
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 66.081.6-278

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СУХО-МОКРОГО ФОРМОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА

© Д. Н. Матвеев, В. П. Василевский, И. Л. Борисов, В. В. Волков, А. В. Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: dmatveev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 27 сентября 2019 г.

После доработки 11 ноября 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Изучено влияние параметров процесса сухо-мокрого формования на свойства пористых половолоконных мембран из полисульфона. В качестве исследуемых параметров были выбраны величина воздушного зазора, давление над полимерным раствором, давление над внутренним осадителем и температура внутреннего осадителя. Изучено их воздействие на геометрические и морфологические свойства мембран. Выявлены оптимальные параметры для формования половолоконных мембран из полисульфона, перспективных для использования в качестве пористых подложек композиционных мембран. Достигнуты высокие величины газопроницаемости при размерах пор, обеспечивающих кнудсеновский режим течения: проницаемость по диоксиду углерода $P/l(CO_2) = 48.3 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, — и показаний идеальной селективности $\alpha = 2.63$ и $\alpha = 0.87$ для пар газов He/CO_2 и CO_2/N_2 соответственно.

Ключевые слова: полисульфон; половолоконная мембрана; сухо-мокрое формование; газопроницаемость

DOI: 10.31857/S004446182004009X

Половолоконные мембранны широко используются в процессах ультра- и микрофильтрации, мембранный дистилляции, обратного осмоса, газоразделения и в гемодиализе [1–5]. Активное применение данная конфигурация мембран получила благодаря высокой плотности упаковки мембран в модуле (отношение площади поверхности мембранны к объему модуля). Это, в свою очередь, позволяет повысить производительность и эффективность процесса разделения по сравнению, например, с мембранными плоского типа [2].

Получение мембранны в виде полого волокна осуществляется сухим или мокрым способом формования или сочетанием сухого и мокрого способов формования. В ходе формования половолоконной мембранны происходит инверсия фаз — процесс фазо-

вого разделения, в котором совершаются превращение жидкого раствора полимера в его твердое состояние [2]. Фазовое разделение может быть вызвано испарением растворителя, нерастворителем и термическим воздействием [6]. Несмотря на различия в способах получения половолоконных мембран, во всех случаях полимерные растворы или их смеси экструдируют через специальное формовочное устройство — фильтрую, а внутреннюю полость формируют подачей внутреннего осадителя, что в итоге приводит к образованию полого волокна [7].

Производство половолоконных мембран включает большее количество контролируемых параметров формования по сравнению с процессом создания мембранны плоского типа. К таким параметрам относят-

ся: конструкция и размерные параметры фильтры, состав и температура внутреннего осадителя, скорость экструзии раствора полимера, вязкость формовочного раствора, величина воздушного зазора, усилия постфильтрной вытяжки [8] и др.

Полисульфон является одним из наиболее используемых коммерческих мембранных материалов. Его широкое применение обусловлено низкой стоимостью, высокой термической и механической стабильностью, а также высокой химической стойкостью [9]. Для создания половолоконных мембран из полисульфона в основном применяется процесс сухо-мокрого формования [8]. В качестве растворителей для полисульфона в литературе описано использование N-метилпирролидона, диметилсульфоксида, диметилформамида, диметилацетамида [10] и др. Для достижения пористой структуры мембран в расплав полимера добавляют порообразователи. В качестве порообразующих добавок для полисульфона активно применяются поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, полиэтиленоксид [10] и др.

Половолоконные мембранны из полисульфона долгое время являются предметом изучения для применения в процессах газоразделения [11, 12]. К основным свойствам газоразделительных мембран относятся нормализованный по давлению поток и селективность. Производительность коммерческих мембранных систем зависит от этих свойств: чем выше нормализованный по давлению поток и селективность, тем выше производительность и тем ниже капитальные и эксплуатационные расходы. Половолоконные мембранны из полисульфона демонстрируют приемлемые значения нормализованного по давлению потока и селективности в отношении широкого спектра газов [13]. В работах [13–17] исследовались газотранспортные свойства половолоконных мембранны из полисульфона по чистым газам: гелию, диоксиду углерода, азоту, кислороду, метану. При этом важно отметить, что для устранения дефектов, которые могут образоваться в разделительном слое, половолоконные мембранны «залечивали» силиконом [13–15, 17].

Кроме того, половолоконные мембранны из полисульфона активно применяются в качестве подложечного материала для создания композиционных мембранны. В качестве материалов для нанесения тонкого слоя на подложку из полисульфона используют поли-[1-(тритиатилсилил)-1-пропин] [18–20], полидиметилсилоксан [20, 21], перфторированные акриловые сополимеры [22–24] и др.

Изменяя в процессе изготовления мембранны в виде полых волокон некоторые параметры, можно оказы-

вать существенное влияние на кинетику инверсии фаз, что в значительной степени будет определять результатирующую морфологию и транспортные свойства мембранны [25]. Иванов и соавт. [26] варьировали параметры сухо-мокрого метода формования половолоконных мембранны из поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) а, тем самым управляли геометрическими характеристиками волокна (внешним и внутренним диаметрами) и исследовали влияние этих параметров на механические и газотранспортные свойства мембранны.

Цель данной работы — исследование воздействия параметров процесса сухо-мокрого формования на геометрические и морфологические свойства мембранны из полисульфона и определение параметров формования, при которых половолоконные мембранны из полисульфона демонстрируют наилучшие газотранспортные свойства. В качестве варьируемых параметров были выбраны величина воздушного зазора между фильтрой и первой коагуляционной ванной, давление над полимерным раствором, давление над внутренним осадителем и температура внутреннего осадителя.

Экспериментальная часть

В работе использовали полисульфон (BASF Ultrason® S 6010) в виде гранул, N-метилпирролидон (Acros Organics, 99% extra pure) в качестве растворителя. Полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 400 г·моль⁻¹ (ПЭГ-400, Acros Organics) применялся в качестве порообразующей добавки.

Для приготовления формовочного раствора полисульфон и полиэтиленгликоль (массовое соотношение 1:1.25) помещали в термостатируемый реактор и перемешивали со скоростью 150 об·мин⁻¹ при температуре 80°C. Затем в данную систему добавляли N-метилпирролидон, при этом увеличивая температуру перемешивания до 120°C и скорость перемешивания до 500 об·мин⁻¹. В данных условиях формовочный раствор перемешивался в течение 5 ч. Концентрация полисульфона в растворе принимала значение 23.9 мас%. Выбор состава формовочного раствора обусловлен требуемым значением его динамической вязкости — 32 000 сПз при 23°C [19, 22, 23].

После приготовления формовочного раствора его термостатировали до 23°C для определения динамической вязкости при помощи вискозиметра Брукфильда Brookfield DV2T-RV. Выбор температуры измерения динамической вязкости определен тем обстоятельством, что температура окружающей среды, при которой происходило формование половолоконной мембранны, также составляла 23°C. Фактическое

среднее значение динамической вязкости формовочных растворов для указанных состава и температуры составило $33\,000 \pm 2000$ сПз.

Предварительно перед процессом формования половолоконных мембран формовочная смесь подвергалась фильтрованию. Для этого раствор нагревали до 120°C с целью снижения его вязкости, чтобы сократить время фильтрации, после чего формовочный раствор фильтровали под давлением азота 1.8–2.0 бар через сетку из нержавеющей стали с ячейкой 4–5 мкм. После процедуры фильтрования формовочный раствор охлаждался до комнатной температуры и подвергался процессу вакуумной дегазации.

Устройство формовочной установки схематично показано на рис. 1. Образцы половолоконных мембран из полисульфона получали методом сухо-мокрой инверсии фаз в варианте формования полого волокна на воздухе с подачей внутреннего осадителя внутрь жидкого капилляра полимерного раствора, при котором получаемое полое волокно наматывается на приемный барабан.

Резервуар формовочного раствора обеспечивает возможность подачи в блок фильтры формовочного раствора путем передавливания газом (азотом) при давлении до 20 мПа. Подача азота регулируется газовыми редукторами. Подача внутреннего осадителя в блок фильтры производится через термостат для регулирования и поддержания необходимой температуры внутреннего осадителя. В работе использовалась фильтра с внешним диаметром 1.7 мм и внутренним диаметром 0.8 мм.

В составе установки применены три последовательные ванны: коагуляционная (фильтрная) ванна, коагуляционная (промывочная) ванна, ванна полоскания и намотки мембранны. Ванны также снабжены устройствами контролируемого нагрева, позволяющими варьировать температурные режимы происходящих в них процессов, и датчиками температуры внутри ванны.

Блок управления оснащен многоканальным цифровым регистратором, отображающим в реальном времени технологические параметры с датчиков:

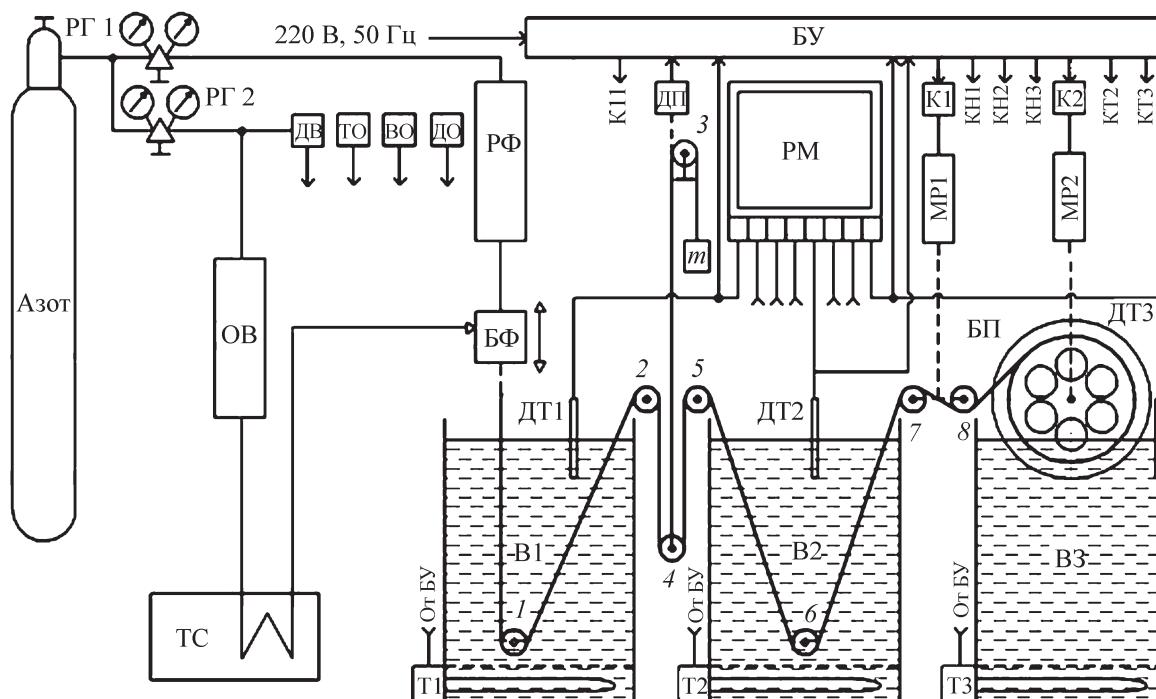


Рис. 1. Схема лабораторной установки по формированию полимерных половолоконных мембран.

РФ — резервуар формовочного раствора; БФ — блок фильтры; РГ1 — газовый редуктор линии формовочного раствора; РГ2 — газовый редуктор линии внутреннего осадителя; ТС — термостат; БП — приемный барабан; В1 — первая коагуляционная (фильтрная) ванна; В2 — вторая коагуляционная (промывочная) ванна; В3 — ванна полоскания и намотки волокна; Т1, Т2, Т3 — нагреватели ванн; ДТ1, ДТ2, ДТ3 — датчики температуры; БУ — блок управления; РМ — регистратор многоканальный; ДВ — датчик давления азота над внутренним осадителем; ТО — датчик температуры окружающей среды; ВО — датчик влажности окружающей среды; ДО — датчик давления окружающей среды.

1–8 — система направляющих роликов.

давления азота над внутренним осадителем, температуры, влажности и давления окружающей среды.

После формования образцы половолоконных мембран последовательно отмывались водопроводной водой, этианолом в течение 2 ч, затем н-гексаном в течение 2 ч, после чего сушили на воздухе при комнатной температуре. Процедура пост-обработки мембран применялась с целью предотвращения капиллярной контракции пор [27].

Исследование газотранспортных свойств половолоконных мембран из полисульфона проводили методом, примененным в работе [23], по индивидуальным газам: гелию, азоту и диоксиду углерода. Различия в молекулярных массах данных газов позволяет достоверно установить наличие кнудсеновского режима течения по величинам идеальных селективностей α , т. е. отношениям коэффициентов проницаемостей P/l по индивидуальным газам.

Геометрические параметры и морфологию структуры полученных половолоконных мембран из полисульфона исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с применением микроскопа Hitachi Tabletop TM 3030 Plus с высокочувствительным низковакуумным детектором вторичных электронов (Hitachi High Technologies Corporation, Япония). Сколы образцов были получены в атмосфере жидкого азота, затем на них наносили слой золота при помощи напылителя DSR-1 (NSC, Иран). Толщина слоя золотой пленки варьировалась в пределах 50–100 Å.

Обсуждение результатов

В качестве исходных параметров формования были выбраны: величина воздушного зазора $H = 0.8$ м, давление над раствором $P_p = 200$ кПа, давление над внутренним осадителем $P_{vo} = 40$ кПа, температура внутреннего осадителя $T_{vo} = 40^\circ\text{C}$. Для определения характера влияния данных параметров на свойства мембран их варьировали в сторону как меньших, так и больших значений.

Давление над внутренним осадителем. Давление над внутренним осадителем является важным параметром в процессе формования, так как изменение количества осадителя в капилляре половолоконной мембранны может оказывать существенное влияние на протекание процесса инверсии фаз. В качестве внутреннего осадителя использовалась дистиллированная вода, давление варьировалось в интервале 20–70 кПа.

Согласно полученным данным (рис. 2) наблюдается незначительное увеличение внешнего и внутреннего диаметров половолоконной мембранны (с 1.26 до 1.34 и с 0.87 до 0.91 мм соответственно) с ростом

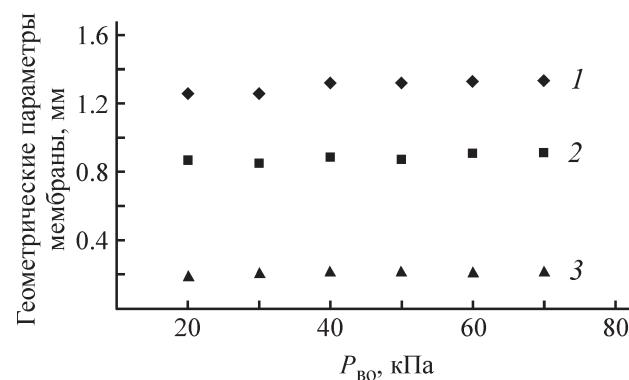


Рис. 2. Зависимость геометрических параметров половолоконной мембранны из полисульфона от давления над внутренним осадителем.

1 — внешний диаметр волокна, 2 — внутренний диаметр волокна, 3 — толщина стенки.

P_{vo} , при этом значение толщины стенки не изменяется. Схожая зависимость наблюдалась в работах [28, 29], где исследовались половолоконные мембранны из полиэфирсульфона. Данные тенденции в изменении геометрических параметров связаны с тем, что с повышением величины давления над внутренним осадителем увеличивается объем жидкости внутри капилляра, который расширяет волокно изнутри, увеличивая лишь его диаметры.

Давление над внутренним осадителем оказывает влияние на морфологию половолоконных мембранны [30]. При изменении P_{vo} с 30 до 40 кПа (рис. 3) увеличивается толщина плотного селективного слоя вблизи внутренней поверхности волокна, что объясняется ростом скорости массопереноса из-за увеличения объема осадителя и скорости его истечения в капилляре волокна, что в свою очередь ускоряет процесс инверсии фаз. При изменении P_{vo} с 40 до 70 кПа изменений в морфологии мембранны не наблюдается. Значение давления над внутренним осадителем 40 кПа для полисульфона и для данных параметров формования и фильеры, по-видимому, является лимитирующим, с увеличением которого не происходит существенных изменений в кинетике процесса инверсии фаз.

Половолоконные мембранны, полученные при давлении над внутренним осадителем 40 кПа, демонстрируют наилучшие газотранспортные характеристики: $P/l(\text{He}) = 15.1 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $P/l(\text{N}_2) = 8.0 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $P/l(\text{CO}_2) = 7.2 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $\alpha(\text{He}/\text{CO}_2) = 2.11$, $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 0.91$. Полученные данные по селективности свидетельствуют о смешанном режиме газового потока, среднем между потоками Пузейля ($\alpha = 1.0$ для пары газов He/CO_2) и Кнудсена ($\alpha = 3.3$ для пары газов He/CO_2).

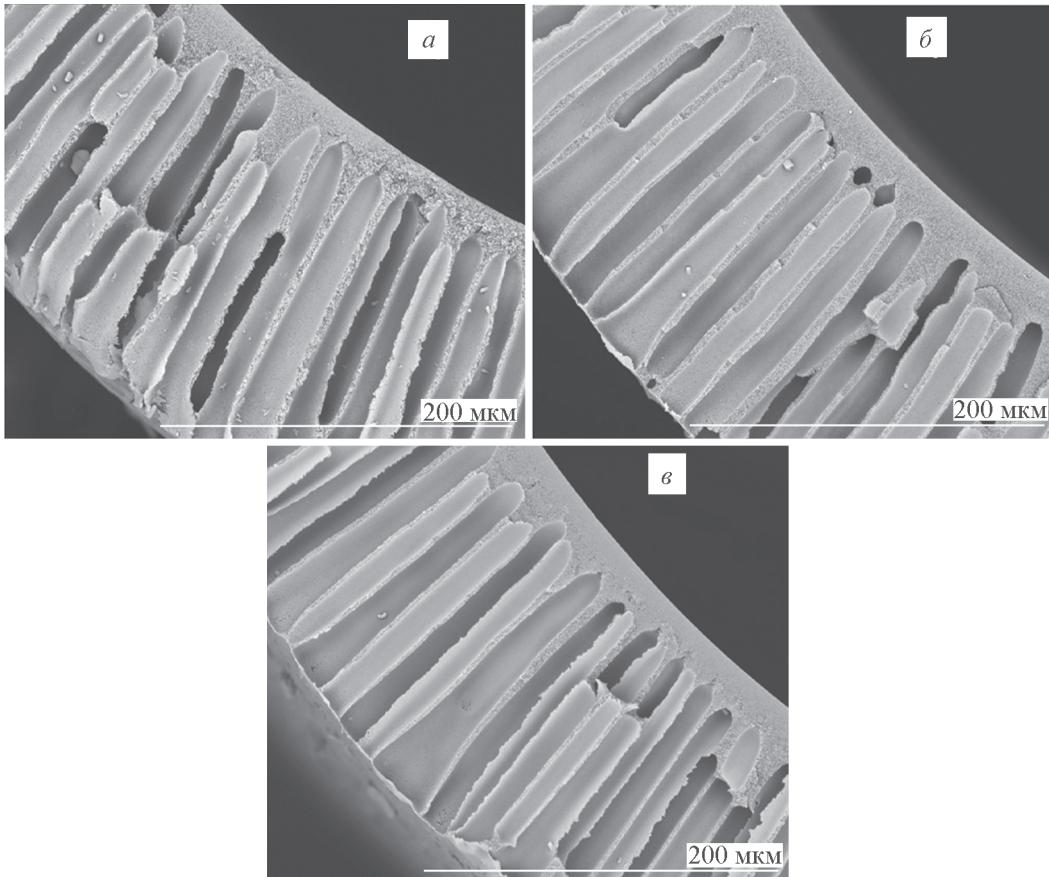


Рис. 3. Изображение поперечного сечения половолоконной мембранны из полисульфона, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (увеличение 500).

$P_{\text{вн}}$ (кПа): а — 30, б — 40, в — 70.

Температура внутреннего осадителя. Температура внутреннего осадителя $T_{\text{вн}}$ — один из основных параметров процесса формования половолоконных мембран, поскольку оказывает воздействие на скорость инверсии фаз и вязкость формовочного раствора. В данной работе $T_{\text{вн}}$ варьировалась в интервале 30–70°C.

С повышением $T_{\text{вн}}$ с 30 до 70°C (рис. 4) можно наблюдать небольшое увеличение внешнего диаметра с 1.30 до 1.42 мм, внутреннего диаметра с 0.85 до 1.0 мм, а также незначительное уменьшение толщины стенки волокна с 0.23 до 0.21 мм. Подобные корреляции обнаруживались для половолоконных мембран из поливинилиденфторида [31]. С ростом температуры увеличивается давление паров осадителя во внутреннем капилляре половолоконной мембранны, что может приводить к его расширению в поперечном направлении линии формования волокна.

Увеличение температуры внутреннего осадителя (рис. 5) приводит к образованию более рельефной структуры как в селективном слое вблизи внутренней

поверхности мембранны, так и по всей толщине мембранны, но при этом не изменяются размеры пальцевидных вакуолей. При больших значениях $T_{\text{вн}}$ высока

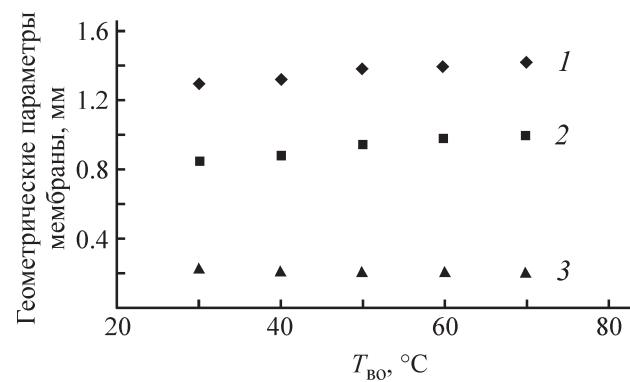


Рис. 4. Зависимость геометрических параметров половолоконной мембранны из полисульфона от температуры внутреннего осадителя.

1 — внешний диаметр волокна, 2 — внутренний диаметр волокна, 3 — толщина стенки.

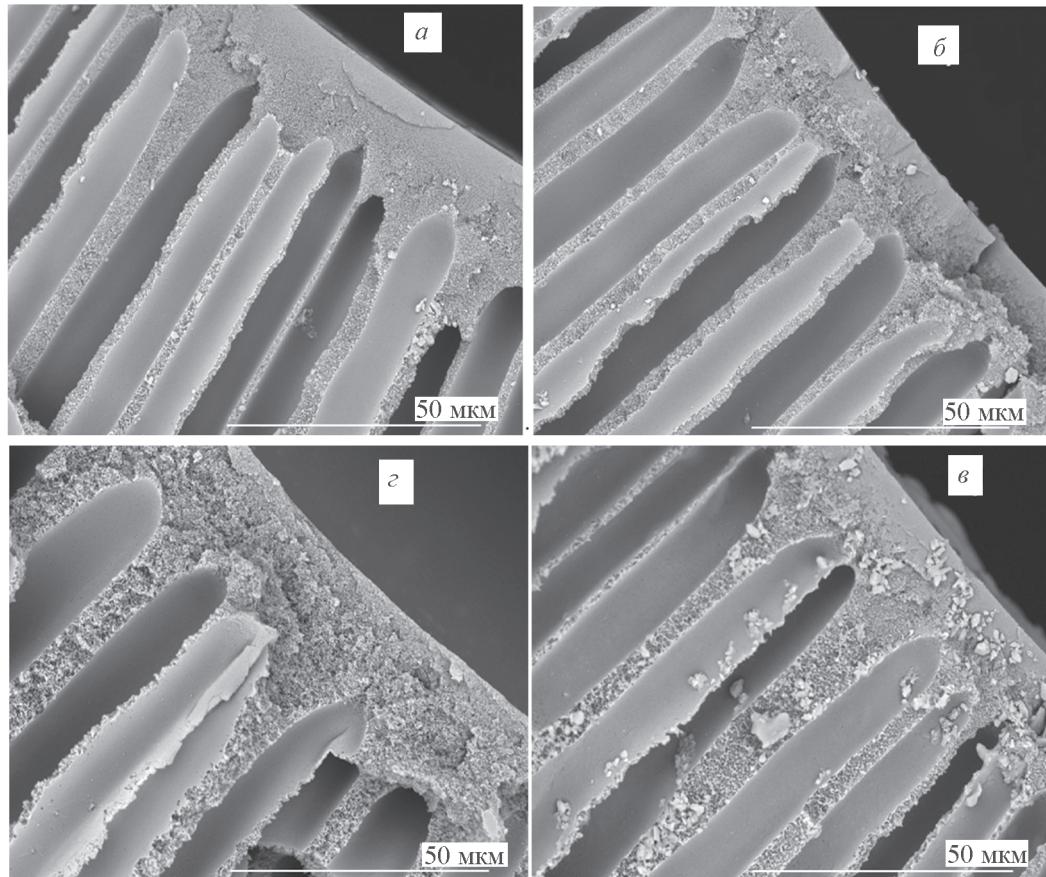


Рис. 5. Изображение поперечного сечения половолоконной мембранны из полисульфона, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (увеличение 1500).

$T_{\text{бо}}$ (°C): а — 30, б — 40, в — 60, г — 70.

скорость фазового распада между растворителем и полимером, что приводит к образованию рельефной пористой структуры [25].

Наилучшие газотранспортные характеристики имеет половолоконная мембрана, сформованная при температуре внутреннего осадителя 70°C: $P/l(\text{He}) = 96.3 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $P/l(\text{N}_2) = 41.4 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $P/l(\text{CO}_2) = 37.6 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $\alpha(\text{He}/\text{CO}_2) = 2.56$, $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 0.91$. Полученные данные по селективности также свидетельствуют о смешанном режиме газовых потоков Кнудсена и Пуазейля. Повышение температуры внутреннего осадителя приводит к увеличению среднего размера пор и пористости селективного слоя вблизи внутренней поверхности полого волокна, что приводит к возрастанию газотранспортных характеристик половолоконных мембранных [31]. В последующих опытах по формированию половолоконных мембранных применялся параметр $T_{\text{бо}} = 70^\circ\text{C}$.

Давление над полимерным раствором. Давление над раствором контролирует количество полимерного

раствора, которое пройдет через устье фильтры, и скорость его экструзии. Параметр P_p в данной работе изменялся от 100 до 500 кПа.

Было выявлено, что с ростом P_p (рис. 6) значение внешнего диаметра волокна остается неизменным, внутренний диаметр уменьшается с 1.05 до 0.74 мм, толщина стенки половолоконной мембранны увеличивается с 0.16 до 0.31 мм. Можно заключить, что увеличение проходящего через устье фильтры объема полимерного раствора, которое связано с повышением P_p , приводит к изменению размеров только внутреннего капилляра волокна (его сужению), увеличивая тем самым толщину стенки половолоконной мембранны из полисульфона. Схожие результаты были получены для половолоконных мембранных из полиэфирсульфона [28] и поливинилиденфторида [31], для которых повышение давления над полимерным раствором в процессе формования приводит к увеличению толщины стенки полого волокна.

При повышении давления над полимерным раствором (начиная со значения параметра $P_p = 300$ кПа)

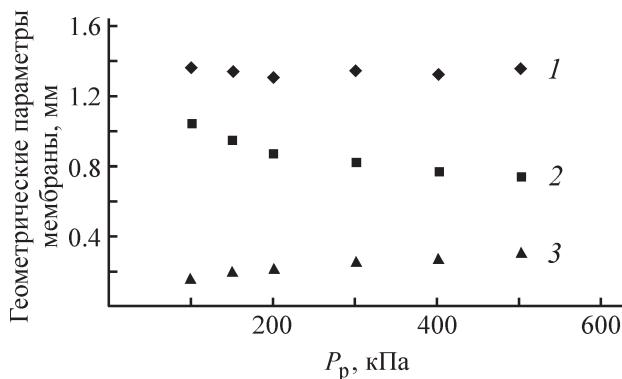


Рис. 6. Зависимость геометрических параметров половолоконной мембраны из полисульфона от давления над раствором.

1 — внешний диаметр волокна, 2 — внутренний диаметр волокна, 3 — толщина стенки.

увеличивается толщина плотного слоя, находящегося вблизи внешней поверхности волокна, но при этом толщина селективного слоя на внутренней поверхности остается неизменной (рис. 7). Это связано с

тем, что из-за большого количества полимерного раствора, проходящего через фильтру, зарождающаяся половолоконная мембрана, имея большую толщину стенки, полностью не претерпевает фазового распада в воздушном зазоре и доосаждается в коагуляционной ванне, образуя плотный слой вблизи внешней поверхности мембраны [25]. Также стоит отметить, что структура данного слоя становится более рельефной с увеличением параметра P_p .

Наилучшими газотранспортными характеристиками обладает половолоконная мембрана, полученная при $P_p = 200$ кПа: $P/l(\text{He}) = 95.1 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $P/l(\text{N}_2) = 41.0 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $P/l(\text{CO}_2) = 37.3 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $\alpha(\text{He}/\text{CO}_2) = 2.55$, $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 0.91$. Образование плотного слоя (начиная с $P_p = 300$ кПа) вблизи внешней поверхности волокна вносит добавочное сопротивление в прохождение молекул газа через мембрану.

Воздушный зазор. Величина воздушного зазора H определяет время, в течение которого волокно подвергается воздействию воздушной атмосферы во

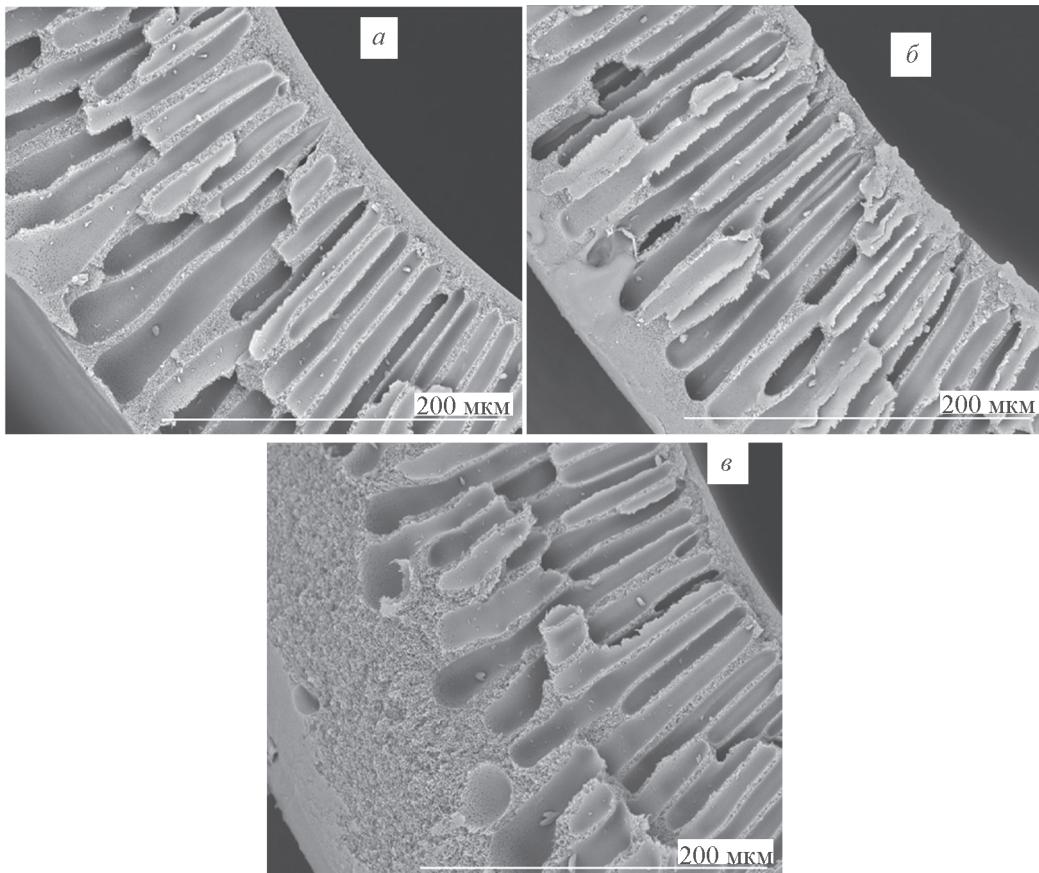


Рис. 7. Изображение поперечного сечения половолоконной мембраны из полисульфона, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (увеличение 500).

P_p (кПа): а — 200, б — 300, в — 500.

время процесса формования [32]. В данной работе параметр H варьировался в интервале 0.04–1.0 м.

С ростом величины воздушного зазора (рис. 8) внешний и внутренний диаметры мембранны уменьшаются (с 1.41 до 1.21 мм и с 0.93 до 0.79 мм соответственно), толщина стенки при этом снижается с 0.24 до 0.21 мм. Приведенные данные подтверждают, что зарождающаяся половолоконная мембрана имеет тенденцию растягиваться, становиться более тонкой в направлении линии формования под действием гравитации [33].

Уменьшение воздушного зазора начиная с $H=0.6$ м приводит к образованию плотного слоя вблизи внешней поверхности половолоконной мембранны (рис. 9). Толщина данного слоя увеличивается по мере уменьшения H . Это объясняется разным временем пребывания зарождающейся мембранны в воздушном зазоре, вследствие чего на границе полимерный раствор–воздух испаряется разное количество летучего растворителя, следовательно, получается различная концентрация полимера вблизи данной границы [25],

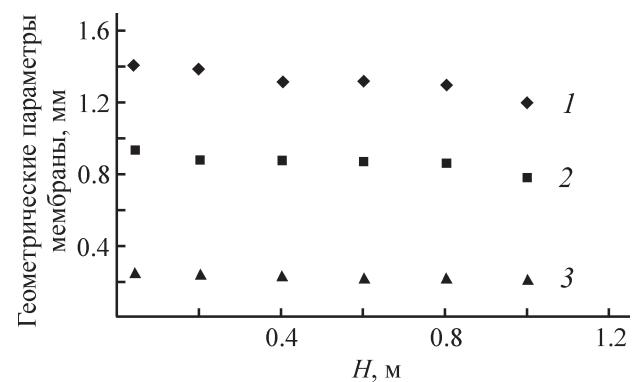


Рис. 8. Зависимость геометрических параметров половолоконной мембрани из полисульфона от величины воздушного зазора.

1 — внешний диаметр волокна, 2 — внутренний диаметр волокна, 3 — толщина стенки.

что приводит к образованию плотного слоя разной толщины при осаждении в коагуляционной ванне.

Увеличение воздушного зазора приводит к растягивающему напряжению, которое может вы-

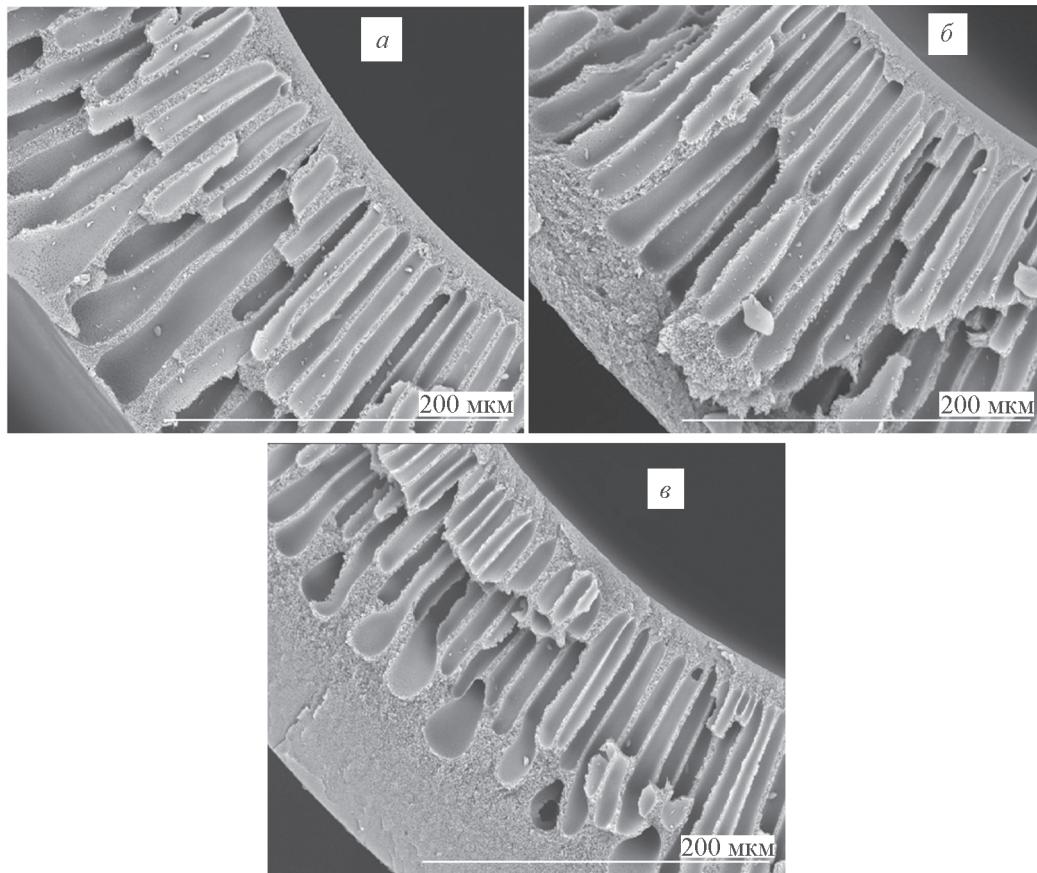


Рис. 9. Изображение поперечного сечения половолоконной мембрани из полисульфона, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (увеличение 500).

$H(\text{м})$: а — 0.8, б — 0.6, в — 0.2.

звать дефекты в селективном слое на поверхности поливолоконной мембранны [25]. На основании газотранспортных характеристик поливолоконных мембранны $[P/l(\text{He}) = 127.1 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}, P/l(\text{N}_2) = 55.5 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}, P/l(\text{CO}_2) = 48.3 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}, \alpha(\text{He}/\text{CO}_2) = 2.63; \alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 0.87]$ наиболее оптимальным параметром H является значение 0.6 м. Как и в предыдущих случаях, данные по селективности свидетельствуют о смешанном режиме газовых потоков Кнудсена и Пуазейля.

Выводы

Оптимальными параметрами формования для исследованного раствора полисульфона и для фильтры с внешним диаметром 1.7 мм и внутренним диаметром 0.8 мм являются: величина воздушного зазора — 0.6 м, давление над раствором — 200 кПа, давление над внутренним осадителем — 40 кПа, температура внутреннего осадителя — 70°C. Полученная при данных параметрах пористая поливолоконная мембрана из полисульфона демонстрирует высокие величины газопроницаемости — 127.1, 55.5 и $48.3 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ для гелия, азота и диоксида углерода соответственно. Величина идеальной селективности проницаемости $\alpha(\text{He}/\text{CO}_2) = 2.63$ свидетельствует о том, что разделительный слой имеет тонкопористую структуру и в нем реализуется смешанный режим течения газов, близкий к кнудсеновскому режиму ($\alpha = 3.3$ для пары газов He/CO_2). Поливолоконная мембрана с такими характеристиками является перспективной для использования в качестве высокопроницаемой подложки при создании композиционных мембранны с тонким разделительным слоем.

Благодарности

Авторы благодарят Д. С. Бахтина за исследование мембранны методом сканирующей электронной микроскопии, К. А. Кутузова за помощь в формировании поливолоконных мембранны.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Матвеев Дмитрий Николаевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8549-0886>
Василевский Владимир Павлович, к.т.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-3837-6930>
Борисов Илья Леонидович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0406-6280>
Волков Владимир Васильевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1106-2947>
Волков Алексей Владимирович, д.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-4524-4597>

Список литературы

- [1] Lv C., Su Y., Wang Y., Ma X., Sun Q., Jiang Z. Enhanced permeation performance of cellulose acetate ultrafiltration membrane by incorporation of Pluronic F127 // J. Membr. Sci. 2007. V. 294. N 1–2. P. 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.011>
- [2] Peng N., Widjojo N., Sukitpaneenit P., Teoh M. M., Lipscomb G. G., Chung T. S., Lai J.-Y. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. N 10. P. 1401–1424. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.01.001>
- [3] Wang P., Chung T. S. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring // J. Membr. Sci. 2015. V. 474. P. 39–56. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.016>
- [4] Liang C. Z., Yong W. F., Chung T. S. High-performance composite hollow fiber membrane for flue gas and air separations // J. Membr. Sci. 2017. V. 541. P. 367–377. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.014>
- [5] Weerakoon B. S., Osuga T. Characterization of flow distribution in the blood compartment of hollow fiber hemodialyzers with contrast-enhanced spin echo magnetic resonance imaging // Appl. Magn. Reson. 2016. V. 47. N 4. P. 453–469. <https://doi.org/10.1007/s00723-016-0766-8>
- [6] Ohya H., Shiki S., Kawakami H. Fabrication study of polysulfone hollow-fiber microfiltration membranes: Optimal dope viscosity for nucleation and growth // J. Membr. Sci. 2009. V. 326. N 2. P. 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.001>
- [7] Thakur B. K., De S. A novel method for spinning hollow fiber membrane and its application for treatment of turbid water // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 93. P. 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.032>
- [8] Qin J. J., Gu J., Chung T. S. Effect of wet and dry-jet spinning on the shear-induced orientation during the formation of ultra-filtration hollow fiber membranes // J. Membr. Sci. 2001. V. 182. N 1–2. P. 57–75. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00552-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00552-4)

- [9] Ismail A. F., Lorna W. Suppression of plasticization in polysulfone membranes for gas separations by heat-treatment technique // Sep. Purif. Technol. 2003. V. 30. N 1. P. 37–46.
[https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00097-7](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00097-7)
- [10] Liu Y., Koops G. H., Strathmann H. Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution // J. Membr. Sci. 2003. V. 223. N 1–2. P. 187–199.
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00322-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00322-3)
- [11] Pesek S. C., Koros W. J. Aqueous quenched asymmetric polysulfone hollow fiber prepared by dry/wet phase separation // J. Membr. Sci. 1994. V. 88. N 1. P. 1–19.
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)E0150-I](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)E0150-I)
- [12] Machado P. S. T., Habert A. C., Borges C. P. Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: Flat and hollow fiber polysulfone membranes // J. Membr. Sci. 1999. V. 155. N 2. P. 171–183.
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00266-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00266-X)
- [13] Sharpe D., Ismail A. F., Shilton S. J. A study of extrusion shear and forced convection residence time in the spinning of polysulfone hollow fiber membranes for gas separation // Sep. Purif. Technol. 1999. V. 17. N 2. P. 101–109.
[https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00024-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00024-6)
- [14] Wang D., Teo W. K., Li K. Preparation and characterization of high-flux polysulfone hollow fiber gas separation membranes // J. Membr. Sci. 2002. V. 204. N 1–2. P. 247.
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00047-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00047-9)
- [15] Ismail A. F., Dunkin I. R., Gallivan S. L., Shilton S. J. Production of super selective polysulfone hollow fiber membranes for gas separation // Polymer. 1999. V. 40. N 23. P. 6499–6506.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00862-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00862-3)
- [16] Ismail A. F., Yaacob N. Performance of treated and untreated asymmetric polysulfone hollow fiber membrane in series and cascade module configurations for CO₂/CH₄ gas separation system // J. Membr. Sci. 2006. V. 275. N 1–2. P. 151–165.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.09.014>
- [17] Bhardwaj V., Macintosh A., Sharpe I. D., Gordayev S. A., Shilton S. J. Polysulfone hollow fiber gas separation membranes filled with submicron particles // Ann. NY Acad. Sci. 2003. V. 984. P. 318–328. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2003.tb06009.x> <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.053>
- [18] Malakhov A. O., Bazhenov S. D., Vasilevsky V. P., Borisov I. L., Ovcharova A. A., Bildyukevich A. V., Volkov V. V., Giorno L., Volkov A. V. Thin-film composite hollow fiber membranes for ethylene/ethane separation in gas-liquid membrane contactor // Separation Purification Technol. 2019. V. 219. P. 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.053>
- [19] Borisov I., Ovcharova A., Bakhtin D., Bazhenov S., Volkov A., Ibragimov R., Gallyamov R., Bondarenko G., Mozhchil R., Bildyukevich A., Volkov V. Development of polysulfone hollow fiber porous supports for high flux composite membranes: air plasma and piranha etching // Fibers. 2017. V. 5. N 1. 6. <https://doi.org/10.3390/fib5010006>
- [20] Ovcharova A., Bazhenov S., Volkov V., Plisko T., Bildyukevich A. Fabrication of composite hollow fiber membranes with thin film selective layers from highly permeable polymers // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1099. 012037.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1099/1/012037>
- [21] Бильдюкевич А. В., Плиско Т. В., Усоский В. В., Овчарова А. А., Волков В. В. Гидрофобизация половолоконных мембран из полисульфона // Мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 2. С. 75–84.
<https://doi.org/10.1134/S2218117216020048>
[Bildyukevich A. V., Plisko T. V., Usosky V. V., Ovcharova A. A., Volkov V. V. Hydrophobization of polysulfone hollow fiber membranes // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 4. P. 279–288.
[https://doi.org/10.1134/S0965544118040035\].](https://doi.org/10.1134/S0965544118040035)
- [22] Ovcharova A., Vasilevsky V., Borisov I., Bazhenov S., Volkov A., Bildyukevich A., Volkov V. Polysulfone porous hollow fiber membranes for ethylene-ethane separation in gas-liquid membrane contactor // Separation and Purification Technol. 2017. V. 183. P. 162–172.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.023>
- [23] Овчарова А. А., Василевский В. П., Борисов И. Л., Усоский В. В., Волков В. В. Пористые половолоконные мембранные с варьируемыми гидрофобно-гидрофильными свойствами поверхности для мембранных контакторов газ–жидкость // Мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 4. С. 418–426. <https://doi.org/10.1134/S221811721604012X>
[Ovcharova A. A., Vasilevsky V. P., Borisov I. L., Usosky V. V., Volkov V. V. Porous hollow fiber membranes with varying hydrophobic–hydrophilic surface properties for gas–liquid membrane contactors // Petrol. Chem. 2016. V. 11. N 11. P. 1066–1073. [https://doi.org/10.1134/S0965544116110128\].](https://doi.org/10.1134/S0965544116110128)
- [24] Kostyanaya M., Bazhenov S., Borisov I., Plisko T., Vasilevsky V. Surface modified polysulfone hollow fiber membranes for ethane/ethylene separation using gas-liquid membrane contactors with ionic liquid-based absorbent // Fibers. 2019. V. 7. N 1. 4. <https://doi.org/10.3390/fib7010004>
- [25] Ahmad A. L., Otitoju T. A., Ooi B. S. Hollow fiber (HF) membrane fabrication: A review on the effects of solution spinning conditions on morphology and

- performance // J. Ind. Eng. Chem. 2019. V. 70. P. 35–50. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.10.005>
- [26] Иванов М. В., Дибров Г. А., Лойко А. В., Варежкин А. В., Каграманов Г. Г. Методы управления геометрическими характеристиками половолоконных мембран // Теорет. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 3. С. 325–333.
<https://doi.org/10.7868/S0040357116030052>
[Ivanov M. V., Dibrov G. A., Loyko A. V., Varezkin A. V., Kagramanov G. G. Techniques to manage geometry characteristics of hollow-fiber membranes // Theoret. Foundations Chem. Eng. V. 50. N 3. P. 316–324. [https://doi.org/10.1134/S0040579516030052\].](https://doi.org/10.1134/S0040579516030052)
- [27] Бильдюкевич А. В., Усоский В. В. Предотвращение капиллярной контракции половолоконных мембран на основе полисульфона // Мембранные и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 4. С. 247–247.
<https://doi.org/10.1134/S2218117214040014>
[Bildyukevich A. V., Usosky V. V. Prevention of the capillary contraction of polysulfone based hollow fiber membranes // Petrol. Chem. 2014. V. 54. N 8. P. 652–658. [https://doi.org/10.1134/S0965544114080027\].](https://doi.org/10.1134/S0965544114080027)
- [28] Praneeth K., Bhargave Suresh K., James T., Sridhar S. Design of novel ultrafiltration systems based on robust polyphenylsulfone hollow fiber membranes for treatment of contaminated surface water // Chem. Eng. J. 2014. V. 248. P. 297–306.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.087>
-
- [29] Alsalhy Q. F., Salih H. A., Simone S., Zablouk M., Drioli E., Figoli A. Poly(ether sulfone) (PES) hollow-fiber membranes prepared from various spinning parameters // Desalination. 2014. V. 345. P. 21–35. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.029>
- [30] Li L., Chen M., Dong Y., Dong X., Cerneaux S., Hampshire S., Cao J., Zhu L., Zhu Z., Liu J. A low-cost alumina-mullite composite hollow fiber ceramic membrane fabricated via phase-inversion and sintering method // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. N 8. P. 2057–2066.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.020>
- [31] Awanis Hashim N., Liu F., Moghareh Abed M. R., Li K. Chemistry in spinning solutions: Surface modification of PVDF membranes during phase inversion // J. Membr. Sci. 2012. V. 415–416. P. 399–411. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.024>
- [32] Clausi D. T., Koros W. J. Formation of defect-free polyimide hollow fiber membranes for gas separations // J. Membr. Sci. 2000. V. 167. N 1. P. 79–89. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00276-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00276-8)
- [33] Widjojo N., Chung T.-S. Thickness and air gap dependence of macrovoid evolution in phase-inversion asymmetric hollow fiber membranes // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. N 22. P. 7618–7626. <https://doi.org/10.1021/ie0606587>