of emulsion poly(vinyl chloride) (EPVC)/TiO₂ nanocomposite ultrafiltration membrane / H. Rabiee, M. H. D. A. Farahani, V. Vatanpour // *Journal of Membrane Science*. — 2014. — 472. — p. 185-193. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738814006759> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.memsci.2014.08.051.
31. Bagheripour E. Fabrication of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration membrane: investigation of SDS/Al₂O₃ nanoparticle concentration and solvent ratio effects / E. Bagheripour, A. R. Moghadassi, S. M. Hosseini // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. — 2015. — 10. — p. 791-798. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/apj.1918> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1002/apj.1918.
32. Lee J. Effect of PVP, lithium chloride, and glycerol additives on PVDF dual-layer hollow fiber membranes fabricated using simultaneous spinning of TIPS and NIPS / J. Lee, B. Park, J. Kim et al. // *Macromolecular Research*. — 2015. — 23. — p. 291-299. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13233-015-3037-x> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1007/S13233-015-3037-X.
33. Wu Q. Y. Structure and performance of polyacrylonitrile membranes prepared via thermally induced phase separation / Q. Y. Wu, L. S. Wan, Z. K. Xu // *Journal of Membrane Science*. — 2012. — 409-410. — p. 355-364. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037673881200292X> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.memsci.2012.04.006.
34. Shih H. C. Morphology of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes studied by gas permeation and scanning electron microscopy / H. C. Shih, Y. S. Yeh, H. Yasuda // *Journal of Membrane Science*. — 1990. — 50. — p. 299-317. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738800806274> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80627-4.
35. Hou D. Preparation and characterization of PVDF flat-sheet membranes for direct contact membrane distillation / D. Hou, H. Fan, Q. Jiang, et al. // *Separation and Purification Technology*. — 2014. — 135. — p. 211-222. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586614005218> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1016/j.seppur.2014.08.023.
36. Jung J. T. Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS) / J. T. Jung, J. F. Kim, H. H. Wang et al. // *Journal of Membrane Science*. — 2016. — 514. — p. 250-263. — DOI: 10.1016/j.memsci.2016.04.069.
37. GOST 409-77. Plastmassy jacheistye i reziny gubchatye. Metod opredelenija kazhuschejsja plotnosti [Plastics cellular and rubber cellular. Method for determination of apparent density] — Introduced 1978-07-01. — Moskva: IPK Izdatel'stvo standartov, 2002.— 4 p. [in Russian]
38. GOST 2409-2014. Ogneupory. Metod opredelenija kazhuschejsja plotnosti, otkrytoj i obschej poristosti, vodopogloschenija [Refractories. Method for determination of bulk density, apparent and true porosity, water absorption] — Introduced 2015-09-01. — Moskva: Standartinform, 2014.— 8 p. [in Russian]
39. Staicopolus D.N. The computation of surface tension and of contact angle by the sessile-drop method / D.N. Staicopolus // *Journal of Colloid Science*. — 1962. — 17 (5). — p. 439-447. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0095852262900557?via%3Dihub> (accessed: 27.04.2024). — DOI: 10.1016/0095-8522(62)90055-7.
40. Erbil H. Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review / H. Y. Erbil // *Surface Science Reports*. — 2014. — 69 (4). — p. 325-365. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572914000223> (accessed: 29.04.2024). — DOI: 10.1016/j.surfrep.2014.09.001.
41. Viades-Trejo J. Spinning drop method: From Young-Laplace to Vonnegut / J. Viades-Trejo, J. Gracia-Fadrique // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2007. — 302 (1-3). — p. 549-555. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775707002567> (accessed: 29.04.2024). — DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.03.033.

42. GOST 14236-81. Plenki polimernye. Metod ispytaniya na rastjazhenie [Polymer films. Tensile test method] — Introduced 1981-07-01. — Moskva: Publishing House of Standards, 1989.— 9 p. [in Russian]

43. Everett D. H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry / D. H. Everett // Pure and Applied Chemistry. — 1972. — 31. — p. 577-638. — URL: <https://publications.iupac.org/pac/31/4/0577/index.html> (accessed: 08.04.2024). — DOI: 10.1351/pac197231040577.