

УДК 66.081.6-278

СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ В УСЛОВИЯХ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА

© 2025 г. Т. Н. Рохманка¹, Е. С. Дмитриева¹, Т. С. Анохина¹, Ю. В. Костина¹,
Е. А. Грушевенко¹, *, Hoang Thanh Long²

¹Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиеva РАН, Ленинский пр., 29, Москва, 119991, Россия

²Southern Branch of Joint Vietnam–Russia Tropical Science and Technology Research Center,
Ho Chi Minh City 740500, Vietnam

*e-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.01.2025

После доработки 19.03.2025

Принята к публикации 02.04.2025

Одной из ключевых задач мембранный технологии является повышение устойчивости к засорению (фаулингу) и деградации поверхности мембран. В данной работе исследована стабильность свойств селективного слоя на основе фторсодержащих полисилоксанов при экспозиции в течение 6 месяцев на климатических площадках Вьетнама. В работе исследованы три композиционные мембранны на микрофильтрационной подложке МФФК-1 с селективными слоями: 1) полидециметилсиликсана (C10), 2) сополимера C10 и полисилоксана с трифтормилакрилатной боковой группой (C10–F3), 3) сополимера C10 и полисилоксана с перфтороктильной боковой группой (C10–ПФО). Проанализировано сравнение изменения состава и свойств поверхности селективного слоя, а также газотранспортных свойств до и после экспозиции на испытательных площадках. Показано, что для мембран на основе фторсодержащих полисилоксанов (C10–F3 и C10–ПФО) наблюдается меньшее засорение и деградация полимера селективного слоя. Для образца C10 отмечено разрушение боковых алкильных фрагментов и повышение концентрации атомов кислорода на поверхности селективного слоя, в том числе за счет осаждения микроводорослей. Мембранны C10–F3 продемонстрировали наибольшую стабильность газопроницаемости по CO₂ и N₂ (изменение не более 10%) и наименьшую окислительную деструкцию.

Ключевые слова: композиционные мембранны, фторсодержащие полисилоксаны, засорение, климатические испытания в тропических условиях

DOI: 10.31857/S2218117225010044, EDN: LAODAW

ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых проблем, связанных с применением мембранных технологий, является проблема засорения (фаулинга) и деградации поверхности мембран. Фаулинг полимерных мембран – это процесс загрязнения поверхности мембран из-за осаждения на поверхности органических соединений, коллоидов, биологических объектов (биофаулинг) и неорганических отложений [1], который приводит к снижению производительности мембран, увеличению гидравлического сопротивления и ухудшению качества разделения [2]. Засорение поверхности мембран

и изменения ее физико-химических свойств сильно зависят от условий эксплуатации: влияет состав разделяемой смеси (наличие микроорганизмов, коллоидов, взвешенных веществ), условия эксплуатации (температура, давление, скорость потока), характеристики мембраны (гидрофильтрация, пористость, заряд поверхности), наличие предварительной обработки разделяемой смеси (коагуляция, фильтрация, обеззарождение) [3, 4]. Фаулинг является неизбежным процессом при эксплуатации мембран, однако правильный выбор методов предотвращения и очистки позволяет минимизировать его влияние и продлить срок службы мембранных систем.

Данная проблема характерна не только для полимерных мембран, но и в целом для полимерных покрытий [5], которые применяются в различных сферах [6] (медицина [7], транспорт [8] и пр.).

С целью минимизации влияния фаулинга на мембранные разделительные системы проводят как предварительную обработку разделяемой среды более грубыми фильтрами, так и обеззараживают и/или наносят специальные антифаулинговые составы на поверхность мембраны [9–11]. Для восстановления свойств применяют химическую промывку (использование кислот, щелочей или окислителей для удаления отложений) [12] и механическую очистку (обратная промывка, вибрация или ультразвуковая обработка) [13, 14]. Однако если загрязнение необратимо, оно приводит к изменению состава и свойств поверхности мембраны (полимера), вызванному ее деградацией под действием условий эксплуатации [15]. В этой связи требуется либо химическая или физическая модификация полимерных покрытий, либо разработка полимеров с низкой поверхностной энергией, что позволит значительно снизить засорение и деградацию мембран [16, 17]. Одним из распространенных подходов к снижению засорения поверхности является гидрофилизация [18], поскольку считается, что большинство фаулантов гидрофобны по своей природе. Модификация поверхности мембран предпочтительна из-за меньших капитальных затрат, возможности использования готовых промышленных материалов [19]. Для увеличения гидрофильности поверхностей прибегают к адсорбции [20, 21], прививке [22, 23], УФ-облучению [24], обработке плазмой [25, 26]. Все эти методы выглядят многообещающими в лабораторных масштабах. Однако их промышленное применение и внедрение является затруднительным. Например, адсорбированные слои могут быть легко удалены при длительном использовании. Привитые поверхности обычно стабильны. Но часто химикаты, используемые для прививки, небезопасны для окружающей среды. Обработка УФ-облучением или в плазменной камере нелегка для применения в больших промышленных масштабах. Альтернативным подходом предотвращения засорения поверхности в этом случае является нанесение антифаулинговых покрытий [27].

Одними из наиболее перспективных полимеров для создания антифаулинговых покрытий являются полисилоксаны. Они получили широкое распространение ввиду их низкой стоимости,

биосовместимости, хорошей пленкообразующей способности и адгезии [28]. Однако для повышения их устойчивости к загрязнениям важно минимизировать их поверхностную энергию. Это может привести к увеличению эффективности работы покрытий за счет снижения образования осадка на их поверхности [29]. Для придания полимерам силоксанового ряда более низких значений поверхностной энергии используется подход, заключающийся во введении в полимерную цепь фторсодержащих сегментов [30–32]. Данный подход обусловлен особенностями связи углерод–фтор. Связь C–F имеет одну из самых высоких энергий связи, составляющую порядка 480 кДж/моль. Такая высокая энергия связи приводит к низкой поляризуемости связи углерод–фтор, что, в свою очередь, обуславливает ряд таких свойств, как низкая растворимость, высокая термическая стабильность, инертность при контакте с агрессивными средами, а также устойчивость поверхности к засорению ввиду низкой адгезии [33]. Для получения фторированных полисилоксанов применяются такие подходы, как гидролиз фторированного органического силоксанового мономера, полимеризация силоксанов с раскрытием цикла или реакция гидросилирирования фторсодержащих олефинов [34–37].

Одним из наиболее известных фторированных полисилоксанов является поли(3,3,3-трифторпропилметилсилоксан) (ПТФПМС) [38]. С точки зрения поверхностной энергии эффекты групп CF_3- и $-\text{CH}_2-$ противоположны, причем группа CF_3- по своей природе более поверхностно активна, т.е. имеет более низкую поверхностную энергию, чем $\text{CH}-$. Ввиду этого ПТФПМС (13.6 мДж/м^2) обладает более низкой поверхностной энергией в сравнении с полидиметилсилоксаном (ПДМС = 22.8 мДж/м^2). Так, снижение поверхностной энергии происходит практически вдвое. Еще более низкие значения удалось получить в работе [39] путем синтеза поли(метилпропеноксифторалкил)силоксана. Было показано, что у полисилоксана с полиперфторалкиловым боковыми заместителем, содержащим 9 CF_2 -групп, значение поверхностной энергии составило 10.7 мДж/м^2 .

Цель данной работы заключается в разработке новых антифаулинговых покрытий на основе фторсодержащих полисилоксанов. В качестве образца сравнения для создания покрытий был выбран полидецилметилсилоксан как материал с высокой гидрофобностью. Важно, что процесс исследования фаулинга мембран проводился не в лабораторных условиях, а на испытательных

станциях Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра во Вьетнаме (проект Эколан Т-1.10 “Разработка компонентных материалов и термоградиентного метода опреснения морской воды в условиях тропического климата Вьетнама”). Климатические условия (значения и перепад температур, осадков, влажности, инсоляции) и места экспозиции мембран (лесистые зоны и приближенные к морю) трех испытательных станций различны. Исследование полученных антифауинговых покрытий проводили путем оценки состава поверхности и транспортных свойств мембран до и после экспозиции на климатических площадках.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Поли(децилметилсилоксан) (C10), полигибридилакрилатметилсилоксан) (F3–C10) и полигибридилакрилатметилсилоксан) (ПГО–C10) были синтезированы с использованием: полиметилгидросилоксана (ПМГС) ($M_n = 1900$ г/моль, ABCR, Германия); 1-децена (95%, Sigma-Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США); изооктана (ГХГ, “Компонент реактив”, Москва, Россия); 2,2,2-трифторэтилакрилат (99%, ООО “НПО “ПИМ-Инвест”, Москва, Россия), 1Н,1Н,2Н-перфтороктан-1-ен (ООО “НПО “ПИМ-Инвест”, Москва, Россия), катализатор Карстедта – комплекс платины 1,3-дивинил-1,1,3,3,3-тетраметилдисилоксан (0), раствор в ксиоле (95%, Sigma-Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США); полидиметилсилоксан с концевыми винильными группами (ПДМС) ($M_n = 25\,000$ г/моль, Sigma-Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США), толуол химической чистоты (“Компонент реактив”, Москва, Россия).

В качестве подложки для нанесения антифауинговых покрытий использовали МФФК-1 (“Владивосток”, Владивосток, Россия). Для исследования газотранспортных свойств полученных композиционных мембран применяли азот (99.99%, ООО “Аргон”, Россия) и углекислый газ (99.99%, НИИ КМ, Россия).

Синтез полисилоксанов

Для синтеза полидецилметилсилоксан (C10) полиметилгидросилоксан (ПМГС) смешивали с 15 мас.% раствором 1-децена в изооктане и перемешивали в течение 2 ч при температуре 60°C в присутствии катализатора Карстедта (1,3-ди-

винил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан комплекс платины (0), раствор в ксиоле). Затем к раствору добавляли 11 мас.% раствор полидиметилсилоксана винилтерминированного с $M_n = 25\,000$ г/моль (ПДМС) в изооктане в мольном соотношении ПДМС : ПМГС = 0.16. Продолжали перемешивание полученной реакционной смеси в течение часа, по истечении которого к реакционной смеси добавляли 3 мас.% раствор ПМГС в изооктане до стехиометрического соотношения 1-децена : ПМГС = 0.83. Реакционную смесь перемешивали до достижения вязкости 15–20 мПа·с. Полученный раствор стабилизировали ингибитором реакции – диметилмалеатом и использовали для получения мембран.

В случае синтеза сополимеров поли(трифторэтилакрилат-метилсилоксан)-поли(децилметилсилоксан) (F3–C10) к раствору ПМГС добавляли 15% мас. растворы 1-децена и 2,2,2-трифторэтилакрилата в толуоле в соотношении 1 : 1. А в случае синтеза сополимера полигибридилакрилатметилсилоксан–полиперфтороктилметилсилоксан) (ПГО–C10) к раствору ПМГС добавляли 15% мас. растворы 1-децена и 1Н,1Н,2Н-перфтороктена-1 в толуоле в соотношении 4 : 1.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Калориметрические исследования выполнялись на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы Mettler Toledo марки DSC823 при скорости изменения температуры 10 град/мин в атмосфере аргона в диапазоне температур от –100 до +50°C. Исследование проводилось для образцов исходных полимерных материалов (пленок).

Получение плоских композиционных мембран

Селективный слой силоксана наносился из раствора полимеров в растворителе на микрофильтрационную подложку МФФК-1. Композитные мембранные затем получали путем прикосновения пористой микрофильтрационной подложки к поверхности полимерного раствора, аналогично процессу, описанному в одной из предыдущих работ [40]. Метод “прикосновения” заключается в протягивании подложки по поверхности полимерного раствора с образованием мениска при контакте. Такой метод нанесения минимизирует затекание полимера в поры подложки.

Условное обозначение полученных полимеров и композиционных мембран представлено в табл. 1.

Таблица 1. Условное обозначение композиционных мембран с антифаулинговыми покрытиями

Полимер	Условное обозначение полимера	Условное обозначение мембранны
поли(децилметилсилоксан)	C10	M-C10
сополимер поли(трифтотретилакрилат-метилсилоксан)а–поли(децилметилсилоксан)а (1:1)	F3–C10	M-F3
сополимер поли(децилметилсилоксан–полиперфтороктилметилсилоксан)а (4:1)	ПФО–C10	M–ПФО

Исследование композиционных мембран

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (EDX)

Для характеристики структуры и морфологии мембран использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). СЭМ проводили на настольном СЭМ Thermo Fisher Phenom XL G2 (Thermo Fisher Scientific, Массачусетс, США). Поперечные срезы мембран готовили в жидком азоте после предварительного погружения образцов в изопропанол. Тонкий (5–10 нм) слой серебра наносили на подготовленные образцы в вакуумной камере (примерно 0.01 мбар) с помощью настольного магнетронного распылительного устройства Cressington 108 auto Sputter Coater (Великобритания). Ускоряющее напряжение, используемое при получении изображений, составляло 15 кэВ. EDX спектры регистрировали при напряжении 15 кВ в режиме картирования с использованием детектора BSD Full.

Исследование фаулинга поверхности образцов композиционных мембран

Исследование проводилось на трех климатических испытательных станциях Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-

исследовательского и технологического центра (Тропического центра) в рамках проекта Эколан Т-1.10. В табл. 2 представлены характерные климатические особенности для местности, в которой расположены климатические испытательные станции (КИС) Хоа Лак (ближайший город Ханой) и Кон Зо (ближайший город Хошимин) и морская научно-исследовательская испытательная станция (МНИИС) Дам Бай (ближайший город Нячанг). Образцы располагали на бетонной площадке на открытом воздухе.

Оценку фаулинга и изменения свойств поверхности селективного слоя композиционных мембран производили путем сопоставления газопроницаемости мембран, ИК-спектров, углов смачивания водой, а также СЭМ-снимков поверхности с энергодисперсионным анализом до и после экспозиции образцов на климатических площадках в течение 6 месяцев.

Исследование поверхности композиционных мембран

Элементный состав поверхности мембран до и после экспозиции оценивали с помощью метода энергодисперсионной спектроскопии. Данным модулем оснащен сканирующий электронный микроскоп Phenom XL G2 Desktop SEM (Thermo Fisher Scientific, Массачусетс, США).

Таблица 2. Характерные климатические особенности испытательных станций Тропического центра

Локация натурных испытаний	Тип климата (согласно классификации климатов Кеппен–Гейгера)	Диапазон температур (мин–макс), °C [41]		Количество осадков, мм/месяц	Примечание
		День	Ночь		
Хоа Лак	Влажный субтропический климат с муссонным влиянием (Cwa – умеренно-мягкий, сухая зима, жаркое лето)	21–36	15–27	29–204	Станция расположена в лесной местности
Дам Бай	Тропический влажный и сухой климат (As – тропический, сухое лето)	25–31	21–25	49–238	Станция расположена на берегу моря
Кон Зо	Тропический влажный и сухой климат (Aw – тропический, сухая зима)	32–36	23–27	20–386	Станция расположена в лесной местности

Для определения изменения химической структуры поверхности мембран были зарегистрированы ИК-НПВО-спектры мембран до и после их экспозиции. ИК-НПВО-спектры образцов мембран регистрировали на приставке нарушенного полного внутреннего отражения (кристалл ZnSe, диапазон сканирования 50 cm^{-1} , разрешение 2 cm^{-1} , диапазон длин волн $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, помещенной в кюветное отделение ИК-спектрометра IFS-66v/s, Bruker, Биллерики, Массачусетс, США).

Измерения углов смачивания проводили стандартным методом лежащей капли на гoniометре ЛК-1 производства ООО “НПЦ Открытая наука” (Красногорск, Россия). Сбор данных и последующая цифровая обработка изображений капель для прямого расчета углов по уравнению Юнга–Лапласа осуществлялись с помощью программы DropShape. Погрешность измерений составляла $\pm 2^\circ$. Температура, при которой проводились эксперименты, равнялась температуре окружающей среды и составляла $21 \pm 2^\circ\text{C}$. Исследование проводилось для образцов исходных полимерных материалов (пленок), а также для композиционных мембран до и после экспозиции на климатических площадках.

Изучение газопроницаемости композиционных мембран

Сравнение транспортных свойств композиционных мембран до и после экспозиции на климатических площадках проводили по данным газопроницаемости по CO_2 и N_2 . Активная площадь мембранных составляла 18.1 cm^2 . Измерения проводили при комнатной температуре ($23.6\text{--}25.0^\circ\text{C}$) и при постоянном давлении над мембраной 1.2–1.7 atm и под мембраной 1 atm.

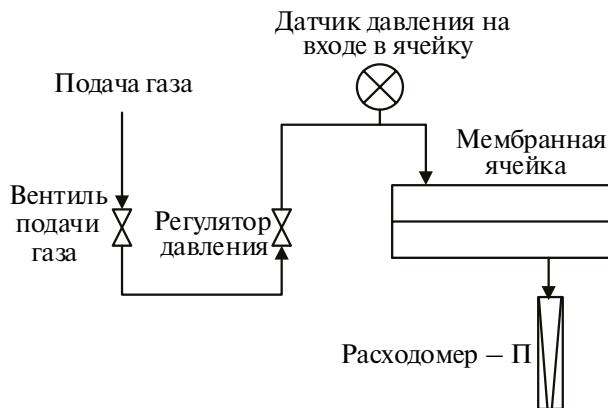


Рис. 1. Лабораторная установка для измерения газопроницаемости смеси.

Поток газа измеряли с помощью пузырькового расходомера на лабораторной установке (рис. 1). Проницаемость композиционной мембраны рассчитывали по первой производной зависимости потока от перепада давления. Селективность мембран (α) определяли из отношения проницаемостей CO_2 к N_2 . Стандартное отклонение экспериментальных данных было ниже 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства синтезированных полимеров

На термограммах образцов фторсодержащих со-полимеров обнаружено наличие пика плавления, обнаруженного ранее для полиалкилметилсиликсанов [42]. Поскольку фторсодержащие полисилоксаны, исследованные в данной работе, представляют собой сополимеры с C10, полученные величины температур плавления близки и, вероятно, соответствуют плавлению кристаллитов, образованных децильными группами. Такое предположение подтверждают данные, представленные в табл. 3.

Таблица 3. Температура плавления (t_m) и энталпия плавления (ΔH) для сшитых полимеров

Полимер	$t_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$
C10	-43.3	-23.6
F3–C10	-42.3	-11.3
ПФО–C10	-42.8	-21.3

Введение трифторакрилатных боковых заместителей в C10 приводит к сглаживанию пика кристаллизации (снижается энталпия плавления). Вероятно, трифтотриакрилатные заместители не образуют отдельной фазы. Стоит отметить, что температуры плавления для C10, F3–C10 и ПФО–C10 близки, что позволяет говорить о том, что данный пик соответствует плавлению именно кристаллитов C10 в составе сополимеров.

Термограммы для полимеров были получены в диапазоне температур от -100 до $+45^\circ\text{C}$. Из этого следует, что под влиянием температуры при экспонировании в климатических условиях Вьетнама синтезированные образцы, скорее всего, не будут претерпевать каких-либо критических изменений, которые могут привести к ухудшению их свойств. Известно, что, например, диапазон температуры провинций северного Вьетнама (Ханой) не превышает 40°C [43].

Для полученных образцов C10, F3–C10, ПФО–C10 были измерены углы смачивания водой. Исследуемые материалы относятся к гидрофобным материалам. Однако наблюдается незначительное снижение значений контактных углов для фторсодержащих образцов в сравнении с C10.

Величина контактного угла для образца C10, не имеющего в составе атомов фтора, составила 103°. Введение перфтороктильных заместителей приводит к уменьшению его значения на 5%, а введение трифтормилакрилатных заместителей привело к увеличению значения контактного угла на 5%. Такая разница обусловлена тем, что ПФО–C10 имеет в своем составе значимое количество групп $-\text{CF}_2-$, для которых характерны гидрофильные свойства [38]. А для F3–C10, напротив, наблюдается небольшое повышение контактного угла, связанное с введением в полимер гидрофобных CF_3 -групп [38]. Небольшое снижение величины контактного угла с введением перфтороктильных боковых заместителей в C10 коррелирует с утверждением авторов работы [44], где было отмечено, что наличие фтора в полимере гидрофилизует поверхность материала. Аналогичный эффект был показан в работе [45]. В ней продемонстрировано, что синтезированные полисилоксаны с перфтороктильными и метакрилатными боковыми группами характеризуются более низкими углами смачивания, равными ~94.7°.

Влияние длительной экспозиции в климатических условиях Вьетнама на морфологию мембран

При экспонировании образцов в тропическом климате материал подвергается воздействию климатических факторов: температура, инсоляция, влажность воздуха; возможна деструкция макромолекул, образование биопленок и адсорбция пылевых частиц на поверхности.

Синтезированные полисилоксаны однородным и равномерным слоем нанесли на поверхность МФФК-1. Поверхности селективного слоя исходных композиционных мембран характеризуются как ровные и однородные покрытия. СЭМ-снимки бокового скола полученных композиционных мембран представлены на рис. 2. Исходя из микрофотографий СЭМ, толщина селективного слоя составила $\sim 4.0 \pm 0.5$ мкм. После натурного экспонирования мембран в течение 6 месяцев образцы были аккуратно промыты дистиллированной водой с целью удаления обратимо осевших частиц (пыли). На поверхности селек-

тивного слоя визуально (рис. 3) и на СЭМ-изображениях (рис. 2) зарегистрировано образование отложений.

Из рис. 3 можно увидеть, что наибольшее загрязнение наблюдается для всех образцов после экспозиции в условиях климатической площадки Хоа Лак (Ханой).

Изменение контактного угла смачивания поверхности композиционных мембран до и после их экспонирования приведено на рис. 4.

Изменение величин контактных углов смачивания после натурных экспериментов свидетельствует о том, что на поверхности мембран формируется осадок различной природы и/или присутствует деградация полимера селективного слоя. Для всех исследованных мембран обнаружено повышение величины угла смачивания водой после экспозиции на КИС Хоа Лак. С учетом того, что для этих мембран характерна и наиболее визуально загрязненная поверхность, а по данным СЭМ отмечено наибольшее число частиц, то можно предположить, что такое увеличение значения контактного угла смачивания связано с изменением шероховатости поверхности, а не с ее химическим составом. После экспонирования мембран на КИС Кон Зо изменения контактного угла смачивания не происходит в пределах погрешности. После экспонирования мембран на МНИИС Дам Бай наблюдается небольшое снижение величины контактного угла смачивания. Причиной такого изменения свойства поверхности может быть окисление функциональных групп полимеров на поверхности, обусловленное наибольшим уровнем инсолиации на данной климатической станции.

Для определения элементного состава обнаруженного осадка поверхность мембран была исследована методом СЭМ, совмещенным с энергодисперсионным анализом (табл. 4).

Из данных табл. 4 можно увидеть, что после экспозиции на поверхности увеличивается содержание атомов кислорода. Так, для образца C10 наблюдается 10-кратное увеличение массовой концентрации кислорода после натурных испытаний на всех станциях. Кроме того, стоит отметить, что наименьшее изменение распределения элементов на поверхности относительно исходной мембранны наблюдается после экспозиции на площадке в Хошимине, а наибольшее – в Ханое.

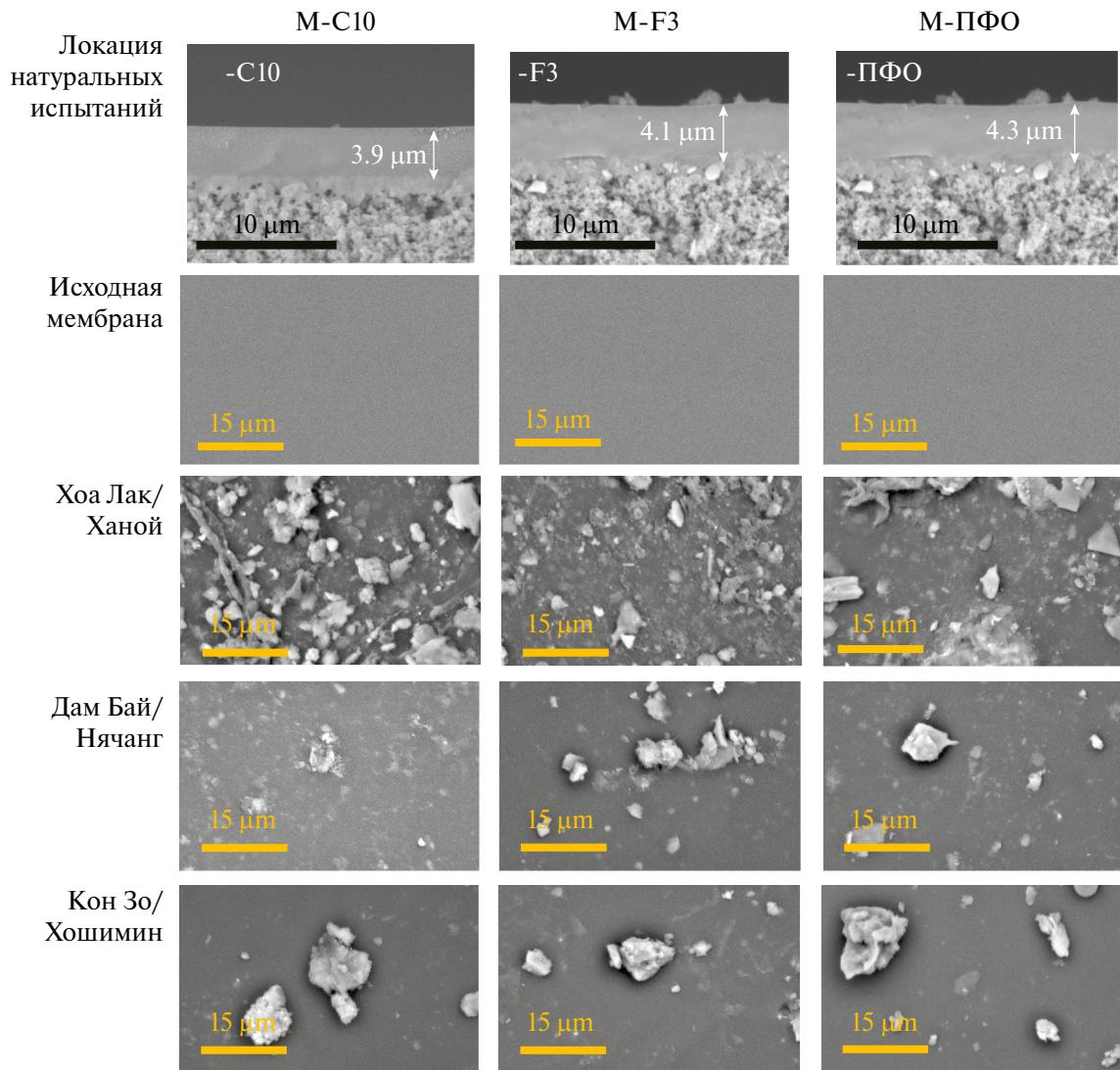


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности селективного слоя мембран М–С10, М–F3 и М–ПФО до и после длительной экспозиции в условиях климата Вьетнама.

Аналогично тенденции в изменении морфологии поверхности селективного слоя на СЭМ-изображениях, наибольшее увеличение атомов кислорода на поверхности мембран наблюдалось после их экспонирования на КИС Хоа Лак около г. Ханой. Тенденция изменения массовой концентрации углерода на поверхности мембран М–С10 и М–F3 имеет схожий характер с тенденцией изменения концентраций атомов кислорода. На поверхности мембран М–F3 можно предположить образование осадка, содержащего атомы углерода и кислорода. Для мембранны М–ПФО, напротив, возможно, загрязнение поверхности связано с осаждением небольших частиц песка, поскольку возрастает относительная концентрация кремния и кисло-

рода на поверхности. Таким образом, изменение элементного состава селективного слоя мембран после длительной экспозиции в различных климатических условиях Вьетнама говорит об отложении различного рода соединений.

Анализ изменения химической структуры на поверхности композиционных мембран

Анализ изменения химической структуры на поверхности композиционных мембран до и после длительного натурного экспонирования проводили методом ИК-НПВО-спектроскопии. На рис. 5–7 представлены спектры в среднем ИК-диапазоне и фрагменты этих спектров в области поглощения определен-

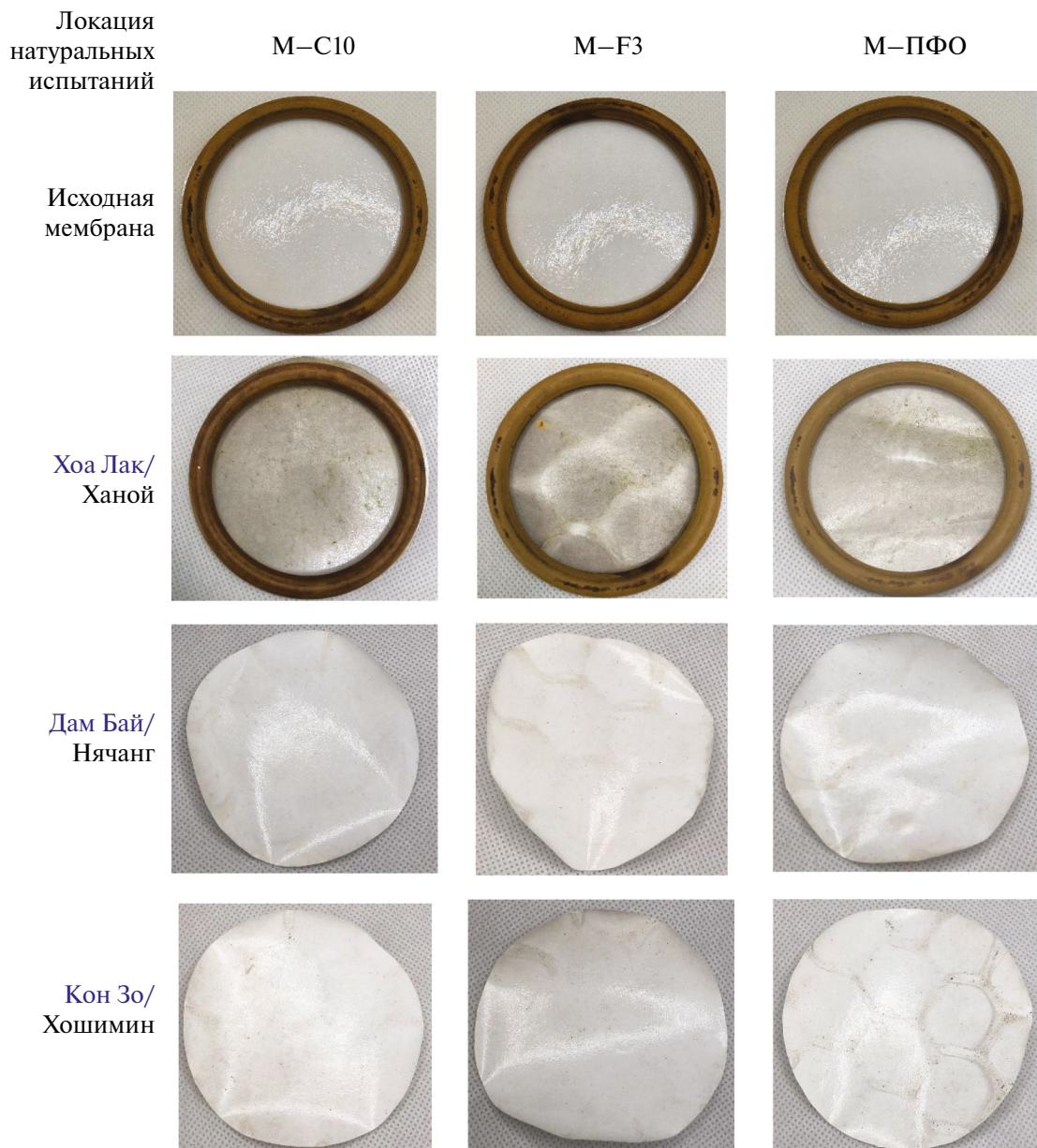


Рис. 3. Оптические изображения мембран M-C10, M-F3 и M-ПФО до и после длительной экспозиции на КИС Кон Зо и Хоа Лак и МНИИС Дам Бай.

ных функциональных групп исходных мембран 90M-C10, M-F3 и M-ПФО и таких же мембран после 6 месяцев экспонирования на испытательных станциях Тропического центра, расположенных в разных климатических зонах Вьетнама: исходная мембрана (кривая 1), мембранны после экспозиции на КИС Хоа Лак (Ханой) (кривая 2), Кон Зо (Хошимин) (кривая 3) и МНИИС Дам Бай (Нячанг) (кривая 4). Спектры исходных мембран полностью соответствуют химической структуре полисилоксанового полимера селективного слоя мембранны. Общим для спектров

всех образцов является отсутствие полосы поглощения валентных колебаний связей Si—H (2168 см^{-1}) от модифицируемого ПМГС. Остальные функциональные группы полимеров хорошо определяются: валентные колебания метильных (~ 2960 и 2870 см^{-1}) и метиленовых групп (2922 и 2853 см^{-1}), соответствующие им деформационные колебания (1465 см^{-1} и ниже по значению волнового числа) и слабоинтенсивная полоса поглощения с максимумом при 722 см^{-1} , соответствующая скелетным колебаниям углеродной цепи при количестве метиленовых групп

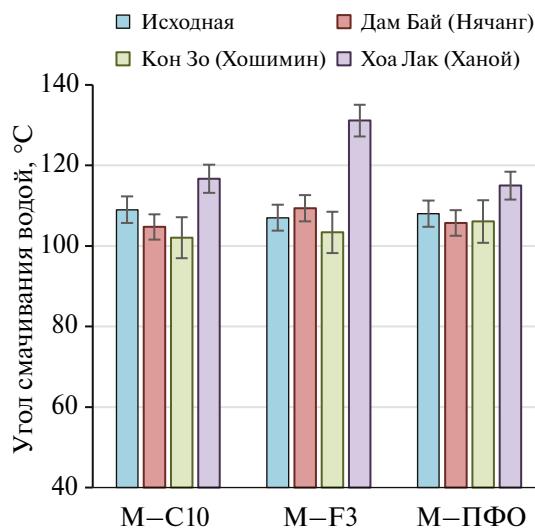


Рис. 4. Изменения контактного угла смачивания поверхности селективного слоя композиционных мембран М–С10, М–F3 и М–ПФО до и после экспозиции в течение 6 месяцев на испытательных станциях Тропцентра.

подряд больше 4; валентные и деформационные колебания связей Si–O силоксановой группы ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$), связей Si–C диметилсилоксановой (788 см^{-1}); полосы поглощения CF-связей расположены выше 1164 см^{-1} по значению волнового числа и частично перекрываются полосой

поглощения Si–O-связи. В ИК-НПВО-спектрах мембран после экспонирования наблюдаются изменения в положении и интенсивности полос поглощения основных функциональных групп, которые необходимо рассмотреть подробнее.

Фотоокислительную деструкцию полимеров можно разделить на 2 основных процесса: поглощение фотонов УФ-В способно инициировать соответствующие реакции разрыва цепи, так как энергия фотонов сопоставима с энергией связи C–H в полимерной цепи, а излучение УФ-А инициирует процессы окисления. Средневолновой ультрафиолет (УФ-Б, 280–315 нм) в основном поглощается атмосферой, однако анализ данных ежедневных наблюдений на испытательных станциях (данные предоставлены вьетнамской стороной) показал, что доля УФ-Б в общем УФ-излучении составляет 2.3, 3.7 и 0.9% на станциях Хоа Лак, Дам Бай и Кон Зо соответственно. Из результатов годовых измерений УФ-излучения на испытательных станциях при предположении, что иные важные воздействия отсутствуют, излучение УФ-В должно оказывать наибольшее влияние на образцы, размещенные на экспонирование на МНИИС Дам Бай (разрыв связей), а излучение УФ-А – на образцы, размещенные на экспонирование на КИС Кон Зо (окисление).

Таблица 4. Элементный состав поверхности композиционных мембран до и после длительной экспозиции в условиях климата Вьетнама

Мембрана	Локация	Концентрация атомов на поверхности перед экспонированием, % мас.				Концентрация атомов на поверхности после экспонирования, % мас.			
		C	O	Si	F	C	O	Si	F
M-C10	Хоа Лак (Ханой)	54.2 ± 2	2.1 ± 1	33.7 ± 4	–	50.8 ± 1	30.2 ± 1	19.0 ± 1	–
	Дам Бай (Нячанг)					56.8 ± 1	20.6 ± 2	22.6 ± 1	–
	Кон Зо (Хошимин)					58.0 ± 2	21.1 ± 1	20.9 ± 3	–
M-F3	Хоа Лак (Ханой)	44.5 ± 3	18.0 ± 2	35.1 ± 2	2.3 ± 0.5	52.1 ± 2	28.3 ± 1	18.7 ± 3	0.85 ± 0.1
	Дам Бай (Нячанг)					54.4 ± 1	21.9 ± 2	23.0 ± 2	0.70 ± 0.2
	Кон Зо (Хошимин)					57.1 ± 2	18.6 ± 2	23.7 ± 1	0.61 ± 0.1
M-PFO	Хоа Лак (Ханой)	67.1 ± 2	13.6 ± 2	19.0 ± 3	0.33 ± 0.1	57.6 ± 1	21.9 ± 1	20.2 ± 2	0.43 ± 0.1
	Дам Бай (Нячанг)					56.8 ± 1	19.0 ± 2	23.6 ± 1	0.61 ± 0.2
	Кон Зо (Хошимин)					62.3 ± 2	14.8 ± 1	20.8 ± 3	2.1 ± 0.4

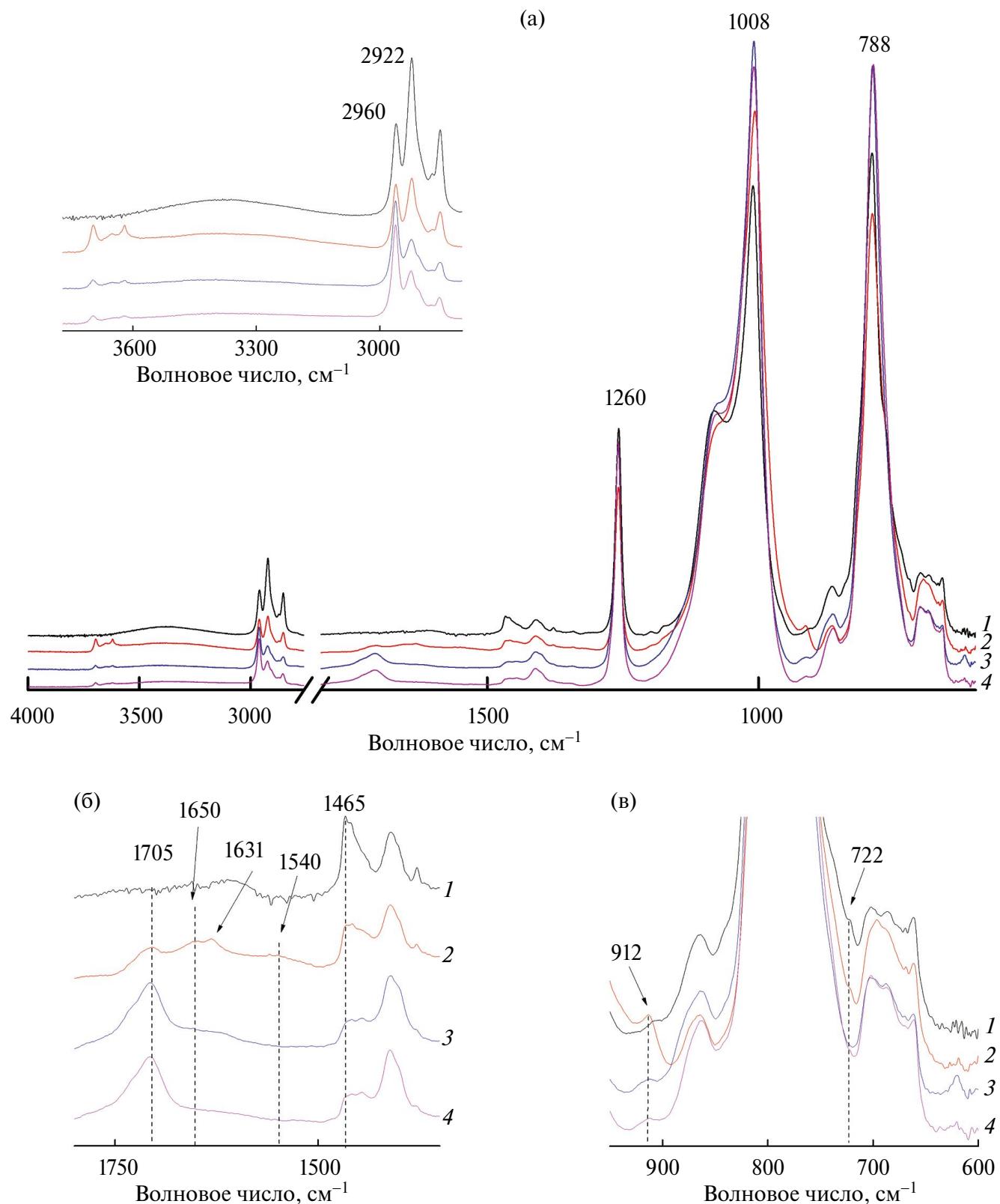


Рис. 5. ИК-НПВО-спектры исходной мембраны М–10 (кривая 1) и мембран М–10 после экспонирования на КИС Хоа Лак (кривая 2), Кон Зо (кривая 3) и МНИИС Дам Бай (кривая 4) в средней области ИК-спектра (а), в области поглощения C=O-связей (б) и колебаний скелета CH-связей при $-(\text{CH}_2)_4-$ (в). На врезке – область поглощения валентных колебаний CH- и ассоциированных NH-связей.

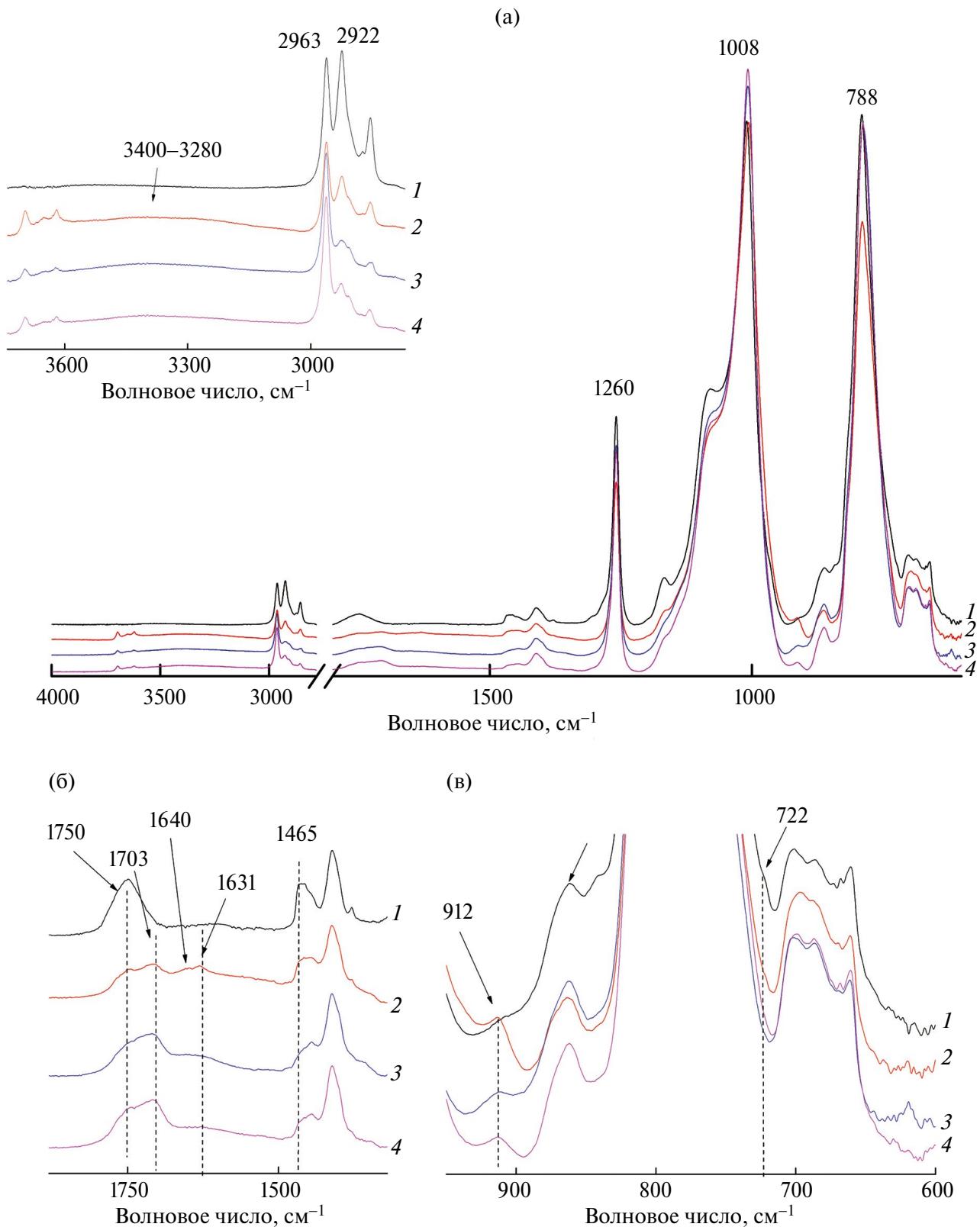


Рис. 6. ИК-НПВО-спектры исходной мембраны М–F3 (кривая 1) и мембран М–F3 после экспонирования на КИС Хоа Лак (кривая 2), Кон Зо (кривая 3) и МНИС Дам Бай (кривая 4) в средней области ИК-спектра (а), в области поглощения C=O-связей (б) и колебаний скелета CH-связей при $-(\text{CH}_2)_4-$ (в). На врезке – область поглощения валентных колебаний CH- и ассоциированных NH-связей.

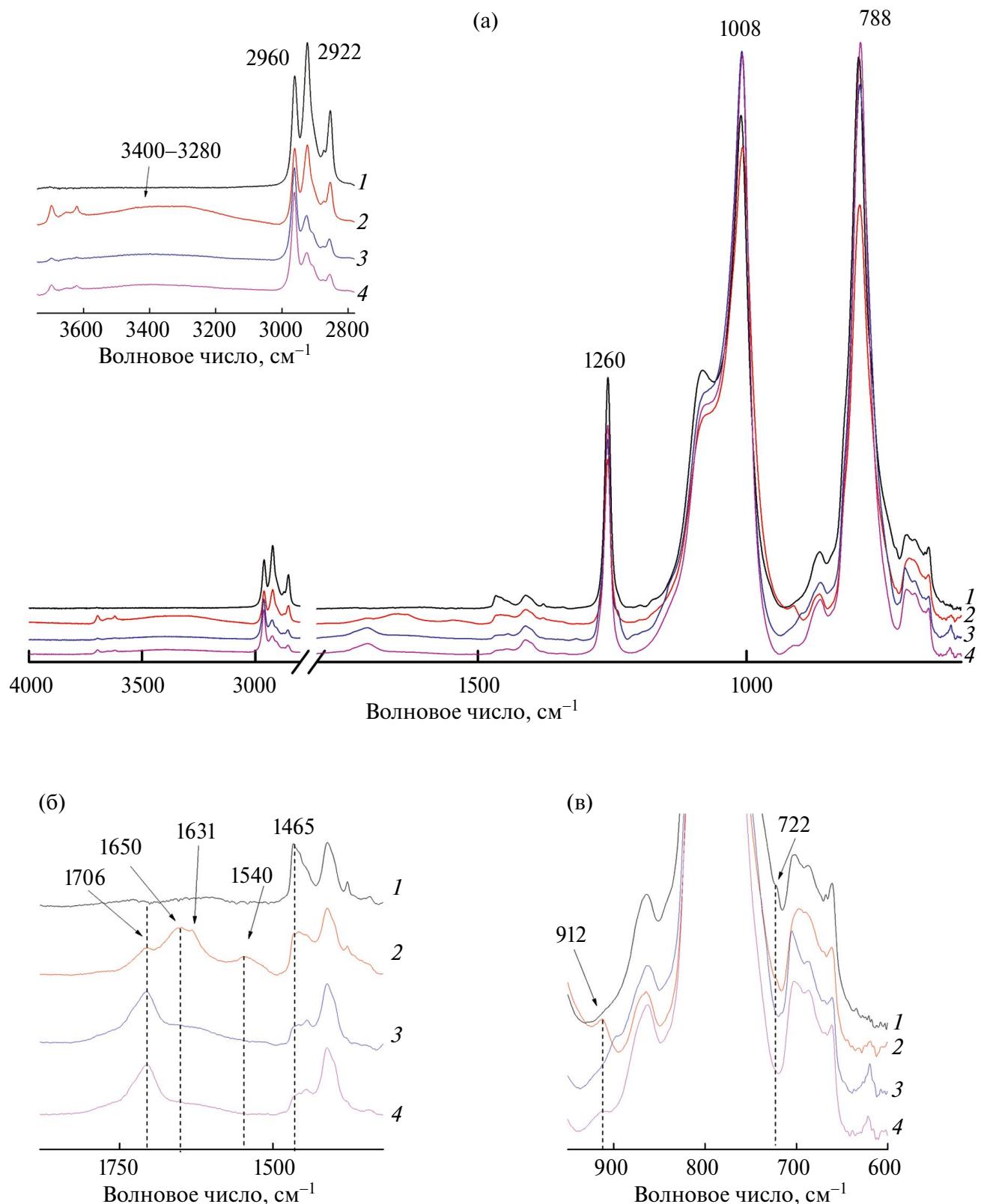


Рис. 7. ИК-НПВО-спектры исходной мембраны М–ПФО (кривая 1) и мембран М–ПФО после экспонирования на КИС Хоа Лак (кривая 2), Кон Зо (кривая 3) и МНИИС Дам Бай (кривая 4) в средней области ИК-спектра (а), в области поглощения C=O-связей (б) и колебаний скелета CH-связей при $-(\text{CH}_2)_4-$ (в). На врезке – область поглощения валентных колебаний CH- и ассоциированных NH-связей.

Деструкция полимерной цепи

Снижение интенсивности полос поглощения метиленовых групп (деструкция полимерной цепи) отмечено для всех мембран после экспонирования. Интенсивность полос поглощения валентных (2922 и 2854 cm^{-1}), деформационных (1465 cm^{-1}) колебаний С–Н-связей и – особенно – скелетных колебаний в группе $-(\text{CH}_2)_x-$, где $x > 4$ (722 cm^{-1}), свидетельствует об уменьшении длины углеводородной цепи (рис. 5–7в). Отношение A_{2923}/A_{2960} иллюстрирует относительное содержание CH_2/CH_3 -групп в каждом полимере, и можно оценить степень сохранности метиленовых групп, приняв исходное отношение за 100% (рис. 8).

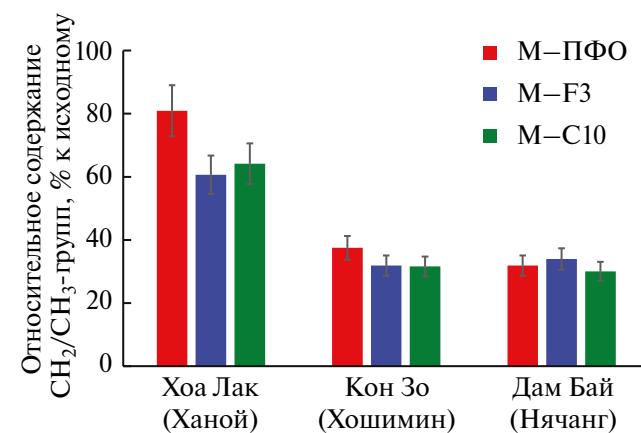


Рис. 8. Относительное содержание CH_2/CH_3 -групп в полисилоксановых мембранных в зависимости от климатических условий Вьетнама, % к исходному.

Исходя из уменьшения содержания метиленовых групп на поверхности пленок после экспонирования, можно утверждать, что наибольшая степень деградации наблюдается для пленок, экспонировавшихся на КИС Кон Зо и МНИИС Дам Бай, а наименьшая – для пленок, экспонировавшихся в климате КИС Хоя Лак. При этом наиболее стабильная по этому критерию в климате Хоя Лак – мембрана М–ПФО. Учитывая, что доля УФ-Б-излучения по данным годовых измерений на КИС Кон Зо наименьшая из трех станций (рис. 9а), то такая высокая степень деградации мембранны при экспонировании на КИС Кон Зо должна происходить под влиянием дополнительных факторов, например влажности (рис. 9б). Влажность на КИС Кон Зо близка к 100% (даные предоставлены вьетнамской стороной).

Деструкция полимерной цепи должна сопровождаться появлением новых концевых функциональных групп. Наличие в спектрах мембран, экспонировавшихся на КИС Хоя Лак, слабоинтенсивной полосы поглощения при 912 cm^{-1} одновременно с 1631 cm^{-1} свидетельствует о наличии в поверхностном слое пленок винильной группы $-\text{CH}=\text{CH}_2-$, которая может образовываться вследствие фотоокислительной деструкции С–С-связей. Возможное увеличение количества метильных групп у атомов Si при этом незначительно: изменение соотношения оптической плотности полосы поглощения валентных и деформационных колебаний связей Si–O силоксановой группы к оптической плотности полосы поглощения связей Si–C диметилсилоксановой ($A_{\text{SiO}}/A_{\text{SiC}} = A_{1008}/A_{788}$) не превышает 0.05 и не оказывается критически на транспортных свойствах мембран (раздел 3.6).

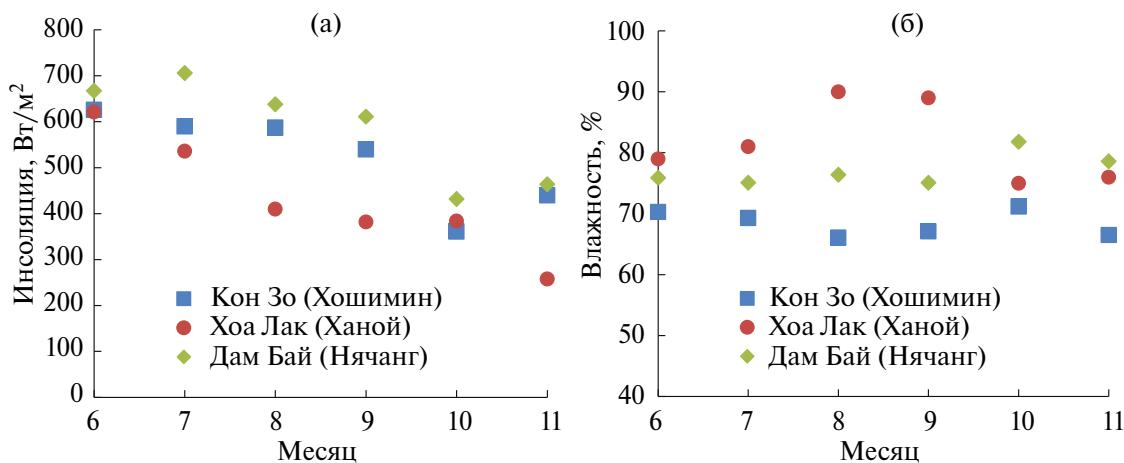


Рис. 9. Данные изменения инсоляции (а) и влажности воздуха (б) в период с июнь (6) по ноябрь (11) на климатических площадках Вьетнама.

Окисление мембран

В химической структуре мембранны M-C10 отсутствуют карбонильные группы (кривая 1, рис. 5), однако в ИК-НПВО-спектрах мембран после их экспонирования на МНИИС Дам Бай и КИС Кон Зо (кривые 3 и 4 соответственно) проявляются полосы поглощения C=O-связей при 1706 см^{-1} , а в ИК-НПВО-спектре мембранны, размещенной на экспонировании на КИС Хоя Лак, кроме этой – и полосы поглощения с максимумами при 1650 и 1540 см^{-1} (рис. 5б). В совокупности с широкой полосой поглощения в области $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ в ИК-НПВО-спектре этой мембранны, а также индивидуальными максимумами при 3700 и 3618 см^{-1} можно говорить о присутствии на поверхности пленки после экспонирования C=O-связей от карбоксильных, амино- и амидогрупп, а наличие при этом и полос поглощения неассоциированных OH-связей можно интерпретировать как указание на возможное существования пептидов на поверхности пленок.

Следует отметить, что в спектрах пленок, экспонировавшихся на КИС Кон Зо и МНИИС Дам Бай, полос поглощения с максимумами при 1650 и 1540 см^{-1} не зарегистрировано, как и увеличения интенсивности в области поглощения ассоциированных NH-связей ($3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$). Учитывая внешний вид пленок после экспонирования на КИС Хоя Лак (зеленоватые пятна, рис. 2), можно говорить о высокой вероятности присутствия на поверхности мембранны биопленок, например из микроводорослей.

Мембранны M-F3 содержат в структуре сложноэфирную группу, которой в ИК-НПВО-спектре соответствует полоса поглощения валентных колебаний C=O-связей при 1750 см^{-1} (рис. 6). После экспонирования в тропическом климате максимум этой полосы поглощения сохраняется, однако появляются и новые (1703 , 1630 , 3700 и 3618 см^{-1}), что, аналогично рассмотренному выше, позволяет сделать предположение об образовании на поверхности амидов и/или пептидов. В отличие от мембранны M-C10, такое окисление наблюдается для всех мембранны, что обусловлено наличием в исходной структуре сложноэфирной группы.

Мембрана M-ПФО, характеризующаяся отсутствием сложноэфирных групп, но наличием перфторированного длинноцепочечного заместиеля, подвергается окислению аналогично M-C10. После экспонирования на КИС Хоя Лак в ИК-НПВО-спектре присутствуют полосы поглощения C=O-связей кислотных и амидогрупп,

неассоциированных OH- и ассоциированных NH-связей. После экспонирования на МНИИС Дам Бай и КИС Кон Зо в основном идентифицируются полосы поглощения C=O-связей карбонильных групп при незначительной интенсивности полос поглощения амидогрупп, что свидетельствует в пользу наличия на поверхности пленок малого количества пептидных структур. Карбонильная группа может появляться в ИК-спектре полимера при его деструкции под действием УФ-излучения.

В качестве показателя глубины окисления полимера рассчитывали увеличение интегральной интенсивности полос поглощения в диапазоне $1797\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ (область поглощения C=O-связей карбоксильных, сложноэфирных и амидных групп) к интегральной интенсивности этого же диапазона исходной мембранны (%). Результаты представлены на рис. 10.

По устойчивости к окислению мембрана M-F3 оказалась лучшей из трех исследованных, а мембрана M-ПФО – наименее устойчивой к окислению.

Анализируя полученный массив данных, можно констатировать, что деструкция полимерных цепей в мембранных увеличивается в условиях испытательных станций Тропцентра от севера к югу Вьетнама (Хоя Лак – Дам Бай – Кон Зо). Повышение содержания F повышает устойчивость мембранны к окислению.

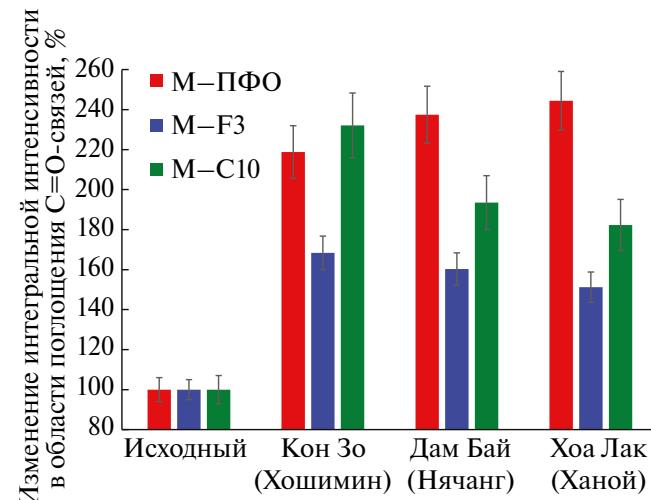


Рис. 10. Изменение интегральной интенсивности в области поглощения C=O-связей различных функциональных групп в ИК-НПВО-спектрах мембранны до и после экспонирования на испытательных станциях Тропцентра.

Изменение транспортных и разделительных характеристик композиционных мембран

Главная задача при исследовании стабильности свойств мембран при длительной экспозиции в условиях тропического климата Вьетнама сводится к сопоставлению газопроницаемости мембран до и после натурных испытаний. Газопроницаемость в данном случае является простым и доступным способом определения изменения транспортных свойств. Кроме того, данный способ не приводит к взаимодействию возможного осадка с разделяемой средой и позволяет оценить исключительно изменение массопереноса через мембрану. Для исходных мембран M-C10, M-F3 и M-ПФО характерны проницаемости по CO_2 и N_2 на уровне 0.40 ± 0.05 и 0.04 ± 0.01 , 0.29 ± 0.04 и 0.02 ± 0.01 , 0.47 ± 0.05 и 0.07 ± 0.02 соответственно. Идеальная селективность по паре газов CO_2/N_2 составила 8 ± 1 , 11 ± 1 , 7 ± 1 .

Исходя из значений проницаемостей по CO_2 и N_2 и идеальной селективности до и после экспозиции на испытательных площадках в климатических условиях Вьетнама были рассчитаны относительные изменения данных величин.

Проницаемости и селективности исходных мембран брались за 100%, и на них нормировались соответствующие проницаемости и селективности мембран после экспозиции. Для наглядности изменения транспортных свойств мембран после длительной экспозиции были построены гистограммы (рис. 11).

Как видно из представленных на рис. 11 данных, стабильность транспортных свойств мембран ключевым образом зависит от условий испытаний. Так, для образцов, экспонированных на КИС Кон Зо, наблюдается наибольшее изменение проницаемости и селективности, что соответствует наибольшему наблюдаемому окислению полимерных цепей (рис. 10). По данным газопроницаемости образца M-ПФО с площадки КИС Кон Зо можно предположить, что образец был поврежден механически, поскольку кратно возросла проницаемость по азоту и снизилась его селективность.

Деструкция алкильной боковой цепи в большей степени оказывает влияние на селективный слой мембранны M-C10 и наиболее выражена на площадке Хоа Лак (с наибольшей влажностью

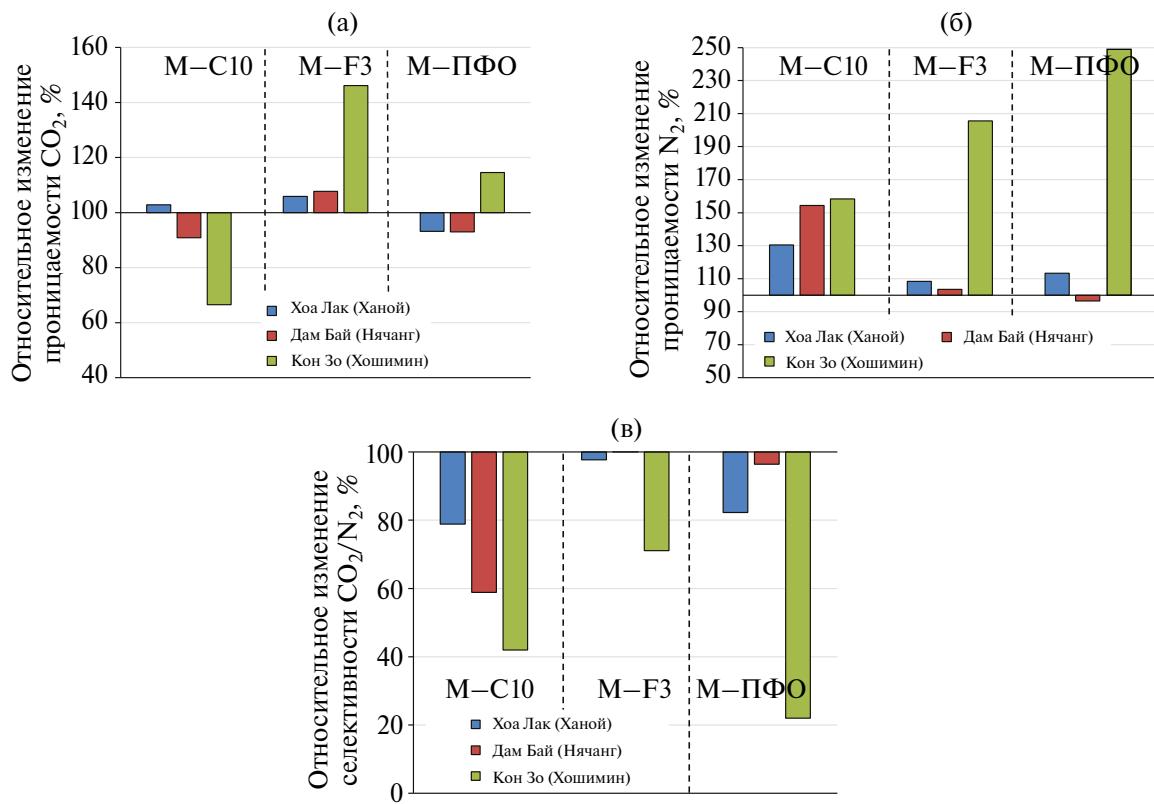


Рис. 11. Относительное изменение проницаемости CO_2 (а), N_2 (б) и идеальной селективности CO_2/N_2 (в) после экспозиции на испытательных станциях Тропцентра.

воздуха): после экспозиции обнаружено увеличение проницаемости CO_2 и N_2 на 30% и снижение селективности на 20%. В ряду исследованных мембран наибольшую стабильность свойств после экспозиции на площадке Хоа Лак продемонстрировал образец мембранны M–F3 (изменения селективности – 5%, изменение проницаемости по азоту и CO_2 – в пределах 10%).

При экспозиции на МНИИС Дам Бай наибольшую устойчивость к воздействию тропического климата продемонстрировала мембрана M–F3. Мембрана M–ПФО также показала хорошую стабильность свойств (изменение проницаемости и селективности не превысило 10–15%). Для мембранны M–C10 обнаружено снижение проницаемости на ~40% и изменение проницаемости N_2 на ~50%. Это может быть следствием совокупной термической и окислительной деструкции полимера.

Отдельно стоит отметить, что если относительное повышение газопроницаемости свидетельствует скорее о наличии термической или окислительной деструкции полимерных цепей, то снижение величины газопроницаемости позволяет говорить о фаулинге мембранны. Исходя из такого предположения, единственной мембранный в данном ряду, устойчивой к фаулингу, является M–F3. Вышеизложенные результаты свидетельствуют о высоком потенциале F3–C10 как антифаулингового защитного покрытия, а также расширяют спектр применения данного мембранныго материала для задач, требующих жестких условий эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование устойчивости к фаулингу и стабильности полимерных материалов в условиях тропического климата Вьетнама было изучено для полидецилметилсилоксана и его фторсодержащих сополимеров. Исходное предположение, что введение фторсодержащих боковых групп приводит к улучшению антифаулинговой способности, было проверено путем длительной экспозиции композиционных мембран на климатических испытательных станциях КИС Кон Зо (Хошимин) и Хоа Лак (Ханой) и МНИИС Дам Бай (Нячанг) в течение 6 месяцев. Проведено сравнение изменения состава мембран методом ИК-спектроскопии и энергодисперсионного анализа поверхности, свойств поверхности селективного слоя на основании снимков СЭМ и углов смачивания водой, а также газотранспортных свойств до и после экспозиции на климатических пло-

щадках. По данным ИК-спектроскопии установлено, что во влажном климате КИС Хоа Лак (Ханой) протекает деструкция алкильной боковой цепи; для полимеров после экспозиции на КИС Кон Зо (Хошимин) более характерна деградация вследствие окисления. Различие в скорости деструкции можно объяснить температурой экспонирования: средняя температура на КИС Кон Зо составляла $32 \pm 2^\circ\text{C}$, что как минимум на 4°C выше средней температуры на других испытательных площадках.

Образцы M–C10 и M–ПФО после экспозиции мембран на испытательных площадках Тропцентра подвержены фаулингу: наблюдается снижение газопроницаемости по CO_2 . Для образцов M–F3 наблюдается только увеличение проницаемости, что, по-видимому, связано с деструкцией полимера. Кроме того, мембрана M–F3 после экспозиции на двух из трех испытательных площадках обладала стабильными транспортными и разделительными характеристиками после 6-месячной экспозиции в условиях тропического климата Вьетнама (изменение в пределах 10%). Это свидетельствует о потенциале применения данного полимера как в качестве защитного антифаулинг-покрытия, так и в качестве мембранныго материала для сложных разделительных задач.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (ИНХС РАН) и в рамках совместной программы НИОКР Российско-Вьетнамского центра тропических исследований и технологий по теме Т-1.10 “Разработка компонентных материалов и термоградиентного метода опреснения морской воды в условиях тропического климата Вьетнама” № 1/2020/3 от 10.03.2020.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang W., Zhu Y., Wang L., Lv W., Dong B., Zhou W. Reversible and irreversible membrane fouling in hollow-fiber UF membranes filtering surface water: effects of ozone/powdered activated carbon treatment // RSC advances. 2021. V. 11 (17). P. 10323–10335.

2. Santos A.V., Lin A.R.A., Amaral M.C.S., Oliveira S.M.A.C. Improving control of membrane fouling on membrane bioreactors: A data-driven approach // *Chemical Engineering Journal*. 2021. V. 426. 131291.
3. Zhang R., Liu Y., He M., Su Y., Zhao X., Elimelech M., Jiang Z. Antifouling membranes for sustainable water purification: strategies and mechanisms // *Chemical Society Reviews*. 2016. V. 45 (21). P. 5888–5924.
4. Rana D., Matsuura T. Surface modifications for anti-fouling membranes// *Chemical reviews*. 2010. V. 110 (4). P. 2448–2471.
5. Magin C.M., Cooper S.P., Brennan A.B. Non-toxic antifouling strategies // *Materials today*. 2010. V. 13 (4). P. 36–44.
6. Wang F., Zhang H., Yu B., Wang S., Shen Y., Cong H. Review of the research on anti-protein fouling coatings material // *Progress in Organic Coatings*. 2020. V. 147. 105860.
7. Uwaezuoke O.J., Kumar P., Pillay V., Choonara Y.E. Fouling in ocular devices: implications for drug delivery, bioactive surface immobilization, and biomaterial design // *Drug Delivery and Translational Research*. 2021. V. 11 (5). P. 1903–1923.
8. Maan A.M.C. et al. Recent developments and practical feasibility of polymer-based antifouling coatings // *Advanced functional materials*. 2020. V. 30 (32). 2000936.
9. Apel P.Yu., Velizarov S., Volkov A.V., Eliseeva T.V., Nikonenko V.V., Parshina A.V., Pismenskaya N.D., Popov K.I., Yaroslavtsev A.B. Fouling and Membrane Degradation in Electromembrane and Baromembrane Processes // *Membranes and Membrane Technologies*. 2022. V. 4. P. 69–92.
10. Drews A. Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures // *Journal of membrane science*. 2010. V. 363 (1–2). P. 1–28.
11. Volkov V., Borisov I., Golubev G., Vasilevsky V., Matveev D., Bondarenko G., Volkov A. Sorption-assisted thermopervaporation method for organics recovery from ABE fermentation broth // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2020. V. 95 (1). P. 40–51.
12. Da-Silva-Correia L.H., Smith H., Thibodeau M.C., Welsh B., Buckley H.L. The application of non-oxidizing biocides to prevent biofouling in reverse osmosis polyamide membrane systems: a review // *AQUA-Water Infrastructure, Ecosystems and Society*. 2022. V. 71 (2). P. 261–292.
13. Daly S., Allen A., Koutsos V., Semião A.J. Influence of organic fouling layer characteristics and osmotic backwashing conditions on cleaning efficiency of RO membranes // *Journal of Membrane Science*. 2020. V. 616. 118604.
14. Rajendran D.S., Devi E.G., Subikshaa V.S., Sethi P., Patil A., Chakraborty A., Kumar V.V. Recent advances in various cleaning strategies to control membrane fouling: a comprehensive review // *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2024. P. 1–16.
15. Zhan M., Gwak G., Kim D.I., Park K., Hong S. Quantitative analysis of the irreversible membrane fouling of forward osmosis during wastewater reclamation: Correlation with the modified fouling index // *Journal of Membrane Science*. 2020. V. 597. 117757.
16. Zhao S., Liao Z., Fane A., Li J., Tang C., Zheng C., Kong L. Engineering antifouling reverse osmosis membranes: A review // *Desalination*. 2021. V. 499. 114857.
17. Khan R. Enhancing the pervaporation performance of PEBA/PVDF membrane by incorporating MAF-6 for the separation of phenol from its aqueous solution // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 256. 117804.
18. Liu W., Lin H., Wang J., Han Q., Liu F. Polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fibers modified by hydrophilic crosslinking network (HCN) for robust resistance to fouling and harsh chemical cleaning // *Journal of Membrane Science*. 2021. V. 630. 119301.
19. Salimi P., Aroujalian A., Iranshahi D. Graft copolymerization of zwitterionic monomer on the polyethersulfone membrane surface by corona air plasma for separation of oily wastewater // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 258. 117939.
20. Kim D.S., Kang J.S., Lee Y.M. Microfiltration of activated sludge using modified PVC membranes: Effect of pulsing on flux recovery // *Separation Science and technology*. 2003. V. 38 (3). P. 591–612.
21. Yang Q., Xu Z.K., Dai Z.W., Wang J.L., Ulbricht M. Surface modification of polypropylene microporous membranes with a novel glycopolymer // *Chemistry of Materials*. 2005. V. 17 (11). P. 3050–3058.
22. Iwata H., Ivanchenko M.I., Miyaki Y. Preparation of anti-oil stained membrane by grafting polyethylene glycol macromer onto polysulfone membrane // *Journal of Applied Polymer Science*. 1994. V. 54 (1). P. 125–128.
23. Crivello J.Y., Belfort G., Yamagishi H. Chem. Abstr. 1996, 124, 148194r; U.S. Patent 5,468,390, 1995.
24. Kilduff J.E., Mattaraj S., Pieracci J.P., Belfort G. Photochemical modification of poly (ether sulfone) and sulfonated poly (sulfone) nanofiltration membranes for control of fouling by natural organic matter // *Desalination*. 2000. V. 132 (1–3). P. 133–142.
25. Gancarz I., Pozniak G., Bryjak J., Bryjak M., Kunicki J. Plasma modification of polymer membranes. 2007.
26. Kim K.S., Lee K.H., Cho K., Park C.E. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment // *Journal of Membrane Science*. 2002. V. 199 (1–2). P. 135–145.
27. Lejars M., Margaillan A., Bressy C. Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings // *Chemical reviews*. 2012. V. 112 (8). P. 4347–4390.
28. Eduok U., Faye O., Szpunar J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials // *Progress in Organic Coatings*. 2017. V. 111. P. 124–163.

29. *Guo W., Ngo H.H., Li J.* A mini-review on membrane fouling // *Bioresource technology*. 2012. V. 122. P. 27–34.
30. *Li B.* Synthesis of POSS-containing fluorosilicone block copolymers via RAFT polymerization for application as non-wetting coating materials // *Progress in Organic Coatings*. 2015. V. 78. P. 188–199.
31. *Liu Y.* Synthesis and characterization of a novel fluorosilicone resin based on trifluoropropylalkoxysilane // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. V. 224. P. 40–46.
32. *Cornelius D.J., Monroe C.M.* The unique properties of silicone and fluorosilicone elastomers // *Polymer Engineering & Science*. 1985. V. 25 (8). P. 467–473.
33. *Peng H.* Synthesis and application of fluorine-containing polymers with low surface energy // *Polymer Reviews*. 2019. V. 59 (4). P. 739–757.
34. *Zhou C., Shen D., Chai C., Shi B., Zhu B., Wang G.* A low dielectric constant material synergized by calix[4]arene and benzocyclobutene units // *Journal of Materials Chemistry C*. 2023. V. 11 (31). P. 10509–10519.
35. *Rubinsztajn C., Chojnowski J., Mizerska U.* Tris(penta-fluorophenyl)borane-catalyzed Hydride Transfer Reactions in Polysiloxane Chemistry—Piers—Rubinsztajn Reaction and Related Processes // *Molecules*. 2023. V. 28 (16). 5941.
36. *Zhang S., Zhang Y., Wang Z., Qiao W.* Synthesis and characterizations of polystyrene materials with low dielectric constant and low dielectric loss at high frequency // *Journal of Applied Polymer Science*. 2023. V. 140 (27). e54012.
37. *Chen S., He T., Li Y., Li X., Zhuang Y., Wang X., Liu Y., Liu X.* Significantly reduced intrinsic dielectric constant and loss of nano-silica by direct fluorination // *Ceramics International*. 2023. V. 49 (14). P. 22816–22825.
38. *Owen M.J.* Surface tension of polytrifluoropropylmethysiloxane // *Journal of Applied Polymer Science*. 1988. V. 35 (4). P. 895–901.
39. *Graham P.* Fluoropolymers with very low surface energy characteristics // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2000. V. 104 (1). P. 29–36.
40. *Grushevenko E.A.* Effect of OH-Group Introduction on Gas and Liquid Separation Properties of Polydecylmethylsiloxane // *Polymers*. 2023. V. 15 (3). P. 723.
41. *Lyadov A.* Effects of the Tropical Climate of Vietnam on the Properties of Synthetic Greases with Urea Thickeners // *Petroleum Chemistry*. 2023. V. 63 (8). P. 1002–1008.
42. *Borisov I.L., Grushevenko E.A., Anokhina T.S., Bakhitin D.S., Levin I.S., Bondarenko G.N., Volkov A.V.* Influence of side chains assembly on the structure and transport properties of comb-like polysiloxanes in hydrocarbon separation // *Materials Today Chemistry*. 2021. V. 22. 100598.
43. *Noi P.T., Kappas M., Degener J.* Estimating daily maximum and minimum land air surface temperature using MODIS land surface temperature data and ground truth data in Northern Vietnam // *Remote Sensing*. 2016. V. 8 (12). P. 1002.
44. *Zhu H., Li X., Pan Y., Liu G., Wu H., Jiang M., Jin W.* Fluorinated PDMS Membrane with Anti-biofouling Property for in-situ Biobutanol Recovery from Fermentation-Pervaporation Coupled Process // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 609. 118225.
45. *Zheng X.* Fabrication of UV-curable fluorosilicone coatings with impressive hydrophobicity and solvent resistance // *Progress in Organic Coatings*. 2020. V. 144. 105633.

Stability of Polymer Composite Membranes Based on Fluorinated Polysiloxanes under Tropical Conditions

**T. N. Rohmanka¹, E. S. Dmitrieva¹, T. S. Anokhina¹, Yu. V. Kostina¹,
E. A. Grushevenko^{1, *}, Hoang Thanh Long²**

¹*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, 29 Leninsky pr., Moscow, 119991, Russia*

²*Southern Branch of Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center,*

Ho Chi Minh City 740500, Vietnam

*e-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

One of the key objectives of membrane technology is to improve the resistance to fouling (fouling) and degradation of membrane surface. In this work, the stability properties of selective layer based on fluorinated polysiloxanes were investigated during exposure for 6 months at climatic sites in Vietnam. Three composite membranes on MFFC-1 microfiltration substrate with selective layers: 1) polydecimethylsiloxane (C10), 2) copolymer of C10 and polysiloxane with trifluoroalkylacrylate side group (C10-F3), 3) copolymer of C10 and polysiloxane with perfluoroctyl side group (C10-PFO) were investigated in this work. A comparison of changes in the composition and surface properties of the selective layer, as well as gas transport properties before and after exposure to the test sites was analyzed. It is shown that for membranes based on fluorine-containing polysiloxanes (C10-F3 and C10-PFO) less clogging and degradation of the selective layer polymer

is observed. For sample C10, destruction of side alkyl fragments and increase in the concentration of oxygen atoms on the surface of the selective layer was observed, including due to the deposition of microalgae. Membranes C10-F3 showed the greatest stability of gas permeability by CO₂ and N₂ (change not more than 10%) and the least oxidative degradation.

Keywords: composite membranes, fluorinated polysiloxanes, fouling, climatic tests under tropical conditions