

УДК 66.081.6

DOI 10.47367/0021-3497_2023_5_74

**СВОЙСТВА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН,
ПОЛУЧЕННЫХ СУХО-МОКРЫМ СПОСОБОМ ФОРМОВАНИЯ,
НА ОСНОВЕ НОВОГО ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА***

**PROPERTIES OF ULTRAFILTRATION HOLLOW FIBER MEMBRANES,
OBTAINED BY DRY-JET WET SPINNING PROCESS, BASED
ON A NEW POLYPHENYLENE SULFONE**

А.Ю. РАЕВА, Д.Н. МАТВЕЕВ, А.А. ЖАНСИТОВ, С.Ю. ХАШИРОВА, И.Л. БОРИСОВ

A.Y. RAEVA, D.N. MATVEEV, A.A. ZHANSITOV, S.Y. KHASHIROVA, I.L. BORISOV

(Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова)

(Kabardino-Balkarian State University Named After H.M. Berbekov)

E-mail: raevaau@ips.ac.ru

В данной работе методом сухо-мокрого формования получены высокопроницаемые ультрафильтрационные полволоконные мембраны на основе нового полифениленсульфона (ПФСФ) с $M_w = 100000$ г/моль. Исследованы вязкостные свойства формовочных растворов в N-метилпирролидоне (НМП) с добавкой порообразователя полиэтиленгликоля (ПЭГ400, $M_w = 400$ г/моль). Пористую структуру мембран исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Показано, что полволоконные

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-19-00711 «Создание новых гидролитически стойких высокопроницаемых мембран на основе модифицированного полифениленсульфона с оптимизированной химической структурой для фильтрации бактерий и вирусов из воды».

мембраны имели асимметричную структуру с селективным слоем на внутренней поверхности, расположенным на пронизанном пальцевидными макропустотами подложечном слое. Установлено, что наилучшие ультрафильтрационные свойства (проницаемость по воде 130,5 л/м²·ч·атм и коэффициент задерживания модельного вещества Blue Dextran 99,5 %) демонстрирует полволоконная мембрана, полученная из раствора ПФСФ / НМП / ПЭГ400 состава 20/50/30 % масс.

In this work, high-permeability ultrafiltration hollow fiber membranes based on new polyphenylene sulfone (PPSU) with $M_w = 100000$ g/mol were produced by dry-jet wet spinning process. Viscosity properties of dope solutions in N-methylpyrrolidone (NMP) with pore-forming additive polyethylene glycol (PEG400, $M_w = 400$ g/mol) were investigated. The porous structure of the membranes was studied using scanning electron microscopy (SEM). It was shown that hollow fiber membranes had an asymmetric structure with a selective layer on the inner surface located on the substrate layer penetrated by finger-like macrovoids. It was found that the best ultrafiltration properties (water permeability 130,5 L/m²·h·bar and Blue Dextran rejection coefficient 99,5 %) are shown by the hollow fiber membrane which is obtained from PPSU / NMP / PEG400 solution of 20/50/30 % wt.

Ключевые слова: полифениленсульфон, вязкость, полволоконная мембрана, ультрафильтрация, инверсия фаз, сухо-мокрое формование, растворы полимеров, пористая структура.

Keywords: polyphenylene sulfone, viscosity, hollow fiber membrane, ultrafiltration, phase inversion, dry-jet wet spinning, polymer solutions, porous structure.

Нехватка чистой питьевой воды в настоящее время становится одной из глобальных мировых проблем. По оценкам Организации Объединенных Наций, 2 млрд человек проживают в странах, испытывающих дефицит водных ресурсов [1]. Одной из причин такого дефицита является загрязнение пресных источников отходами биогенного происхождения. Решением данной проблемы является применение методов обеззараживания воды: хлорирование, УФ-излучение, озонирование, пастеризация и пр. Однако все перечисленные способы дезинфекции имеют свои недостатки, среди которых основными являются высокие энергетические затраты и образование побочных вредных продуктов. По этой причине мембранная фильтрация, в частности ультрафильтрация (УФ), как малоэнергоёмкая и экологичная технология становится одной из самых

востребованных альтернатив очистки воды от патогенных микроорганизмов [2].

Полимерные материалы, такие, как поливинилидендифторид, полисульфон (ПСФ), полиамид, полиэфирсульфон (ПЭС) и ацетаты целлюлозы, в настоящее время преобладают на рынке мембран из-за их низкой стоимости, а также простоты получения и масштабируемости [2-4]. При фильтрации сред, содержащих патогенные организмы, к мембранам предъявляются дополнительные требования, прежде всего возможность регенерации [4] и стерилизации [5]. Наиболее распространённым и экономичным методом стерилизации фильтрационных мембран является обработка перегретым паром при температуре выше 100 °С. Немногие коммерческие полимерные мембраны могут выдержать такую обработку, регулярно повторяемую при длительной работе. Например, поли-

меры с высокой химической стойкостью, такие, как ПСФ и ПЭС, могут выдержать не более 100 циклов паровой стерилизации, по данным производителя полимеров BASF.

Полифениленсульфон (ПФСФ) является перспективным полимерным материалом для производства фильтрационных мембран. ПФСФ обладает высокой длительной термостойкостью, высокой механической прочностью, повышенной стойкостью к гидролизу, пластификации и растрескиванию под действием ряда органических растворителей [6-8]. Температура стеклования ПФСФ (220 °С) выше, чем у ПСФ (190 °С), и близка к температуре стеклования ПЭС (225 °С). По данным производителя ПФСФ (BASF), этот полимер не меняет своих характеристик даже после 2000 циклов стерилизации перегретым паром, что делает его перспективным для использования в медицине и фармацевтической промышленности. Тем не менее использование коммерческих марок ПФСФ ограничено для получения мембран ввиду низких показателей молекулярной массы ($M_w = 50000-60000$ г/моль) и растворимости.

Ранее впервые с помощью экспресс-метода мокрого формования мембран [9] были получены высокопроизводительные полволоконные УФ мембраны на основе синтезированного ПФСФ с оптимизированной молекулярной массой $M_w = 102000$ г/моль [10]. Однако используемый для получения полых волокон экспресс-метод при всех своих достоинствах имеет ряд ограничений, в частности малую длину получаемых образцов и сложность контролирования геометрических параметров полого волокна [9]. Сухо-мокрый способ формования является наиболее широко используемым для получения мембран различного назначения [11]. Целью данной работы является получение и изучение свойств полволоконных мембран из синтезированного ПФСФ с $M_w = 100000$ г/моль, полученных сухо-мокрым способом формования.

Методы исследования

Для синтеза ПФСФ применяли 4,4'-дигидроксидифенил (ДГДФ), 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС) производства Alfa Aesar (99 %, Neysham, UK), карбонат калия приобретен у «РЕАХИМ» (Москва), диметилацетамид (ДМАА) предоставлен «ЭККОС-1» (99 %, Москва).

Синтез ПФСФ проводили в четырехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термопарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником. В сосуд загружали 55,8 г (0,3 моль) ДГДФ, 86,1 г (0,3 моль) ДХДФС, 69,1 г (0,45 моль) карбоната калия, 470 мл ДМАА. Реакционную массу постепенно нагревали до 165 °С при непрерывном перемешивании в токе инертного газа с целью отгона смеси ДМАА и воды в течение 4 часов. После достижения 165 °С смесь выдерживали при этой температуре в течение 6 часов для проведения реакции поликонденсации. Далее полимерный раствор охлаждали до 90 °С, добавляли 7 г щавелевой кислоты в 50 мл ДМАА, отфильтровывали и высаживали в дистиллированную воду методом распыления. Затем полимер многократно промывали горячей дистиллированной водой и сушили в вакуумно-сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 12 часов.

Для приготовления формовочных растворов в качестве растворителя использовался N-метилпирролидон (ReagentPlus, 99 %, Sigma-Aldrich, США), в качестве порообразователя – полиэтиленгликоль с молекулярной массой $M_w = 400$ г/моль (ПЭГ400, Acros Organics, США). Составы формовочных растворов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

№ образца	СПФСФ, % масс.	Смп, % масс.	СПЭГ400, % масс.
1	18	62	20
2		57	25
3		52	30
4	20	60	20
5		55	25
6		50	30

Для измерения динамической вязкости использовали ротационный вискозиметр Brookfield DV III-Ultra. Измерения для каждого раствора проводили при температуре 20 °С.

Образцы полволоконных мембран из ПФСФ получали методом сухо-мокрого формования на установке, подробно представленной в работе [12]. Для образования внутреннего канала применяли дистиллированную воду. В работе использовали кольцевую формовочную фильеру с внешним и внутренним диаметрами 0,8 и 0,5 мм соответственно.

Для характеристики структуры и морфологии мембран использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ проводилась на установке "Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM" (США). С помощью магнетронного напылителя "Cressington 108 auto Sputter Coater" (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере (~0,01 мбар) наносился тонкий (5-10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съемке микрофотографий составляло 15 кэВ.

Эксперимент по ультрафильтрации проводили на установке, описанной в работе [9]. Измерения проводили в проточном режиме при трансмембранном давлении 1 атм. Проницаемость рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{V}{S \cdot t \cdot \Delta p}, \quad (1)$$

где P – проницаемость, л/м²·ч·атм; V – объем отобранной пробы, л; t – время отбора проб, ч; S – площадь поверхности селективного слоя короткой пробы полого волокна, м²; Δp – избыточное давление, атм.

Расчет коэффициента задерживания проводили по формуле:

$$R = \frac{1 - C_p}{C_f} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где R – коэффициент задерживания, %; C_p – концентрация растворенного вещества в пермеате, мг/л; C_f – концентрация

растворенного вещества в исходном потоке, мг/л.

Для измерения коэффициента задерживания использовали водный раствор Blue Dextran ($M_w = 69000$ г/моль) с концентрацией 100 мг/кг.

Результаты и обсуждения

Так как вязкость формовочного раствора является одной из его ключевых характеристик при формировании полволоконных мембран, на первом этапе работы было проведено исследование вязкости полученных ПФСФ растворов. Из рис. 1 видно, что увеличение концентрации добавки ПЭГ400 от 20 до 30 % масс. приводило к резкому увеличению вязкости формовочных растворов с 24 до 46 Па·с в случае 18 % масс. ПФСФ, с 49 до 82 Па·с в случае 20 % масс. ПФСФ.

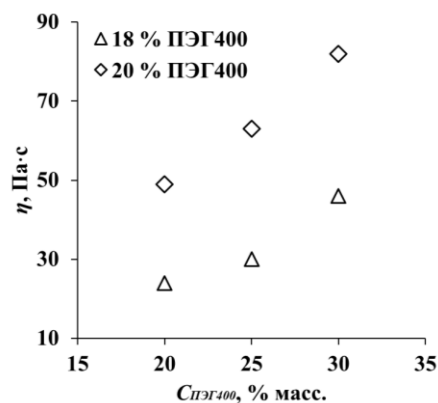


Рис. 1

Далее из формовочных растворов (см. табл. 1) сухо-мокрым методом формования были получены образцы полволоконных мембран. Все полволоконные ПФСФ охарактеризованы с точки зрения проницаемости воды и задерживания модельного красителя Blue Dextran ($M_w = 69000$ г/моль). Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

СПФСФ, % масс.	СПЭГ400, % масс.	P , л/м ² ·ч·атм	R_{Blue} Dextran, %
18	20	63,6	87,5
	25	58,3	90,1
	30	49,2	94,1
20	20	57,4	99,9
	25	74,5	99,9
	30	130,5	99,5

Получение мембран сухо-мокрым способом формования позволило добиться повышения проницаемости по воде в 1,5-3 раза при идентичном составе по сравнению с образцами, полученными экспресс-методом [9]. Из табл. 2 можно заметить, что наиболее высокоэффективная мембрана получена из раствора ПФСФ с концентрацией 20 % масс. в НМП с добавлением 30 % масс. ПЭГ400. Проницаемость по воде данной мембраны составила 130,5 л/м²·ч·атм, коэффициент задерживания модельного красителя Blue Dextran, моделирующего по размеру бактерии и вирусы, – 99,5 %.

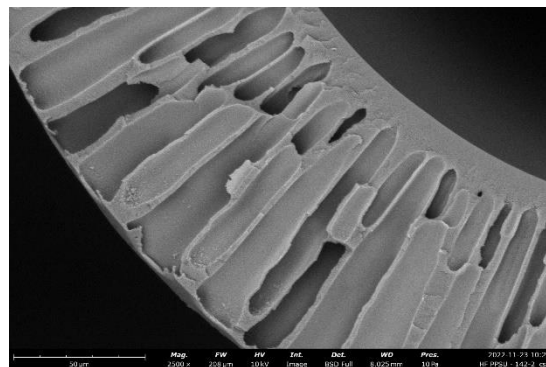
В случае мембран, полученных экспресс-методом, наилучшими транспортными свойствами ($P = 95,7$ л/м²·ч·атм, $R_{\text{Blue Dextran}} = 99,9$ %) обладала мембрана, полученная из аналогичной формовочной композиции. Повышение проницаемости может быть связано с тем, что толщина селективного слоя полволоконных мембран, полученных в данной работе, несколько меньше по сравнению с мембранами, полученными с использованием экспресс-метода. Следовательно, гидравличе-

ское сопротивление мембран с более тонким селективным слоем меньше, что влечет за собой повышение проницаемости. Селективность при этом практически остается неизменной, что может свидетельствовать о бездефектности селективного слоя.

Полученные мембраны охарактеризованы методом СЭМ (рис. 2). Из рис. 2 видно, что полученные полволоконные мембраны имеют асимметричную структуру с селективным слоем на внутренней поверхности, расположенным на пронизанном пальцевидными макропустотами подложечном подслое (рис. 2, б). По СЭМ-микрофотографиям оценены геометрические параметры полволоконных мембран из ПФСФ. Толщина стенок полых волокон варьировалась от 100 до 160 мкм, внутренний диаметр волокон составлял 0,4-0,6 мм, внешний диаметр – 0,6-0,8 мм. Разница геометрических параметров обусловлена, по всей видимости, отличающимися вязкостями формовочных растворов (условия формования полволоконных мембран были идентичны).



а



б

Рис. 2

ВЫВОДЫ

На основе нового синтезированного высокомолекулярного полифениленсульфона ($M_w = 100000$ г/моль) получены ультрафильтрационные полволоконные мембраны с внутренним селективным слоем методом сухо-мокрого формования. Исследование вязкостных свойств растворов ПФСФ/НМП/ПЭГ400 показало, что увели-

чение концентрации добавки ПЭГ400 от 20 до 30 % масс. приводит к резкому увеличению вязкости формовочных растворов. Установлено, что наилучшие ультрафильтрационные свойства демонстрирует полволоконная мембрана, полученная из раствора ПФСФ/НМП/ПЭГ400 состава 20/50/30 % масс. Проницаемость по воде данной мембраны составила 130,5 л/м²·ч·атм, коэффициент задержива-

ния модельного красителя Blue Dextran ($M_w = 69000$ г/моль) – 99,5 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. United Nations – The Sustainable Development Goals Report 2019. – <https://unstats.un.org/sdgs/report/2019/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2019.pdf>

2. *Landsman M.R., Sujanani R., Brodfuehrer S.H., Cooper C.M., Darr A.G., Davis R.J., Katz L.E.* Water treatment: Are membranes the panacea? // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. 2020, 11. P. 559...585.

3. *Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Abed M.M., Li K.* Progress in the production and modification of PVDF membranes // Journal of membrane science. 2011, 375 (1-2). P. 1...27.

4. *Zodrow K., Brunet L., Mahendra S., Li D., Zhang A., Li Q., Alvarez P.J.* Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal // Water research. 2009, 43 (3). P. 715...723.

5. *Eray E., Candelario V. M., Boffa V., Safafar H., Østedgaard-Munck D.N., Zahrtmann N., Jørgensen M.K.* A roadmap for the development and applications of silicon carbide membranes for liquid filtration: Recent advancements, challenges, and perspectives // Chemical Engineering Journal. 2021, 414. P. 128826.

6. *Praneeth K., James T., Sridhar S.* Design of novel ultrafiltration systems based on robust polyphenylsulfone hollow fiber membranes for treatment of contaminated surface water // Chemical Engineering Journal. 2014, 248. P. 297...306.

7. *Darvishmanesh S., Jansen J.C., Tasselli F., Tocci E., Luis P., Degreève J., Van der Bruggen B.* Novel polyphenylsulfone membrane for potential use in solvent nanofiltration // Journal of Membrane Science. 2011, 379 (1-2). P. 60...68.

8. *Darvishmanesh S., Tasselli F., Jansen J.C., Tocci E., Bazzarelli F., Bernardo P., Van der Bruggen B.* Preparation of solvent stable polyphenylsulfone hollow fiber nanofiltration membranes // Journal of membrane science. 2011, 384 (1-2). P. 89...96.

9. *Anokhina T., Raeva A., Makaev S., Borisov I., Vasilevsky V., Volkov A.* Express method of preparation of hollow fiber membrane samples for spinning solution optimization: Polysulfone as example // Membranes. 2021, 11 (6). P. 396.

10. *Anokhina T., Raeva A., Sokolov S., Storchun A., Filatova M., Zhansitov A., Kurdanova Z., Shakhmurzova K., Khashirova S., Borisov I.* Effect of Composition and Viscosity of Spinning Solution on Ultrafiltration Properties of Polyphenylene Sulfone Hollow-Fiber Membranes // Membranes. 2022, 12 (11). P. 1113.

11. *Peng N., Widjojo N., Sukitpaneelit P., Teoh M.M., Lipscomb G.G., Chung T.S., Lai J.-Y.* Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable tech-

nologies: Past, present, and future // Progress in Polymer Science. 2012, 37 (10). P. 1401...1424.

12. *Матвеев Д.Н., Кутузов К.А., Василевский В.П.* Влияние постфильтровой вытяжки на морфологию полволоконных мембран из полисульфона // Мембраны и мембранные технологии. 2020, 10 (6). С. 373...379.

REFERENCES

1. United Nations – The Sustainable Development Goals Report 2019. – <https://unstats.un.org/sdgs/report/2019/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2019.pdf>

2. *Landsman M.R., Sujanani R., Brodfuehrer S. H., Cooper C.M., Darr A.G., Davis R.J., Katz L.E.* Water treatment: Are membranes the panacea? // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. 2020, 11. P. 559...585.

3. *Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Abed M.M., Li K.* Progress in the production and modification of PVDF membranes // Journal of membrane science. 2011, 375 (1-2). P. 1...27.

4. *Zodrow K., Brunet L., Mahendra S., Li D., Zhang A., Li Q., Alvarez P.J.* Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal // Water research. 2009, 43 (3). P. 715...723.

5. *Eray E., Candelario V. M., Boffa V., Safafar H., Østedgaard-Munck D. N., Zahrtmann N., Jørgensen M.K.* A roadmap for the development and applications of silicon carbide membranes for liquid filtration: Recent advancements, challenges, and perspectives // Chemical Engineering Journal. 2021, 414. P. 128826.

6. *Praneeth K., James T., Sridhar S.* Design of novel ultrafiltration systems based on robust polyphenylsulfone hollow fiber membranes for treatment of contaminated surface water // Chemical Engineering Journal. 2014, 248. P. 297...306.

7. *Darvishmanesh S., Jansen J.C., Tasselli F., Tocci E., Luis P., Degreève J., Van der Bruggen B.* Novel polyphenylsulfone membrane for potential use in solvent nanofiltration // Journal of Membrane Science. 2011, 379 (1-2). P. 60...68.

8. *Darvishmanesh S., Tasselli F., Jansen J.C., Tocci E., Bazzarelli F., Bernardo P., Van der Bruggen B.* Preparation of solvent stable polyphenylsulfone hollow fiber nanofiltration membranes // Journal of membrane science. 2011, 384 (1-2). P. 89...96.

9. *Anokhina T., Raeva A., Makaev S., Borisov I., Vasilevsky V., Volkov A.* Express method of preparation of hollow fiber membrane samples for spinning solution optimization: Polysulfone as example // Membranes. – 2021, 11 (6). P. 396.

10. *Anokhina T., Raeva A., Sokolov S., Storchun A., Filatova M., Zhansitov A., Kurdanova Z., Shakhmurzova K., Khashirova S., Borisov I.* Effect of Composition and Viscosity of Spinning Solution on Ultrafiltration Properties of Polyphenylene Sulfone Hollow-Fiber Membranes // Membranes. 2022, 12 (11). P. 1113.

11. Peng N., Widjojo N., Sukitpaneelit 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 // Progress in Polymer Science. 2012, 37 (10). P. 1401...1424.

12. Matveev D.N., Kutuzov K.A., Vasilevsky V.P. Effect of draw ratio on the morphology of polysulfone

hollow fiber membranes // Membranes and Membrane Technologies. 2020, 2 (6). P. 351...356.

Рекомендована оргкомитетом XIX международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитавские чтения». Поступила 18.07.23.
