

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИСУЛЬФОНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. И. Л. Борисов^{а, *}, Д. Н. Матвеев^а, Т. С. Анохина^а, К. Т. Шахмурзова^б, А. А. Жанситов^б, А. Л. Слонов^б, Ж. И. Курданова^б, С. Ю. Хаширова^{а, б}, В. В. Волков^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

^бКабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, 360004 Россия

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

Поступила в редакцию 18.01.2023 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Впервые для задачи получения полволоконных мембран синтезированы полисульфоны в таких апротонных диполярных растворителях как диметилацетамид, N-метил-2-пирролидон и диметилсульфоксид в широком диапазоне молекулярных масс от 42000 до 184000 г/моль. Исследована зависимость термических и механических свойств полисульфонов от молекулярно-массовых характеристик. Сравнение механических свойств, синтезированных ПСФ и промышленных марок ПСФ Ultrason S 6010 (BASF, Германия) и ПСФ-150 (ОАО “Институт пластмасс”, Россия) показало, что синтезированные полимеры не уступают коммерческим аналогам, а отдельные образцы превосходят их по модулю упругости и прочности. На основании полученных результатов по динамической вязкости формовочных растворов были отобраны перспективные образцы синтезированных ПСФ для получения пористых полволоконных мембран-подложек. Обнаружено, что полволоконные мембраны-подложки из образца с молекулярной массой 110000 г/моль обладают высокой проницаемостью по азоту 47.5 м³/м² ч бар, что перспективно для получения на их основе композиционных мембран с тонким селективным слоем.

Ключевые слова: полисульфон, молекулярная масса, полволоконные мембраны, термические свойства

DOI: 10.31857/S2218117223030021, **EDN:** DTXGUD

1. ВВЕДЕНИЕ

Полисульфон (ПСФ) нашел широкое применение в качестве исходного материала для изготовления мембран различного применения [1, 2]. Данное обстоятельство обусловлено его доступностью, возможностью простой модификации, химической стабильностью, высокой механической прочностью и широким диапазоном рабочих температур [3]. Полисульфоны имеют в своем составе алкильные, ароматические и арилсульфоновые звенья, благодаря чему данные полимеры обладают низкой цитотоксичностью и биосовместимостью [4].

Существующие на сегодняшний день исследования в области применения ПСФ (BASF, Solvay и др.) [5–9] в качестве мембранного материала основаны на адаптации его промышленных марок путем химической модификации полимера и создания гибридных материалов. Использование промышленных полимеров может ограничивать возможность получать формовочные растворы с

контролируемой устойчивостью, вязкостью и скоростью осаждения. По этой причине сложно достичь одновременно высоких значений проницаемости и малого размера пор для полволоконных мембран в процессе их прядения из раствора сухо-мокрым методом. Решение данной проблемы в рамках данной работы заключается не в адаптации промышленных марок ПСФ, а в создании и разработке методов синтеза ПСФ, отвечающего всем требованиям, предъявляемым к полимерам для мембран, за счет регулирования в процессе высокотемпературной поликонденсации молекулярной массы. Варьирование молекулярной массы ПСФ предлагается проводить по механизму нуклеофильного замещения с применением правила неэквивалентности функциональных групп. Это может позволить определить условия синтеза, в частности, оптимальное соотношение мономеров и сомономеров, позволяющих получать конечный продукт с необходимыми характеристиками для формования мембран.

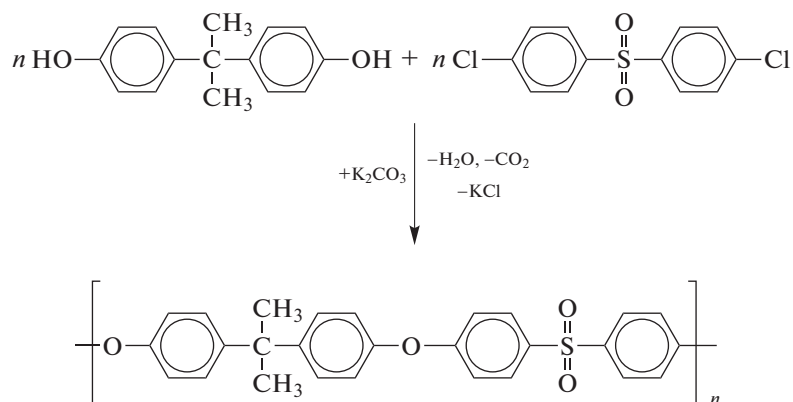
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы

Для синтеза ПСФ использовали 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан (97%), N,N-диметилацетамид предоставленные Acros Organics (Geel, Belgium), 4,4'-дихлордифенилсульфон (99%) был

приобретен у Alfa Aesar (Heysham, UK), карбонат калия (ХЧ), диметилсульфоксид (ХЧ) и N-метил-2-пироллидон (ХЧ) приобретены в Reachem (Moscow, Russia).

2.2. Синтез ПСФ



Поликонденсацию проводили в стеклянной реакторной системе, снабженной верхнеприводной мешалкой, термопарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником. В реакционный сосуд загружали 45.6 г (0.2 моль) 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана, 57.4 г (0.2 моль) 4,4'-дихлордифенилсульфона, 34.88 г (0.25 моль) карбонат калия и 280 мл N,N-диметилацетамид (ДМАА). Реакционную смесь нагревали до температуры кипения смеси ДМАА-вода при непрерывном отгофе, пока температура кипения реакционной системы не достигла температуры кипения чистого растворителя. Далее отгон прекращали и синтез проводили в течение 6 часов. После этого реакционный раствор охлаждали до 30°C и осаждали распылением в подкисленную соляной кислотой дистиллированную воду. Полимер отфильтровывали и многократно промывали горячей дистиллированной водой от примесей. Полимерный порошок сушили в вакуумно-сушильном шкафу при 120°C в течение 12 ч.

Молекулярную массу синтезированных образцов ПСФ регулировали соотношением исходных мономеров по правилу неэквивалентности. Синтезы в N-метил-2-пироллидоне (НМП) и диметилсульфоксиде (ДМСО) проводили при температурах 190 и 170°C соответственно.

2.3. Исследование синтезированных ПСФ

2.3.1. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ синтезированных полимеров проводили согласно ГОСТ 29127-91 на дериватографе TGA 4000 фирмы "Per-

kin Elmer" на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 10°C/мин. Исследования проводились в диапазоне от 30 до 750°C.

2.3.2. Анализ синтезированных полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Анализ проводился согласно ГОСТ Р 55135-2012 на приборе DSC 4000 фирмы Perkin Elmer в атмосфере азота в диапазоне от 25 до 250°C. Скорость сканирования при нагревании составляла 10°C/мин. За результат анализа принимали значения температуры стеклования, полученные при втором нагревании образца.

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине SZS-20 (Китай) при температуре материального цилиндра 390–400°C и температуре формы 180°C.

2.3.3. Твердость по Шору

Измерение твердости по Шору (шкала D) проводилось согласно ГОСТ 24621-91 на твердомере Hildebrand. Измерялись значения максимальной твердости и твердости после прохождения процессов релаксации после 1 с и после 10 с пребывания образца под нагрузкой соответственно. За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее пяти определений твердости в разных местах поверхности образца на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения.

2.3.4. Ударную вязкость по Изоду

Ударную вязкость по Изоду полимеров определяли испытанием стандартизированных образцов, имеющих размеры $4 \times 10 \times 80$ мм и изготовленных методом литья под давлением, на приборе Gotech Testing Machine СТ-7045-MD (Тайвань) согласно ГОСТ 19109-84. Энергия маятника 11 Дж.

2.3.5. Определение модуля упругости при изгибе

Определение модуля упругости при изгибе проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань), соответствующей ГОСТ 4648-71. Стандартизированные образцы в виде брусков, имеющих размеры $4 \times 10 \times 80$ мм, для определения модуля упругости при изгибе изготовлены методом литья под давлением.

2.3.6. Прочность при разрушении, прочность при изгибе, предел текучести и относительное удлинение

Данные параметры определяли на стандартизированных образцах в виде лопаток длиной 115 мм, шириной рабочей части 6 мм, толщиной 2 мм, полученных методом литья под давлением, на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань) в соответствии с ГОСТ 11262-80.

2.3.7. Метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ)

Гель-проникающую хроматографию (ГПХ) полимеров также проводили на системе Waters с дифференциальным рефрактометром (Chromatopack Microgel-5, элюент — хлороформ, скорость потока 1 мл/мин). Молекулярные массы и полидисперсность рассчитывали по стандартной методике относительно монодисперсных полистирольных стандартов.

2.3.8. Определение показателя текучести расплава (ПТР)

Показатель текучести расплава (ПТР) определялся на приборе ПТР-ЛАБ-02 фирмы ЛОИП (Россия) при температуре 350°C и нагрузке 5 кгс.

2.3.9. Измерение динамической вязкости формовочных растворов

Для исследования динамической вязкости были приготовлены растворы из различных ПСФ в аprotонных растворителях (НМП, ДМАА, ДМФА и ДМСО), а также ПСФ в НМП с добавлением порообразователя полиэтиленгликоля ($M_w = 400$ г/моль, ПЭГ-400). Концентрация ПСФ для всех раство-

ров составляла 21 мас. %, в случае растворов с порообразователем концентрация ПЭГ-400 была 30 мас. %. Данная композиция формовочного раствора была выбрана, поскольку использовалась нами ранее для получения высокопроницаемых пористых полволоконных мембран [10, 11]. Формовочные растворы перемешивались при комнатной температуре до их полной гомогенизации (не менее 16 ч), после чего фильтровались под давлением азота 1.8–2.0 бар через сетку из нержавеющей стали с ячейкой 4–5 мкм. Затем растворы термостатировали до $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$ и определяли значение их динамической вязкости на вискозиметре Брукфильда Brookfield DV2T-RV.

2.3.10. Формование полволоконных мембран

Образцы полволоконных мембран из ПСФ получили методом сухо-мокрой инверсии фаз на установке, подробно представленной в нашей предыдущей работе [12]. Для образования внутреннего канала использовалась дистиллированная вода. В работе использовалась кольцевая формовочная фильера с внешним/внутренним диаметрами 0.8/0.5 мм. После формования образцы полволоконных мембран последовательно отмывались водопроводной водой, далее этанолом в течение 2 ч, затем н-гексаном в течение 2 ч, после чего сушились на воздухе при комнатной температуре. Процедура пост-обработки мембран применялась с целью предотвращения капиллярной контракции пор [13].

2.3.11. Измерение газопроницаемости полволоконных мембран

Исследование газотранспортных свойств полволоконных мембран из ПСФ проводилось волюметрическим методом по индивидуальным газам: гелию, азоту. Различия в молекулярных массах данных газов позволяет достоверно установить наличие кнудсеновского режима течения по величинам идеальных селективностей, т.е. отношениям коэффициентов проницаемостей по индивидуальным газам. Газовый поток подавался во внутреннюю полость полого волокна. Объем газа, прошедший через мембрану во внутреннюю полость полволоконной мембраны, измеряли с использованием Dry Gas Meter (SHINAGAWA, Япония). Измерения газопроницаемости проводились при комнатной температуре ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) при трансмембранном давлении от 0.5 до 2 бар, во время как давление пермеата поддерживалось постоянным на уровне 1 бар.

Расчет коэффициент проницаемости проводился по формуле:

$$\frac{P}{l} = \frac{Q}{pS}, \quad (1)$$

Таблица 1. Свойства синтезированных полисульфонов

Образец	ПТР, г/10 мин	M_p , кг/моль	M_w , кг/моль	M_n , кг/моль	M_w/M_n
ПСФ-1	Не вытекает	50	184	36	5.2
ПСФ-2	0.9	42	139	33	4.2
ПСФ-3	2.5	78	110	54	2.1 (низкая интенс сигнала)
ПСФ-4	14.1	54	81	29	2.8
ПСФ-5	30.8	43.3	62.6	12.8	4.9
ПСФ-6	74.4	43.3	53.0	12.4	4.3
ПСФ-7	142	33	42	12.4	3.4
ПСФ Ultrason S 6010	13	67	68	39	1.7
ПСФ-150	49	61	67	33	2.0

M_w – средневесовая ММ, M_n – среднечисловая ММ, M_p – ММ в максимуме хроматографического пика, M_w/M_n – индекс полидисперсности полимеров.

где (P/l) – проницаемость по индивидуальному газу, $m^3/(m^2 \cdot ч \cdot атм)$; Q – объемный расход газа, который прошел через мембрану, $m^3/ч$; p – трансмембранное давление, атм; S – площадь поверхности мембраны, m^2 .

Идеальную селективность α по паре газов He/N_2 рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = \frac{(P/l)_{He}}{(P/l)_{N_2}} = \frac{P_{He}}{P_{N_2}} \quad (2)$$

2.3.12. Сканирующая электронная микроскопия

Поперечные сколы половолоконных мембран из ПСФ были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ проводилась на установке “Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM” (США). Сколы мембран получали после предварительной пропитки мембран в изопропанол и последующего разламывания их в среде жидкого азота. С помощью настольного 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.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Синтез ПСФ

Одним из эффективных подходов к регулированию молекулярно-массовых характеристик синтезируемых полимерных материалов по механизму реакции S_N2 (реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения) является синтез с варьированием режимов синтеза и природы растворителя [14]. Метод изменения соотношения мономеров по правилу неэквивалентности функциональных групп в процессе поликонденсации является эффективным методом получения по-

лимерных материалов с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и содержащих определенные концевые группы.

На первом этапе представляло интерес определить необходимые условия регулирования молекулярной массы (ММ) полисульфонов в процессе поликонденсации. Остановка роста полимерной цепи в неравновесной поликонденсации при проведении ее в присутствии избытка одного из исходных веществ вызывается тем, что на определенном этапе реакции образовавшиеся макромолекулы будут иметь на обоих концах цепи одинаковые функциональные группы избыточного компонента, исключая дальнейшие элементарные акты реакции, приводящие к росту полимерной цепи [15].

В связи с вышесказанным, образцы ПСФ синтезировали при избытке 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) в среде ДМАА при одинаковых температурно-временных режимах. В ходе проведенных исследований по регулированию ММ были получены полимеры со значениями ММ M_w от 42000 до 184000 (табл. 1).

3.2. Механические и реологические свойства полимеров

Исследования молекулярно-массовых характеристик и показателя текучести расплава (ПТР) синтезированных ПСФ показало их довольно хорошую корреляцию.

Исследование термических свойств методом ТГА показало, что термостойкость синтезированных полимеров практически не изменяется с понижением молекулярной массы (табл. 2). При этом, наблюдается закономерное снижение температуры стеклования.

При исследовании механических свойств ПСФ были получены стандартные образцы для испытаний методом литья под давлением, однако в связи с высокой вязкостью расплава, полимерные образцы ПСФ-1 и ПСФ-2 оказались непри-

Таблица 2. Термические свойства полисульфонов

Образец	$T_{ст}$, °C	$T_{2\%}$, °C	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C
ПСФ-1	189.7	439	455	475
ПСФ-2	188.0	446	474	505
ПСФ-3	188.7	485	502	514
ПСФ-4	188.0	471	494	508
ПСФ-5	186.3	469	488	504
ПСФ-6	185.8	478	495	507
ПСФ-7	181.2	471	493	507
ПСФ Ultrason S 6010	190.3	489	502	513
ПСФ-150	185.0	480	500	512

$T_{ст}$ – температура стеклования полимера; $T_{2\%, 5\%, 10\%}$ – температуры потери массы полимера 2, 5, 10% соответственно.

годны для переработки методом литья. ПСФ-7 с наиболее низкой ММ оказался чрезвычайно хрупок, что привело к разрушению отлитых образцов уже при извлечении из пресс-формы (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что образец ПСФ-3 имеет наиболее высокие значения ударной вязкости: при ударной нагрузке без надреза образцы не разрушаются, что свидетельствует о высокой пластичности и прочности данного материала. В дальнейшем, с повышением ПТР происходит последовательное снижение относительного удлинения и ударопрочности. ПСФ-4 демонстрирует более низкую ударопрочность, однако образцы показывают довольно хорошую стабильность свойств и стабильность полученных данных от образца к образцу. Напротив, для ПСФ-5 с более низкой ММ наблюдается плохая воспроизводимость данных при испытаниях на ударопрочность без надреза и растяжение – некоторые образцы разрушаются без пластического течения, тогда как другие имеют предел текучести. Возможно, что указанные эффекты связаны с широким ММР данного материала. Дальнейшее снижение ММ приводит к хрупкому характеру разрушения при растяжении, где предел текучести уже не обнаруживается (ПСФ-6). В целом, все образцы ПСФ имеют довольно близкие зна-

чения модуля упругости и прочности как при изгибе, так и при растяжении независимо от ММ. Таким образом можно сделать вывод, что снижение ММ приводит к закономерному снижению пластических свойств, что выражается в снижении ударопрочности и деформируемости материала.

Сравнение механических свойств, синтезированных ПСФ и промышленных марок ПСФ Ultrason S 6010 (BASF, Германия) и ПСФ-150 (ОАО “Институт пластмасс”, Россия) показало, что ПСФ фирмы BASF имеет аналогичные синтезированному ПСФ-3 механические свойства, с незначительным превосходством последнего по модулю упругости и прочности. ПСФ-150 также характеризуется хорошим комплексом свойств, сравнимым с образцом ПСФ-4.

Таким образом, достигнутые при исследовании синтеза ПСФ результаты открыли широкие возможности для регулирования ММ, в результате направленного синтеза ПСФ были получены полимерные образцы с высокими физико-механическими свойствами, регулируемые в широком диапазоне.

С целью изучения влияния природы растворителя на свойства синтезируемых ПСФ была проведена серия синтезов в таких растворителях как НМП и ДМСО. Как показали исследования (табл. 4) синтез в НМП приводит к получению образцов с высокими значениями ММ, что сопоставимо с зарубежным аналогом ПСФ Ultrason S 6010.

Необходимо отметить, что в процессе переработки полимеры могут претерпевать значительные изменения, что может быть обусловлено как изменением их химической структуры, так и молекулярно-массовых характеристик. Образцы, синтезированные в ДМСО и НМП, оказались более темными (рис. 1), при этом для ПСФ, синтезированного в ДМСО, значение ПТР зафиксировать не удалось, так как полимер сшивается в экструзионной камере, что, по-видимому, связано с влиянием природы растворителя на процессы структурирования. ДМСО проявляет более высокую сольватирующую способность по сравнению

Таблица 3. Механические свойства ПСФ

Образец	ПТР, г/10 мин	A_p , кДж/м ²		$E_{изг}$, ГПа	$E_{раст}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	$\sigma_{тек}$, МПа	$\sigma_{раст}$, МПа	ϵ , %
		б/н	с/н						
ПСФ-3	2.5	н/р	6.0 ± 0.5	2.59	2.23	80.3	75.9	54	12.4
ПСФ-4	14.1	123.0 ± 13	2.5 ± 0.3	2.54	2.12	82.9	74.4	51	8.3
ПСФ-5	30.8	81.4 ± 67	3.2 ± 1.1	2.54	2.14	83.1	75.4	73.5	7.3
ПСФ-6	74.4	112.1 ± 59	3.1 ± 0.9	2.56	1.99	83.4	–	77.2	6.7
ПСФ Ultrason S 6010	13	н/р	5.6 ± 0.2	2.46	2.02	78.5	67.2	46	12.9
ПСФ-150	49	144.2 ± 20	3.6 ± 0.2	2.65	2.11	83.6	67.3	45	8.9

A_p – ударная вязкость; б/н – без надреза; с/н – с надрезом; н/р – не разрушился; $E_{изг}$ – модуль упругости при изгибе; $E_{раст}$ – модуль упругости при растяжении; $\sigma_{изг}$ – предел прочности при изгибе; $\sigma_{тек}$ – предел текучести; $\sigma_{раст}$ – предел прочности при растяжении; ϵ – относительное удлинение при разрыве.

Таблица 4. Свойства ПСФ, полученных в различных растворителях

Образец	Рас-тель	ПТР	$T_{2\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	$M_p,$ КГ/МОЛЬ	$M_w,$ КГ/МОЛЬ	$M_n,$ КГ/МОЛЬ	M_w/M_n
ПСФ-8	НМП	10.2	452	479	500	191.9	74	77	35	2.2
ПСФ-9	ДМСО	Сшивается	436	461	487	186.2	16	23	4	5.8

с другими апротонными диполярными растворителями. Высокая сольватирующая способность ДМСО по отношению к фенолятам калия приводит к увеличению их нуклеофильности и, следовательно, к увеличению константы скорости реакции, приводящей к образованию гель-фракции, что, по-видимому, связано с протеканием наряду с основной реакцией получения линейного ПСФ, побочных реакций разветвления и сшивания [16]. При этом, наличие даже следовых количеств до 0.5% ДМСО приводит к нежелательным процессам структурирования при переработке полимера, т. к. ДМСО выступает в качестве радикального инициатора деструкции [17]. При температурах переработки наличие в полимерах центров ветвления снижает термостабильность полисульфона и приводит к структурированию полимера в результате высокотемпературного окисления. Однако нельзя исключить и влияние на процессы структурирования следовых количеств растворителя. Так, содержание в полимере следовых количеств (0.05 мас. %) ДМСО приводит к повышению вязкости расплава и потемнению полимера [17], что связано с сильной сольватацией концевых реакционных центров образующихся полимеров диметилсульфоксидом, что затрудняет его полное удаление из полимера. Это подтверждается тем, что, даже при длительной отмывке полимера, следы ДМСО сохранялись в ПСФ, о чем свидетельствовал и характерный запах окисленных форм данного растворителя при термической переработке.

3.3. Выбор перспективных синтезированных образцов ПСФ для получения пористых полволоконных мембран-подложек

Данные по измерению динамической вязкости формовочных растворов ПСФ/растворитель (21/79 мас. %) представлены в табл. 5. Стоит отметить, что в случае полимерных растворов ПСФ/растворитель с ДМФА (кроме коммерческого ПСФ Ultrason S 6010) и с ДМСО не удалось получить гомогенные растворы для используемых в работе композиций (полимер полностью не растворялся). Объяснить данное обстоятельство, по-видимому, могут параметры растворимости Хансена. Так, к примеру, для коммерческого ПСФ Ultrason S 6010 установлено, что НМП является лучшим растворителем из-за наименьшей разницы между их параметрами растворимости [18]. По мере увеличения для ПСФ Ultrason S 6010

данной разницы между параметрами растворимости ряд апротонных растворителей выглядит следующим образом: ДМАА-ДМФА-ДМСО [18, 19]. Из табл. 5 стоит отметить, что для формовочных растворов с растворителем ДМАА показатель динамической вязкости меньше, чем с НМП, на 10–60% в зависимости от молекулярной массы ПСФ.

Несмотря на близкие значения молекулярных масс полимеров динамическая вязкость раствора из коммерческого ПСФ-150 (0.8 Па с) значительно отличается от раствора из коммерческого ПСФ Ultrason S 6010 (3.0 Па с), который широко используется для получения полволоконных мембран различного применения. Наибольшую вязкость двухкомпонентных растворов ПСФ/НМП 26.2 Па с демонстрирует образец ПСФ-1 с наивысшей молекулярной массой, наименьшую – ПСФ-7, самый низкомолекулярный образец (0.2 Па с). Остальные формовочные растворы ПСФ/НМП демонстрируют значения динамической 0.7–5.0 Па с.

В табл. 5 также представлены данные по динамической вязкости формовочных растворов ПСФ/НМП/ПЭГ-400, состав которых использовался нами для получения пористых асимметричных полволоконных мембран. Из табл. 5 можно обнаружить, что формовочные растворы из полимеров ПСФ-2 и ПСФ-3 (концентрация 21 мас. %) в НМП с добавлением порообразующей добавки

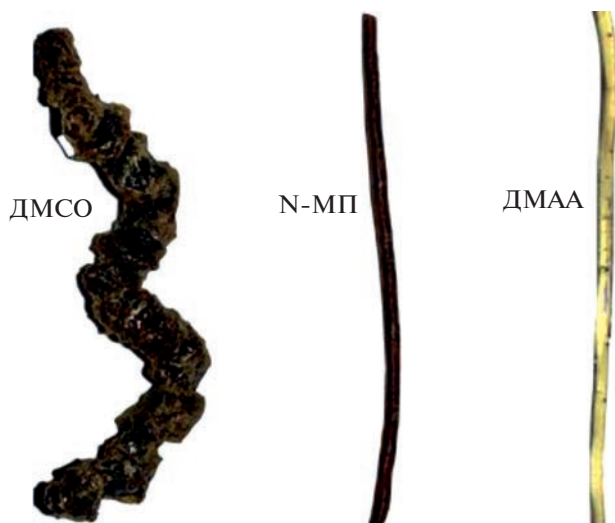


Рис. 1. Образцы ПСФ, синтезированных в различных растворителях после выхода из пластометра.

Таблица 5. Значения динамической вязкости формовочных растворов ПСФ/(НМП, ДМАА, ДМФА) и ПСФ/НМП/ПЭГ-400 при различных образцах ПСФ

Образец ПСФ	Динамическая вязкость, Па с			
	ПСФ/растворитель 21/79 мас. %			ПСФ/НМП/ПЭГ-400 21/49/30 мас. %
	НМП	ДМАА	ДМФА	
ПСФ-1	26.8	24.3	—	218.6
ПСФ-2	5.0	4.3	—	46.7
ПСФ-3	1.6	1.2	—	13.2
ПСФ-4	1.5	1.2	—	8.6
ПСФ-5	0.7	0.5	—	5.7
ПСФ-6	0.8	0.5	—	5.9
ПСФ-7	0.2	0.1	—	1.7
ПСФ Ultrason S 6010	3.0	2.6	3.7	27.2
ПСФ-150	0.8	0.6	—	6.3

ПЭГ-400 (30 мас. %) демонстрируют значение динамической вязкости 46.7, и 13.2 Па с, соответственно, (27.2 Па с для коммерческого ПСФ Ultrason S 6010). Данные значения соответствуют вязкостям формовочных растворов, используемых для получения асимметричных пористых полволоконных мембран [20]. Стоит отметить растворы с ПСФ-3 и ПСФ-4, имеющие практически одинаковые значения вязкости для растворов ПСФ/НМП – 1.6 и 1.5 Па с, соответственно, и существенно различающиеся для растворов ПСФ/НМП/ПЭГ-400 – 13.2 и 8.6, соответственно.

3.4. Свойства пористых полволоконных мембран-подложек

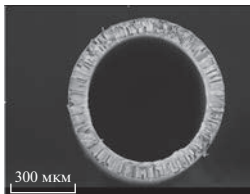
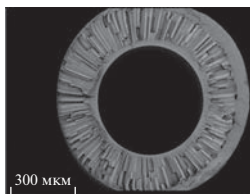
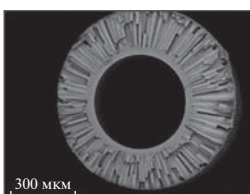
На основании полученных данных по вязкости из формовочных растворов ПСФ/НМП/ПЭГ-400 с образцами ПСФ-2 и ПСФ-3 были сформованы пористые полволоконные мембраны. Для сравнения получили полволоконную мембрану из коммерческого ПСФ Ultrason S 6010. СЭМ микрофотографии скола поперечного сечения представлены в табл. 6. Можно заметить, что получаемые полволоконные мембраны имеют асимметричную структуру с тонким селективным слоем и пористой подложкой, пронизанной пальцеобразными макропустотами. Можно отметить, что видимых изменений в морфологии внутренней и внешней поверхностей с изменением образцов ПСФ не наблюдается. Из данных СЭМ-микрофотографий оценивались геометрические параметры полого волокна, такие как средний внешний $D_{\text{внеш}}$ и внутренний диаметры, толщина стенки волокна d . Полученные результаты приведены в табл. 6. Можно заметить существенные отличия в геометрии получаемых полволоконных мембран. По всей видимости, данные различия можно объяснить отличающимися вязкостями формовочных растворов. Аналогичные зависимости были получены в работе [21], где для одного поли-

мера (в работе использовалась коммерческий ПСФ Ultrason S 6010) с уменьшением вязкости формовочного раствора происходило уменьшение стенки полого волокна при одновременном увеличении его внешнего и внутреннего диаметров.

В табл. 6 представлены данные по газопрооницаемости и идеальной селективности пар газов He/N₂ полволоконных мембран, полученных из формовочных растворов различных образцов ПСФ. Полволоконная мембрана, полученная из коммерческого ПСФ Ultrason S 6010 демонстрирует проницаемость по N₂ 5.0 м³/бар м² ч и селективность по паре газов He/N₂ 2.5. Данная величина идеальной селективности свидетельствуют о том, что в полученной мембране реализуется транспорт газов, приближенный к кнудсеновскому режиму. Так в режиме кнудсеновского течения газов α для пары газов He/N₂ составляет 2.7. Полволоконные мембраны, полученные из синтезированного полимера ПСФ-3 демонстрируют большие в сравнении с коммерческим ПСФ Ultrason S 6010 значения проницаемости: $P/l(N_2) = 47.5$ м³/бар м² ч, но меньший показатель селективности: $\alpha(He/N_2) = 1.7$. Полволоконная мембрана из ПСФ-2 с наибольшей из представленных полимеров молекулярной массой ($M_w = 139$ кг/моль) демонстрирует как наименьшие значения газопрооницаемости ($P/l(N_2) = 2.1$ (м³/бар м² ч)), так и невысокие значения селективности ($\alpha(He/N_2) = 1.9$). Величины селективности для полволоконных мембран, полученных из синтезированных полимеров, указывают на смешанный режим газового потока, среднее между потоками Кнудсена и Пуазейля ($\alpha = 1.0$ для пары газов He/N₂).

Полученные результаты по селективности позволяют, в свою очередь, оценить размер пор полволоконных мембран-подложек на уровне 2–50 нм. Данное обстоятельство делает полученные мембраны перспективными для использова-

Таблица 6. Свойства полученных в работе полуволоконных мембран-подложек

Образец	$D_{\text{внеш}}, \text{мм}$	$d, \text{мкм}$	$P/l (\text{N}_2),$ ($\text{м}^3/\text{бар м}^2 \text{ч}$)	$\alpha (\text{He}/\text{N}_2)$	СЭМ
ПСФ-2	0.71	80	2.1	1.9	
ПСФ-3	0.88	220	47.5	1.7	
ПСФ Ultrason S 6010	0.83	200	5.0	2.5	

ния в качестве подложек для создания газоразделительных полуволоконных мембран с селективными слоями, например, из зарекомендовавшего себя для разделения низших углеводородов полимера полидециметилсилоксана [22, 23].

ВЫВОДЫ

Методом изменения соотношения мономеров по правилу неэквивалентности функциональных групп в процессе поликонденсации в избытке 4,4'-дихлордифенилсульфона в среде ДМАА синтезированы полимеры в широком диапазоне молекулярных масс от 42000 до 184000 г/моль. Исследование термических свойств методом ТГА показало, что термостойкость синтезированных полимеров практически не изменяется с понижением молекулярной массы. При этом, наблюдается закономерное снижение температуры стеклования. Показано, что снижение ММ приводит к снижению пластических свойств, что выражается в снижении ударопрочности и деформируемости материала. Сравнение механических свойств, синтезированных ПСФ и промышленных марок ПСФ Ultrason S 6010 (BASF, Германия) и ПСФ-150 (ОАО "Институт пластмасс", Россия) показало, что синтезированные полимеры не уступают коммерческим аналогам, а отдельные образцы превосходят их по модулю упругости и прочности.

Из синтезированных полимеров были получены двухкомпонентные формовочные растворы ПСФ/(НМП, ДМАА, ДМФА и ДМСО) и трех-

компонентные ПСФ/НМП/ПЭГ-400. На основании полученных результатов по динамической вязкости формовочных растворов были отобраны перспективные образцы синтезированных ПСФ для получения пористых полуволоконных мембран-подложек. Такими образцами являлись ПСФ-2 и ПСФ-3 с вязкостью формовочных растворов ПСФ/НМП/ПЭГ-400 (21/49/30 мас. %) 46.7 и 13.2 Па с соответственно. Из данных растворов с отобранными полимерами были сформованы пористые асимметричные полуволоконные мембраны-подложки из образца ПСФ-3 обладают высокой газопроницаемостью ($P/l (\text{N}_2) = 47.5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ч бар}$) в 9.5 раз большей по сравнению с полуволоконной мембраной из коммерческого ПСФ Ultrason S 6010. Таким образом, полученные из синтезированных ПСФ с выбранными значениями молекулярной массы подложки являются перспективными для создания высокопроизводительных композиционных газоразделительных полуволоконных мембран.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00647, <https://rscf.ru/project/19-19-00647/>. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии" ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zularisam A.W., Ismail A.F., Salim M.R., Sakinah M., Hiroaki O. // *J. Membrane Science*. 2007. V. 299. № 1–2. P. 97–113.
2. Makdissy G., Croué J.P., Amy G., Buisson H. // *Water Science and Technology: Water Supply*. 2004. V. 4. № 4. P. 205–212.
3. Kang Y., Obaid M., Jang J., Ham M.H., Kim I.S. // *Chemosphere*. 2018. V. 207. P. 581–589.
4. Koga Y., Fujieda H., Meguro H., Ueno Y., Aoki T., Miwa K., Kainoh M. // *Artificial organs*. 2018. V. 42. № 9. P. E246–E258.
5. Plisko T.V., Bilydukevich A.V., Zhao L., Huang W., Volkov V.V., Huang Z. // *Fibers*. 2021. V. 9. P. 28.
6. Sengur-Tasdemir R., Urper-Bayram G.M., Turken T., Ates-Genceli E., Tarabara V.V., Koyuncu I. // *J. Water Process Engineering*. 2021. V. 42. P. 102100.
7. Lim Y.-G., Bak C., Kim Y.-D. // *Chemical Engineering J.* 2022. V. 433. P. 134616.
8. Mansur S., Othman M.H.D., Abidin M.N.Z., Ismail A.F., Abdul Kadir S.H.S., Goh P.S., Hasbullah H., Ng B.C., Abdullah M.S., Mustafar R. // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2021. V. 9. № 5. P. 106141.
9. Peechmani P., Othman M.H.D., Kamaludin R., Puteh M.H., Jaafar J., Rahman M.A., Ismail A.F., Abdul Kadir S.H.S., Illias R.M., Gallagher J., Djuli S.M. // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2021. V. 9. № 5. P. 105873.
10. Borisov I., Vasilevsky V., Matveev D., Ovcharova A., Volkov A., Volkov V. // *Fibers* 2019. V. 7. № 12. P. 110. 11.
11. Borisov I., Ovcharova A., Bakhtin D., Bazhenov S., Volkov A., Ibragimov R., Gallyamov R., Bondarenko G., Mozhchil R., Bilydukevich A., Volkov V. // *Fibers*. 2017. V. 5. № 1. P. 6.
12. Матвеев Д.Н., Кутузов К.А., Василевский В.П. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 6. С. 373–379. (англоязычная версия: *Matveev D.N., Kutuzov K.A., Vasilevsky V.P.* // *Membranes and Membrane Technologies*. 2020. V. 2. № 6. P. 351–356.)
13. Бильдюкевич А.В., Усоский В.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 4. С. 247. (англоязычная версия: *Bilydukevich A.V., Usosky V.V.* // *Petroleum Chemistry*. 2014. V. 54. № 8. P. 652–658.)
14. Курданова Ж.И. // Дис. к-та хим. наук: 02.00.06. 2017. 126. с.
15. Коршак В.В., Виноградова С.В. // М.: Наука. 1972. 445. с.
16. Шапошникова В.В. // Дис. д-ра хим. наук: 02.00.06. 2013. 376 с.
17. Калугина Е.В. // Дис. д-ра хим. наук: 02.00.06. 2003. 342 с.
18. Xie Q., Zhang S., Hong Z., Ma H., Liu C., Shao W. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018. V. 57. № 48. P. 16464–16475.
19. Thuyavan, Y., Anantharaman N., Arthanareeswaran G., Ismail A.F. // *J. Chemical Technology & Biotechnology*. 2016. V. 91. № 10. P. 2568–2581.
20. Бильдюкевич А.В., Плиско Т.В., Усоский В.В. // Мембраны и Мембранные Технологии. 2016. Т. 6. № 2. С.113–137. (англоязычная версия: *Bilydukevich A.V., Plisko T.V., Usosky V.V.* // *Petroleum Chemistry*. 2016. V. 56. № 5. P. 379–400.)
21. Matveev D., Borisov I., Vasilevsky V., Karpacheva G., Volkov V. // *Membranes*. 2022. V. 12. № 12. P. 1257.
22. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Bondarenko G.N., Levin I.S., Volkov A.V. // *Reactive and Functional Polymers*. 2019. V. 134. P. 156–165.
23. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov A.V. // *Separation and Purification Technology*. 2020. V. 241. P. 116696.

Properties of Polysulphones Synthesized for Forming of Porous Hollow-Fiber Membranes

I. L. Borisov^{1,*}, D. N. Matveev¹, T. S. Anokhina¹, K. T. Shakhmurzova², A. A. Zhansitov², A. L. Slonov², Zh. I. Kurdanova², S. Yu. Khashirova^{1,2}, and V. V. Volkov¹

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Leninsky prospect, 29, Moscow, 119991 Russia

²Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, 360004 Russia

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

For the first time, for the problem of hollow fiber membranes spinning, polysulfones in a wide range of molecular weights (42000–184000 g/mol) were synthesized in such aprotic dipolar solvents as dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone, and dimethyl sulfoxide. The dependence of the thermal and mechanical properties of polysulfones on molecular weight characteristics has been studied. A comparison of the mechanical properties of the synthesized PSF, commercial PSF Ultrason S 6010 (BASF, Germany) and PSF-150 (JSC Institute of Plastics, Russia) showed that the synthesized polymers are not inferior to commercial analogues. Some synthesized polymers surpass commercial PSF in terms of elasticity and strength modulus. Based on the study of the spinning solutions dynamic viscosity, promising PSF samples were selected for the formation of porous hollow fiber supports. It was found that hollow-fiber porous support from a PSF sample with a molecular weight of 110000 g/mol have a high nitrogen permeability of 47.5 m³/m² · h · bar. Such supports are promising for casting highly permeable composite membranes with a thin selective layer.

Keywords: polysulfone, molecular weight, hollow fiber membranes, thermal properties