

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 полволоконных мембран из полисульфона. В качестве исследуемых параметров были выбраны величина воздушно-го 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 полволоконных 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 $P/(CO_2) = 48.3 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, — 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; полволоконная мембрана; сухо-мокрое формование; газопроницаемость

DOI: 10.31857/S004446182004009X

Половолоконные мембраны широко используются в процессах ультра- и микрофильтрации, мембранной 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 мембраны к объему модуля). Это, в свою очередь, позволяет повысить производительность и эффективность процесса разделения по сравнению, например, с мембранами плоского типа [2].

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

вого разделения, в котором совершается 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 полволоконных мембран, во всех случаях полимерные растворы или их смеси экструдируют через специальное формовочное устройство — фильеру, а внутреннюю полость формируют подачей внутреннего осадителя, что в итоге приводит к образованию полого волокна [7].

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

ся: конструкция и размерные параметры фильеры, состав и температура внутреннего осадителя, скорость экструзии раствора полимера, вязкость формовочного раствора, величина воздушного зазора, усилия постфильерной 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 полволоконных 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 мембраны 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 мембраны из полисульфона демонстрируют приемлемые значения нормализованного по давлению потока и селективности в отношении широкого спектра газов [13]. В работах [13–17] исследовались газотранспортные свойства полволоконных мембран 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, полволоконные мембраны «залечивали» силиконом [13–15, 17].

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

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

вать существенное влияние на кинетику инверсии фаз, что в значительной степени будет определять результирующую морфологию и транспортные свойства мембраны [25]. Иванов и соавт. [26] варьировали параметры сухо-мокрого метода формования полволоконных мембран 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 мембран.

Цель данной работы — исследование воздействия параметров процесса сухо-мокрого формования на геометрические и морфологические свойства мембран из полисульфона и определение параметров формования, при которых полволоконные мембраны из полисульфона демонстрируют наилучшие газотранспортные свойства. В качестве варьируемых параметров были выбраны величина воздушного зазора между фильерой 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 полволоконной мембраны, 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 полволоконных 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 полволоконных 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 фильеры формовочного раствора путем перекачивания газом (азотом) при давлении до 20 мПа. Подача азота регулируется газовыми редукторами. Подача внутреннего осадителя в блок фильеры производится через термостат для регулирования и поддержания необходимой температуры внутреннего осадителя. В работе использовалась фильера с внешним диаметром 1.7 мм и внутренним диаметром 0.8 мм.

В составе установки применены три последовательные ванны: коагуляционная (фильерная) ванна, коагуляционная (промывочная) ванна, ванна полоскания и намотки мембраны. 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:

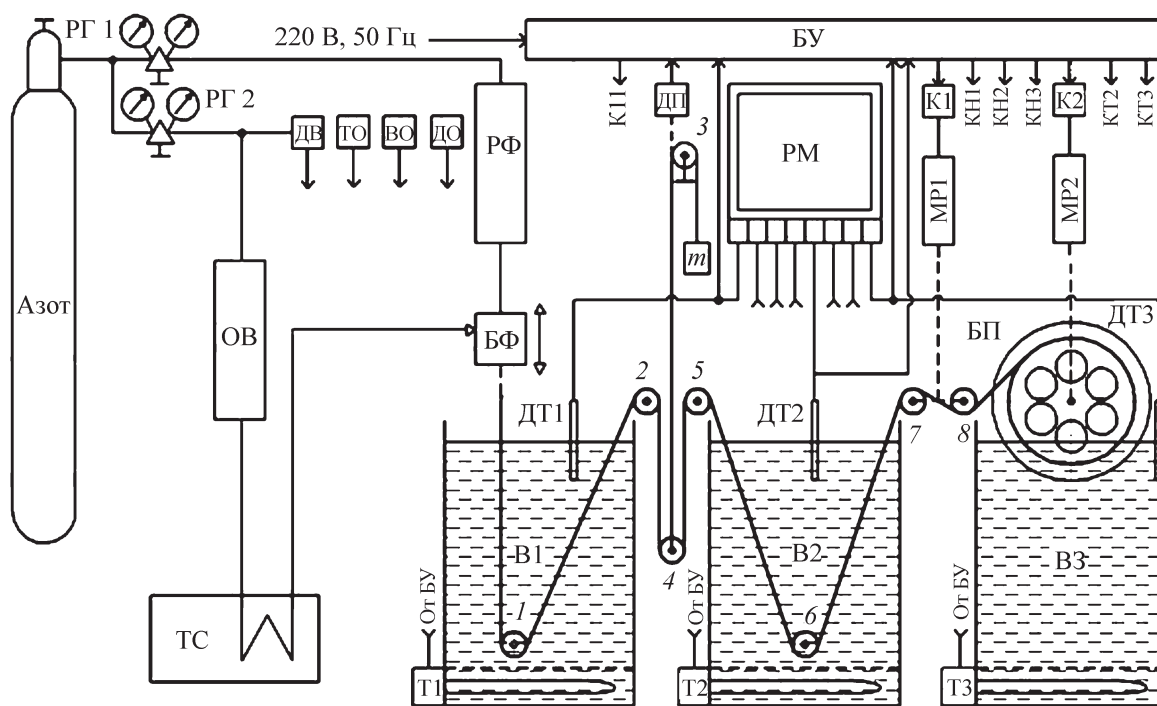


Рис. 1. Схема лабораторной установки по формованию полимерных полволоконных мембран.

РФ — резервуар формовочного раствора; БФ — блок фильеры; РГ1 — газовый редуктор линии формовочного раствора; РГ2 — газовый редуктор линии внутреннего осадителя; ТС — термостат; БП — приемный барабан; В1 — первая коагуляционная (фильерная) 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 полволоконных мембран последовательно отмывались водопроводной водой, этанолом 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 полволоконных 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 полволоконных 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 $P_{во} = 40$ кПа, температура внутреннего осадителя $T_{во} = 40^\circ\text{C}$. 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 полволоконной мембраны 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 полволоконной мембраны (с 1.26 до 1.34 и с 0.87 до 0.91 мм соответственно) с ростом

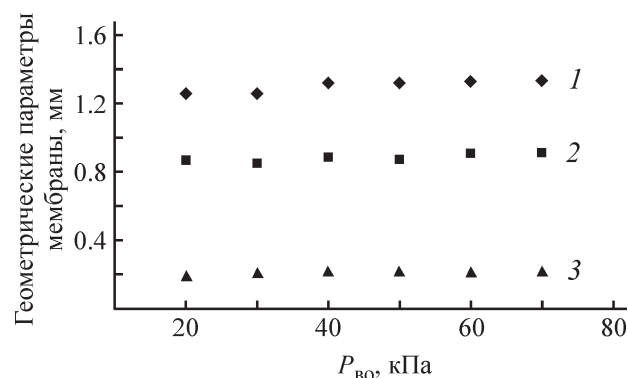


Рис. 2. Зависимость геометрических параметров полволоконной мембраны из полисульфона от давления над внутренним осадителем.

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

$P_{во}$, при этом значение толщины стенки не изменяется. Схожая зависимость наблюдалась в работах [28, 29], где исследовались полволоконные мембраны 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 полволоконных мембран [30]. При изменении $P_{во}$ 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 $P_{во}$ с 40 до 70 кПа изменений в морфологии мембраны 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.

Полволоконные мембраны, 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 Пуазейля ($\alpha = 1.0$ для пары газов He/CO_2) и Кнудсена ($\alpha = 3.3$ для пары газов He/CO_2).

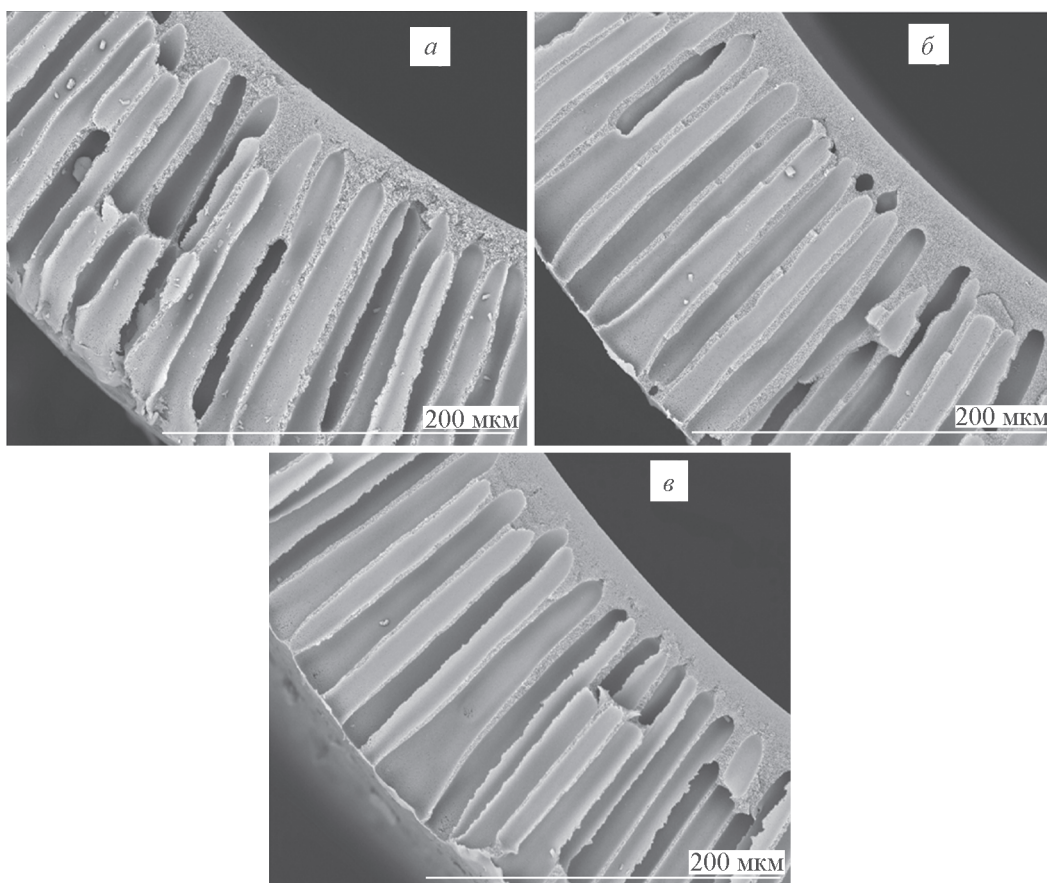


Рис. 3. Изображение поперечного сечения полволоконной мембраны из полисульфона, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (увеличение 500).

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

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

С повышением $T_{\text{во}}$ 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 полволоконных мембран из поливинилиденфторида [31]. С ростом температуры увеличивается давление паров осадителя во внутреннем капилляре полволоконной мембраны, что может приводить к его расширению в поперечном направлении линии формирования волокна.

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

поверхности мембраны, так и по всей толщине мембраны, но при этом не изменяются размеры пальце-видных вакуолей. При больших значениях $T_{\text{во}}$ высока

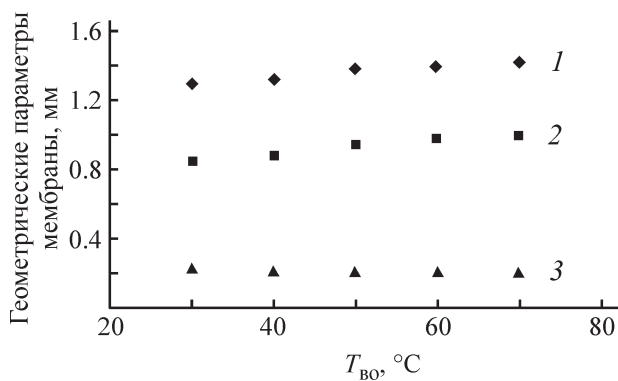


Рис. 4. Зависимость геометрических параметров полволоконной мембраны из полисульфона от температуры внутреннего осадителя.

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

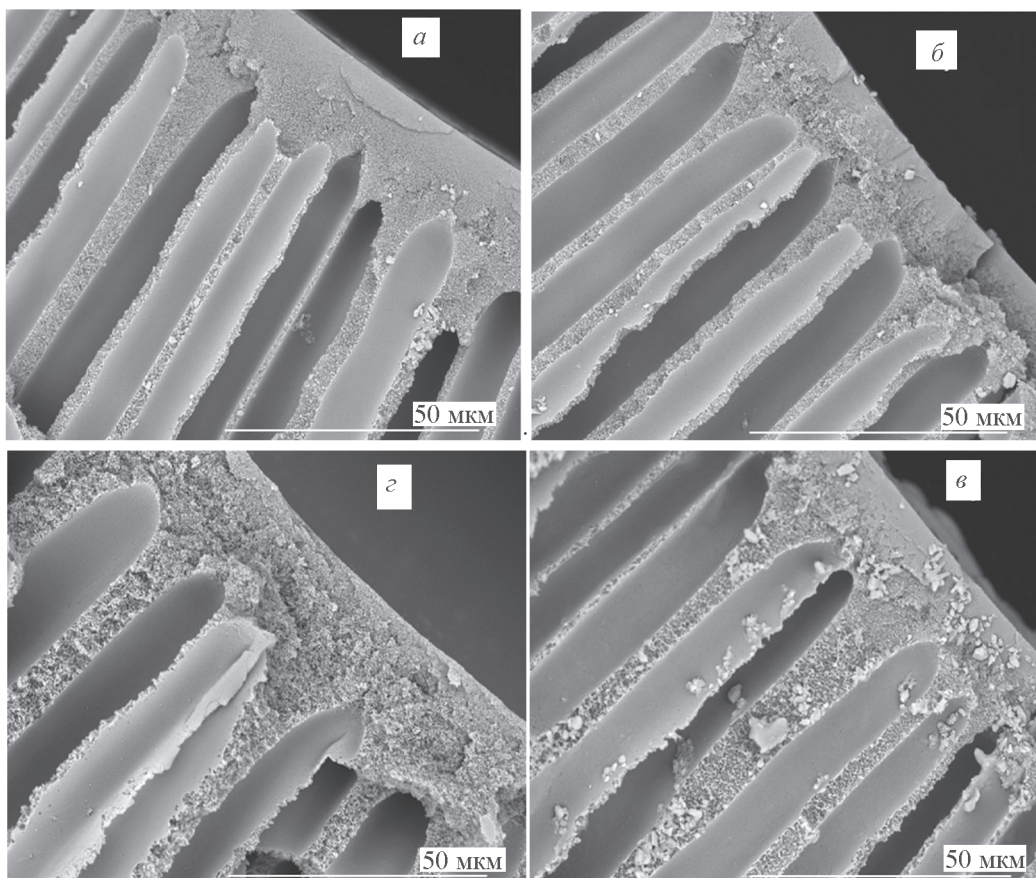


Рис. 5. Изображение поперечного сечения полуволоконной мембраны из полисульфона, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (увеличение 1500).

$T_{\text{во}}$ (°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 полуволоконная 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 полуволоконных мембран [31]. В последующих опытах по формованию полуволоконных мембран применялся параметр $T_{\text{во}} = 70^\circ\text{C}$.

Давление над полимерным раствором. Давление над раствором контролирует количество полимерного

раствора, которое пройдет через устье фильеры, 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 полуволоконной мембраны увеличивается с 0.16 до 0.31 мм. Можно заключить, что увеличение проходящего через устье фильеры объема полимерного раствора, которое связано с повышением P_p , приводит к изменению размеров только внутреннего капилляра волокна (его сужению), увеличивая тем самым толщину стенки полуволоконной мембраны из полисульфона. Схожие результаты были получены для полуволоконных мембран 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 $P_p = 300 \text{ кПа}$)

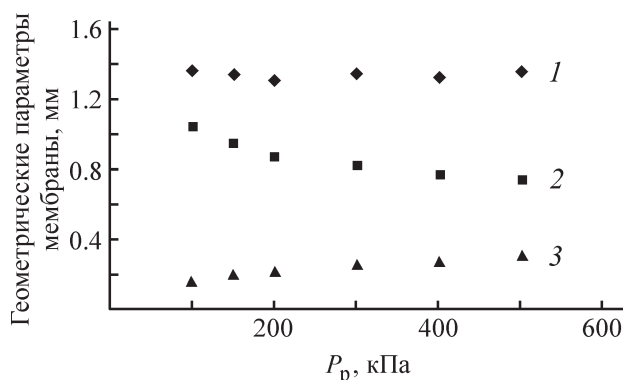


Рис. 6. Зависимость геометрических параметров полволоконной мембраны из полисульфона от давления над раствором.

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 фильеру, зарождающаяся полволоконная 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 полволоконная 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

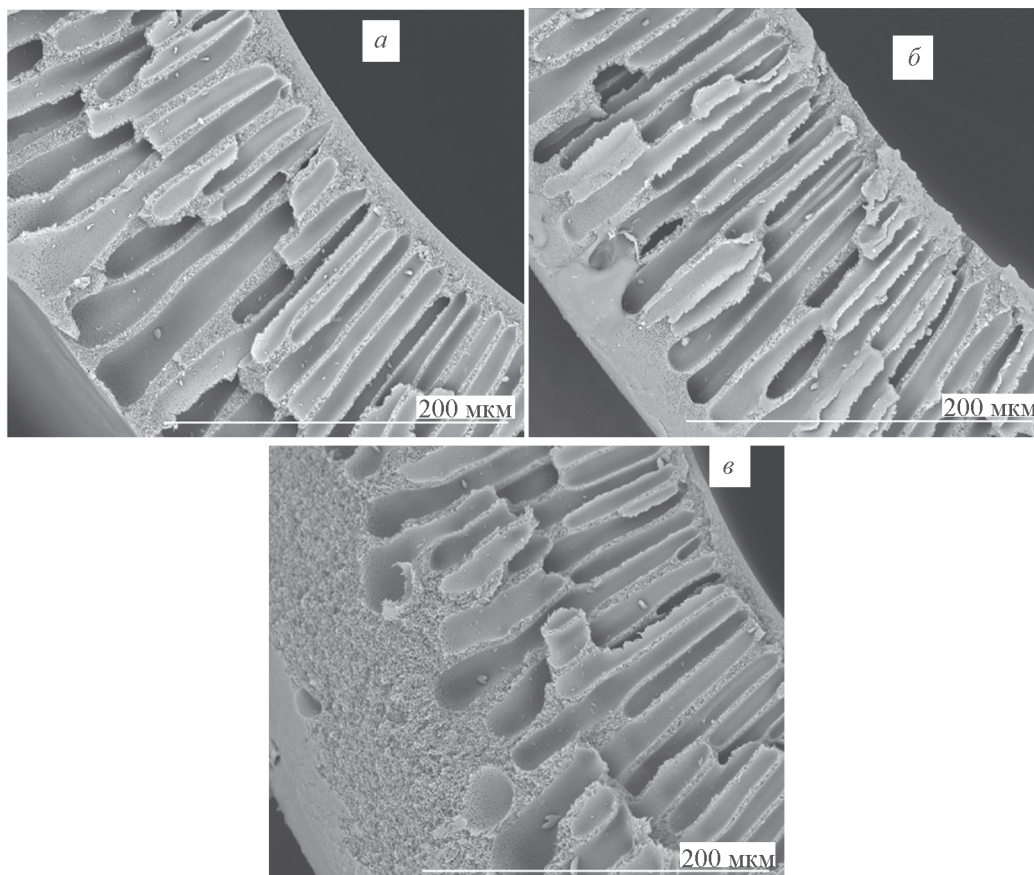


Рис. 7. Изображение поперечного сечения полволоконной мембраны из полисульфона, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (увеличение 500).

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 мембраны 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 полволоконная 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 полволоконной мембраны (рис. 9). Толщина данного слоя увеличивается по мере уменьшения H . Это объясняется разным временем пребывания зарождающейся мембраны в воздушном зазоре, вследствие чего на границе полимерный раствор–воздух испаряется разное количество летучего растворителя, следовательно, получается разная концентрация полимера вблизи данной границы [25],

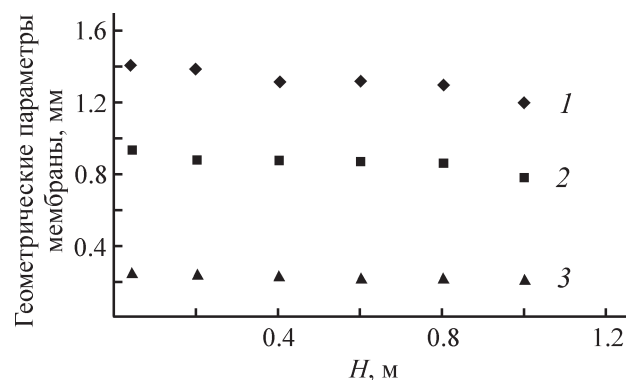


Рис. 8. Зависимость геометрических параметров полволоконной мембраны из полисульфона от величины воздушного зазора.

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-

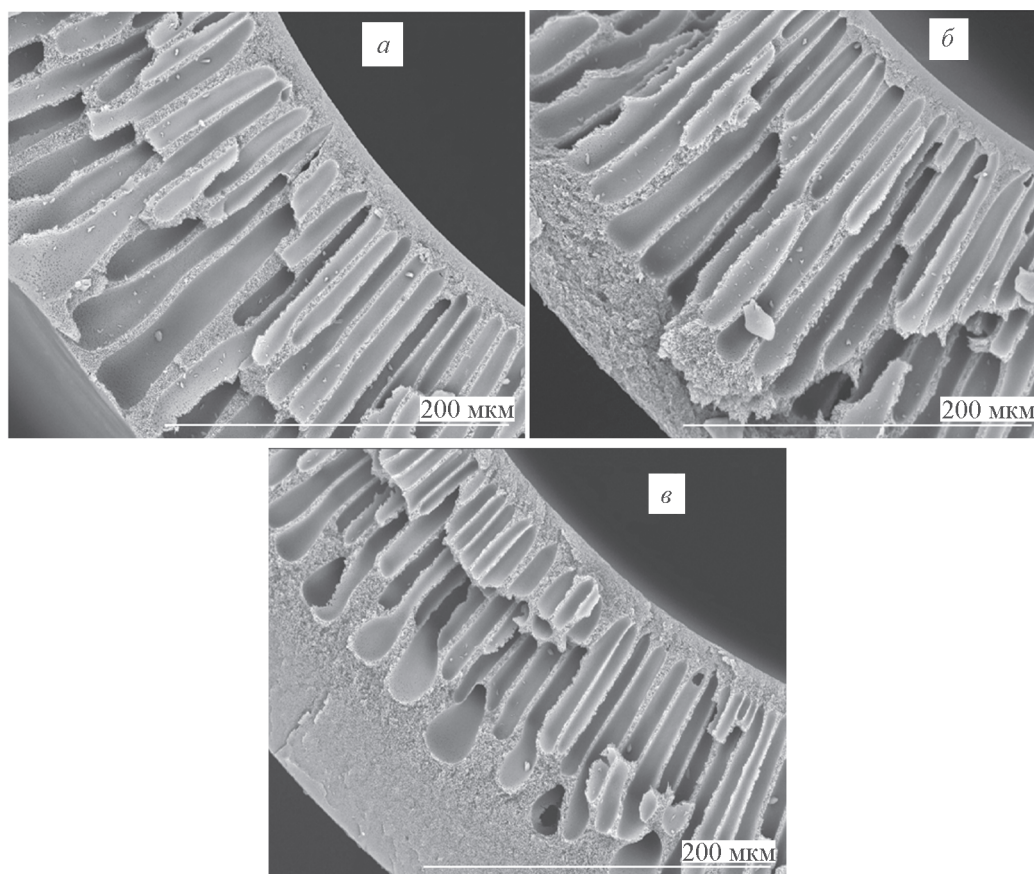


Рис. 9. Изображение поперечного сечения полволоконной мембраны из полисульфона, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (увеличение 500).

H (м): а — 0.8, б — 0.6, в — 0.2.

звать дефекты в селективном слое на поверхности полволоконной мембраны [25]. На основании газотранспортных характеристик полволоконных мембран [$P/l(\text{He}) = 127.1 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $P/l(\text{N}_2) = 55.5 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $P/l(\text{CO}_2) = 48.3 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $\alpha(\text{He}/\text{CO}_2) = 2.63$; $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 0.87$] 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 фильеры 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 полволоконная 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). Полволоконная мембрана с такими характеристиками является перспективной для использования в качестве высокопроницаемой подложки при создании композиционных мембран с тонким разделительным слоем.

Благодарности

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

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., Sukitpaneemit 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 polyethyleneglycol 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., Gordeyev 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., Bilyukevich 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., Bilyukevich 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., Bilyukevich 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 // *Мембраны и мембран. технологии.* 2018. Т. 8. № 2. С. 75–84.
<https://doi.org/10.1134/S2218117216020048>
[*Bilyukevich 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>]
- [22] *Ovcharova A., Vasilevsky V., Borisov I., Bazhenov S., Volkov A., Bilyukevich 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 мембраны с варьируемыми гидрофобно-гидрофильными свойствами поверхности для мембранных контакторов газ–жидкость // *Мембраны и мембран. 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>]
- [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., Варезжин А. В., Каграманов Г. Г. Методы управления геометрическими характеристиками полуволоконных 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., Varezhin 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>].
- [27] Бильдюкевич А. В., Усоский В. В. Предотвращение капиллярной контракции полуволоконных мембран на основе полисульфона // Мембраны и мембран. 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>].
- [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] Alsahy 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>
-