

УДК 66.081.63

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОНЦЕВЫХ ГРУПП НА СВОЙСТВА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА

© 2024 г. Д. Н. Матвеев^{а, *}, А. Ю. Раева^а, А. А. Жанситов^а, К. Т. Шахмурзова^а, Ж. И. Курданова^а, Т. С. Анохина^б, С. Ю. Хаширова^а, В. В. Волков^а, И. Л. Борисов^а

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

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

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

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 25.11.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

Впервые для задачи получения высокопроизводительных ультрафильтрационных плоских мембран были синтезированы и исследованы полифениленсульфоны (ПФСФ) с хлорными и гидроксильными концевыми группами. Синтез ПФСФ проводили в диметилацетамиде при различном соотношении мономеров 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона. Методами ЯМР, ГПХ и ДСК исследованы два образца с преимущественным содержанием гидроксильных (ПФСФ-ОН) и хлорных (ПФСФ-Cl) концевых групп. Были также определены числа осаждения растворов полимеров в N-метил-2-пирролидоне (НМП), механические свойства и гидрофильность полимерных материалов. Оба образца ПФСФ имеют значения прочности на разрыв на уровне 16 МПа. Методом осаждения в воде растворов ПФСФ в НМП с добавками ПЭГ-400 получены плоские пористые асимметричные мембраны с мезопористым (диаметр пор порядка 7 нм) тонким внешним слоем и пальцевидными макропорами в подложечном слое. Увеличение доли гидроксильных концевых групп повышает гидрофильность полимера. Это, в свою очередь, позволило получить плоские мембраны на основе ПФСФ-ОН с проницаемостью по воде 66.1 л/м²·ч·бар, что в 1.5 раза выше проницаемости мембраны ПФСФ-Cl. При этом обе мембраны демонстрируют коэффициент задерживания BlueDextran ($M_w = 70\,000$ г моль⁻¹) на уровне 99.9%.

Ключевые слова: полифениленсульфон, синтез, химическая структура, асимметричные мембраны, ультрафильтрация

DOI: 10.31857/S2218117224020067, **EDN:** NWUOEG

ВВЕДЕНИЕ

Полифениленсульфон (ПФСФ) является перспективным полимерным материалом для создания фильтрационных мембран с уникальными свойствами ввиду своей высокой термостойкости, длительной термической стабильности, высокой механической прочности, повышенной устойчивости к гидролизу по сравнению с другими сульфоновыми полимерами [1–3]. Кроме того, по сравнению с полисульфоном (ПСФ) и полиэфирсульфоном (ПЭСФ), ПФСФ более устойчив в ароматических углеводородах, простых эфирах, кетонах, ароматических аминах, кислотах, щелочных и

неионных поверхностно-активных веществах [4]. Температура стеклования ПФСФ (220°C) близка к температуре стеклования ПЭСФ (225°C) и выше, чем у ПСФ (190°C). По заявлению фирмы BASF, производителя ПФСФ, этот полимер не меняет свои характеристики даже после 2000 циклов стерилизации перегретым (134°C) паром [5]. При этом ПСФ и ПЭСФ могут выдерживать не более 100 циклов такой обработки [5]. Благодаря своей уникальной стойкости к стерилизации перегретым паром ПФСФ перспективен, например, для использования в медицинской промышленности.

Мембраны на основе ПФСФ исследуются в процессах ультрафильтрации (УФ) [1, 6–14],

первапорации [15–18], газоразделения [19–20] и нанофильтрации органических растворителей [2–3, 21–22]. УФ мембраны из ПФСФ используются для очистки поверхностных вод [10–12], разделения воды и масла [6], удаления тяжелых металлов [12] и разделения белков [14]. Однако применение мембран из ПФСФ для разделения водных сред ограничено, прежде всего, гидрофобностью самого материала (краевой угол смачивания воды составляет 92.2° [15]). Как следствие, мембраны на основе ПФСФ обладают низкой проницаемостью и склонны к засорению в процессе фильтрации.

Существующие на сегодняшний день исследования в области применения ПФСФ в качестве мембранного материала основаны на адаптации его промышленных марок с близкими молекулярными массами (Radel® R-5000, Solvay, $M_w = 50\,000$ г моль $^{-1}$ [1–3, 6, 12–14, 16–18, 21–23]; Ultrason P3010, BASF, $M_w = 48\,000$ г моль $^{-1}$ [8–9, 15, 24–25]; PPSU, Sigma-Aldrich, $M_w = 53\,000–59\,000$ г моль $^{-1}$ [7, 10–11, 20]) за счет его химической модификации и создания гибридных материалов на его основе [26]. Для повышения производительности мембран из коммерческого ПФСФ, как правило, используют сульфирование [24], смешивание с более гидрофильным мембранообразующим полимером [10–12], введение наночастиц в формовочный раствор [6, 9, 14, 23], введение в формовочный раствор гидрофильных полимерных или олигомерных добавок [11–13]. Используемые варианты модификации промышленного ПФСФ позволяют достичь тех или иных полезных разделительных свойств, однако при этом наблюдается ухудшение механических характеристик. Так, например, наблюдается снижение прочности при сульфировании ПФСФ [24], что может ограничивать его использование для мембранного применения.

В рамках данной работы впервые исследована возможность повышения гидрофильности мембран из ПФСФ за счет регулирования в процессе высокотемпературной поликонденсации химической структуры концевых групп, повышающих гидрофильность полимера. Ранее нами были изучены синтезированные образцы ПСФ с различными концевыми группами (хлорными и гидроксильными) для задач газоразделения [27–28]. Было показано, что у синтезированных образцов ПСФ не наблюдались существенные различия в значении механической прочности в зависимости от условий синтеза [27]. Можно ожидать, что и в случае ПФСФ, химически модифицированного на стадии синтеза, удастся получить мембраны с повышенной гидрофильностью и производительностью при разделении водных сред без ущерба для их механических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для синтеза ПФСФ были использованы 4,4'-дигидроксидифенил (ДГДФ), 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС) (Alfa Aesar, Великобритания); карбонат калия (Реахим, Россия) и N,N-диметилацетамид (ДМАА, Acros Organics, Бельгия). ДМАА был очищен перегонкой над гидридом кальция и хранился над молекулярными ситами 4-Å. Остальные реагенты использовались без дополнительной очистки.

Для приготовления формовочных растворов использовали N-метил-2-пироллидон (НМП, Acros Organics, Бельгия) в качестве растворителя и полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 400 г/моль (ПЭГ-400, Sigma-Aldrich, Бельгия) в качестве порообразующей добавки.

Синтез ПФСФ

Получение образцов ПФСФ осуществлялось методом высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения в ДМАА при различном соотношении мономеров ДГДФ и ДХДФС. Схема синтеза приведена на рис. 1. Синтез проводился в присутствии щелочного агента карбоната калия, обеспечивающего перевод гидроксильных групп ДГДФ в активные фенолятные группы, с постоянным отгоном воды из зоны реакции. Поликонденсацию выполняли в стеклянной реакторной системе, снабженной верхнеприводной мешалкой, термопарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина – Старка и обратным холодильником. С целью получения образцов ПФСФ с различным соотношением концевых групп синтеза осуществляли при эквимольном и 1 : 1.035 соотношении ДГДФ : ДХДФС. Синтезы осуществлялись в среде ДМАА при температуре кипения растворителя (165°C). После синтеза реакционную смесь фильтровали от образовавшихся солей, и осаждали распылением в дистиллированную воду. Полимер многократно промывали горячей дистиллированной водой и сушили в вакуумной печи при 160°C в течение 12 ч.

Исследование синтезированных образцов ПФСФ

Гель-проникающая хроматография (ГПХ)

ГПХ синтезированных образцов ПФСФ проводили на системе Waters с дифференциальным рефрактометром (Chromatorack Microgel-5, элюент – хлороформ, скорость потока 1 мл/мин). Молекулярные массы M_w , M_n и полидисперсность M_w/M_n рассчитывали по стандартной методике относительно монодисперсных полистирольных стандартов.

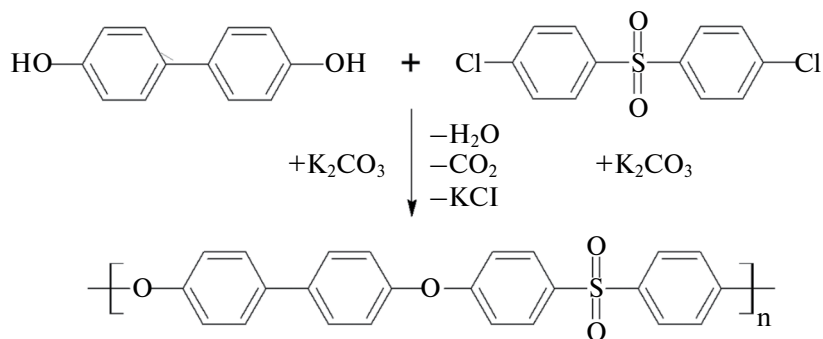


Рис. 1. Схема синтеза ПФСФ.

Ядерно-магнитный резонанс

Спектры ^1H ЯМР высокого разрешения получали для растворов в CDCl_3 по стандартной методике на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD 400.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Анализ проводился 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.

Определение чисел осаждения

Числа осаждения (ЧО, г/дл) для растворов синтезированных образцов ПФСФ в НМП определяли методом титрования как количество (г) дистиллированной воды, необходимое для фазового разделения 100 мл раствора полимера с концентрацией 2 мас. %. Измерения проводились при $T = 25^\circ\text{C}$. ЧО фиксировали, когда помутнение полимерного раствора не исчезало в течение 24 ч.

Получение пленок из ПФСФ

Для получения сплошных пленок были приготовлены растворы ПФСФ в НМП с концентрацией полимера 20 мас. %. Пленки получали путем отливки полимерного раствора на стеклянную подложку с последующим выдерживанием в конвекционном термощкафу в течение 14 дней при 50°C, а затем в течение 24 ч при температуре, превышающей температуру стеклования полимера (250°C). Толщина полученных пленок составляла 30 ± 2 мкм.

Измерение контактных углов смачивания пленок из ПФСФ

Измерение контактных углов смачивания проводилось по методике “лежащей капли” с использованием гониометра (PRC OpenScience Ltd.,

Красногорск, Россия). Сбор данных и последующая цифровая обработка изображений капель для расчета углов смачивания по уравнению Янга – Лапласа осуществляли с помощью программы DropShape v.1.0. Температура, при которой проводились измерения, составляла 25°C.

Исследование механических свойств пленок из ПФСФ

Механические свойства полимерных пленок, а именно прочность (МПа) и относительное удлинение при разрыве (%), определяли на разрывной машине ТТ-1100 (ChemInstruments, США) при скорости движения траверсы 3.8 см/мин. Образцы представляли собой пленки с длиной 70 мм и шириной 5–10 мм. Значения модуля определяли как наклон начального (линейного) участка диаграммы напряжение–деформация.

Получение плоских асимметричных мембран из ПФСФ

Для получения асимметричных мембран из синтезированных образцов ПФСФ были приготовлены формовочные растворы в НМП с добавлением порообразователя ПЭГ-400. Концентрация ПФСФ для всех растворов составляла 21 мас. %, а ПЭГ-400 – 25 мас. %. Формовочные растворы перемешивали при комнатной температуре до их полной гомогенизации (не менее 16 ч), после чего фильтровали 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.

Мембраны получали нанесением формовочных растворов тонким слоем на стекло при помощи ракля с толщиной зазора 200 мкм, после чего осаждали в дистиллированной воде. Полученные мембраны затем отмывали в дистиллированной воде не менее 17 ч.

Изучение транспортных свойств мембран из ПФСФ

Исследование транспортных свойств мембран проводили в ячейках с перемешиванием при рабочем давлении 0.1 МПа и 23°C. Удельную производительность мембран (J , л/м² ч) рассчитывали по формуле:

$$J = \frac{V}{S \cdot t}, \quad (1)$$

где V – объем фильтрата, л; S – площадь мембраны, м²; t – продолжительность фильтрации, ч. Разделительные свойства мембран оценивали с помощью коэффициента задерживания R (%):

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_0} \right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где c_0 и c_p – концентрация растворенного вещества в исходном растворе и пермеате, соответственно. В качестве модельного раствора использовали водный раствор Blue Dextran (Sigma-Aldrich, США) с молекулярной массой 70 кг/моль и концентрацией красителя 100 мг/л. Концентрацию Blue Dextran в пермеате определяли с помощью спектрофотометра УФ-1100 (Ecoview, Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd., Китай). Для каждой мембраны проводилось минимум по 3 измерения.

Для определения эффективности мембранного разделения измерения проводили по меньшей мере для трех различных образцов одной мембраны (каждый образец измеряли по три раза) и рассчитывали средний поток и селективность. Относительная погрешность для удельной производительности мембран J составляла не более 5%.

Порометрия

Пористость и размер транспортных пор мембран определяли методом вытеснения жидкость – жидкость с помощью прибора POROLIQ 1000 ML (POROMETER, Бельгия). В качестве смачивающей и несмачивающей жидкостей использованы, соответственно, насыщенный водой раствор изобутанола и насыщенный изобутанолом раствор воды. Данным методом оценивали диаметр наибольшей поры $d_{\text{макс}}$, средний размер пор по потоку $d_{\text{ср}}$, а также поверхностную пористость ϵ , определяемую как отношение площади пор к общей площади поверхности мембраны.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Геометрические параметры и структура мембран из ПФСФ были исследованы методом СЭМ. СЭМ проводилась на установке Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM (США). Сколы

мембран получали 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

Свойства синтезированных образцов ПФСФ

Синтезированные полимеры были охарактеризованы с помощью ЯМР ¹H-спектроскопии. Каждый образец был растворен в CDCl₃. Пики при значениях химического сдвига δ 7,89H-a (4H, d), δ 7,58H-d (4H, d), δ 7,12H-c (4H, d) и δ 7,07H-b (4H, d) (рис. 2a–c) были отнесены к протонам водорода в ароматических кольцах основной полимерной цепи. Сигналы k1 δ 6,93 (2H, d), k2 δ 7,44 (2H, d) и k3 δ 7,54 (2H, d) (рис. 2a) были отнесены к протонам концевых ароматических колец, соединенных с гидроксильными концевыми группами, а сигналы протонов k4 δ 7,47 (2H, d) и k5 δ 7,87 (2H, d) (рис. 2б) – к протонам ароматических колец, соединенных с хлорными концевыми группами.

На основе спектрального анализа было рассчитано соотношение получаемых в процессе синтеза концевых –ОН и –Cl групп (табл. 1). Данное соотношение было определено путем сравнения интегральных площадей полученных сигналов k1 и k4, которые относятся к протонам концевых ароматических колец, соединенных с гидроксильными и хлорными концевыми группами, соответственно. Из табл. 1 следует, что в случае 3.5% избытка ДХ-ДФС в получаемом полимере значительно (в 3.6 раза) превалирует доля –Cl концевых групп. Данный полимер обозначили как ПФСФ-Cl. При эквимольном соотношении мономеров незначительно преобладает доля концевых –ОН групп (в 1.3 раза). Поэтому данный полимер получил обозначение ПФСФ-ОН. Также путем сравнения нормированных (на один протон) интегральных площадей сигналов внутренней и концевой групп была рассчитана длина цепи полимера. Расчетное количество звеньев в полимерной цепи приведено в табл. 1.

Изучение молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеров методом ГПХ показало, что синтез ПФСФ с блокированием концевых групп приводит к получению полимеров с унимодальным молекулярно-массовым распределением. Как видно из таблицы 1 синтезированные ПФСФ имеют схожие значения молекулярных масс ($M_w = 42\,000$ и $47\,000$ г моль⁻¹), что также практически совпадает с молекулярными массами коммерческих полимеров ($M_w = 48\,000$ – $59\,000$ г моль⁻¹). Это подтверждается как методом ГПХ, так и оценками,

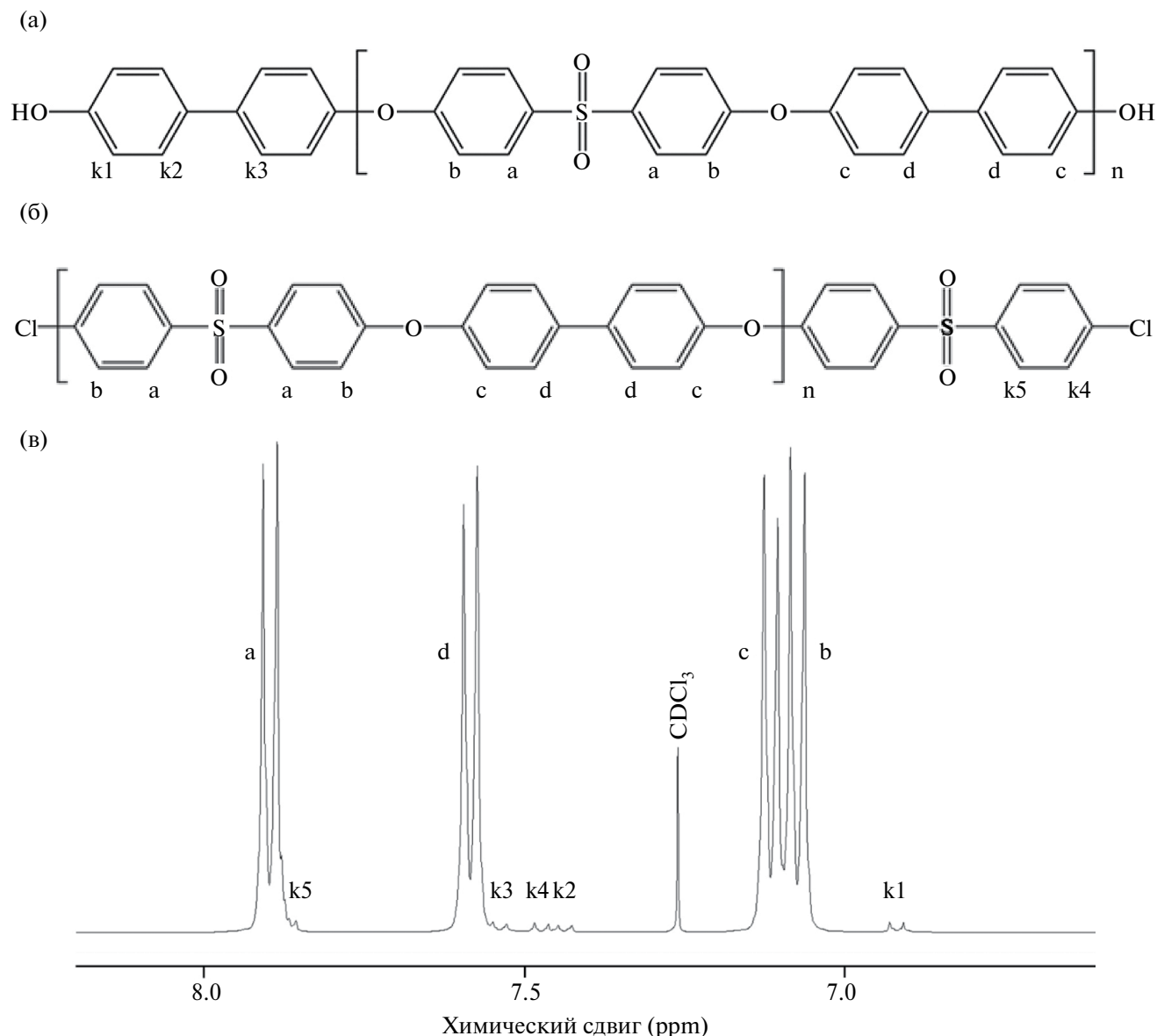


Рис. 2. Спектр ЯМР синтезированных образцов ПФСФ: а) структура ПФСФ с –ОН концевыми группами; б) структура ПФСФ с –Cl концевыми группами; в) общий вид спектра ПФСФ.

сделанными по результатам ЯМР. Причем два метода демонстрируют хорошую сходимость (см. табл. 1).

Методом ДСК была определена температура стеклования $T_{ст}$ синтезированных полимеров. Полученные данные представлены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что полимеры, имея близкие значения молекулярных масс M_w , обладают схожими температурами стеклования вне зависимости от условий синтеза ПФСФ.

В табл. 2 представлены также величины чисел осаждения. Было обнаружено, что величина ЧО при схожих M_w практически не зависит от химической структуры концевых групп синтезированных

ПФСФ (табл. 2). Для фазового разделения полимерного раствора из синтезированных полимеров требуется одинаковое количество воды (11.3–11.4 г/дл в случае 2 мас. % раствора ПФСФ в НМП). Полученные результаты по определению ЧО для ПФСФ несколько отличаются от ПСФ, синтезированных с разными концевыми группами [27], где меньшие значения ЧО наблюдались для полимеров с концевыми –Cl группами.

В табл. 2 представлены результаты измерения контактного угла смачивания по воде пленок ПФСФ. Можно заметить, что преобладание –ОН концевых групп в синтезированном полимере приводит к большей гидрофильности получаемых пленок. Так, в случае образца ПФСФ-ОН

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов ПФСФ, определенные методом ГПХ и оцененные с помощью спектров ЯМР

Полимер	(–ОН) : (–Сl)	M_w , г моль ^{–1}	M_n , г моль ^{–1}	M_w/M_n	Расчетное количество звеньев	$M_{ЯМР}$, г моль ^{–1}
ПФСФ-ОН	1.3 : 1	42 000	21 000	2.0	40	18 000
ПФСФ-Сl	1 : 3.6	47 000	19 000	2.5	33	15 000

Таблица 2. Свойства синтезированных ПФСФ

Полимер	$T_{ст}$, °С	ЧО, г/дл	$\theta_{воды}$, °	Прочность, МПа	Отн. удл., %
ПФСФ-ОН	216	11.4	52	16.0	4.3
ПФСФ-Сl	220	11.3	68	16.6	3.6

(соотношение (–ОН) : (–Сl) – 1.3:1) угол смачивания по воде составляет 52°. По мере увеличения доли –Сl концевых групп в полимере увеличивается гидрофобность получаемых пленок: для образца ПФСФ-Сl (соотношение (–ОН):(–Сl) – 1:3.6) угол смачивания по воде составляет 68°. Следует подчеркнуть, что пленки из синтезированных в данной работе образцов ПФСФ-ОН и ПФСФ-Сl действительно обладают большей гидрофильностью по сравнению с коммерческими образцами ПФСФ, для которых краевой угол смачивания по воде составляет 92.2° [15].

Механические свойства пленок из синтезированных образцов ПФСФ представлены в табл. 2. Видно, что образцы имеют довольно близкие значения прочности (16.0 и 16.6 МПа) и относительного удлинения при разрыве (3.6 и 4.3%). Таким образом, можно сделать вывод, что химическая структура концевых групп ПФСФ практически не оказывает влияния на механические свойства полимера. В то же время следует отметить, что механические свойства пленок синтезированных гидрофильных образцов ПФСФ-ОН и ПФСФ-Сl уступают аналогичным значениям для гидрофобных пленок чистого ПФСФ – прочность 79.7 МПа и относительное удлинение 132% [15]. Важно, что сплошные мембраны (пленки) в работе [15] были также получены на стеклянной подложке из 20 мас. % ПФСФ (коммерческий образец фирмы BASF) в НМП. Молекулярно-массовые характеристики (M_w) образцов полимеров ПФСФ-ОН, ПФСФ-Сl и ПФСФ близки и составляют 42 000, 47 000 и 48 000 г моль^{–1}, соответственно. В этой связи, различие в механических характеристиках, по-видимому, связано с более мягким режимом отжига пленок ПФСФ: отлитые сплошные мембраны помещали в вакуумную печь при температуре 170°C на 1 ч, после чего температуру постепенно повышали до 230°C при скорости нагревания 15°C/20 мин и затем выдерживали в течение

15 ч для полного удаления остатков растворителей [15]. В данной работе образцы пленок ПФСФ-ОН и ПФСФ-Сl отжигали при более высокой температуре 250°C в течение 24 ч.

3.2. Свойства пористых мембран из ПФСФ

Из формовочных растворов ПФСФ/НМП/ПЭГ-400 (21/54/25 мас. %) были получены плоские мембраны. Значения динамической вязкости $\eta_{дин}$ растворов из синтезированных образцов ПФСФ-ОН и ПФСФ-Сl составили 7 400 и 8600 мПа с, соответственно. Отличие величин динамической вязкости $\eta_{дин}$ можно объяснить небольшим различием молекулярной массы синтезированных ПФСФ ($M_w = 42\ 000$ и $47\ 000$ г моль^{–1}, соответственно). То есть, можно сделать вывод, что химическая структура концевых групп ПФСФ не влияет на вязкостные свойства получаемых формовочных растворов.

На рис. 3а, б приведены СЭМ микрофотографии поперечного сечения и поверхностимембран из синтезированных образцов ПФСФ. Как видно из рис. 3а, полученные мембраны из ПФСФ имеют выраженную асимметричную структуру. В мембранах присутствует верхний более плотный тонкий слой, за которым следует подложка, состоящая из пальцеобразных макропор. Следует отметить, что морфология поверхности верхнего слоя для мембран, полученных из ПФСФ-ОН и ПФСФ-Сl, не имеет существенных отличий (рис. 3б). По полученным СЭМ изображениям поперечного сечения (рис. 3а) были определены толщины плоских мембран из ПФСФ. Было установлено, что средняя толщина мембран, изготовленных при помощи ракля с величиной зазора 200 мкм, составляет 90 мкм. Согласно данным СЭМ, можно сделать вывод что наличие концевых гидроксильных или хлорных групп в структуре синтезированных образцов ПФСФ не влияет на геометрические

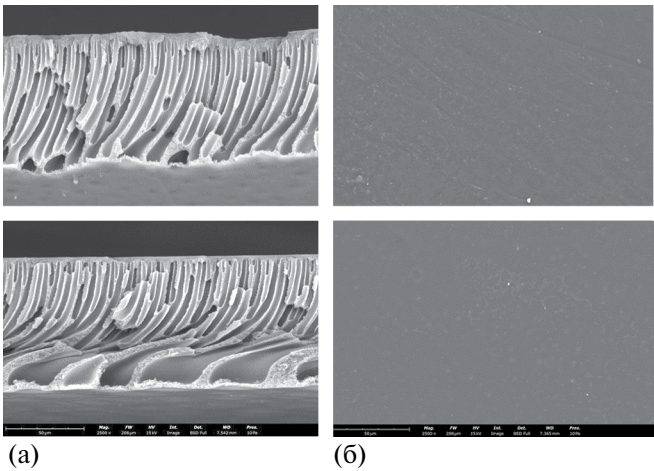


Рис. 3. СЭМ микрофотографии плоских мембран из синтезированных образцов ПФСФ: поперечное сечение (а) и поверхность (б) мембран.

параметры и морфологию получаемых плоских мембран.

В табл. 3 представлены данные по транспортным свойствам плоских мембран из ПФСФ, которые были получены из растворов с ПФСФ с разным соотношением концевых групп. Из табл. 3 можно заметить, что проницаемость по воде при давлении 0.1 МПа мембраны из образца ПФСФ-ОН ($J = 66 \text{ л/м}^2 \text{ ч бар}$) в 1.5 раза выше по сравнению с плоской мембраной из образца ПФСФ-Сl ($J = 44 \text{ л/м}^2 \text{ ч бар}$), в котором значительно превалирует доля хлорных концевых групп. Данное обстоятельство связано с большей гидрофильностью мембраны из ПФСФ-ОН (см. табл. 2). При этом обе мембраны демонстрируют высокие разделительные характеристики. Так, коэффициент задерживания по калибранту Blue Dextran ($M_w = 70\,000 \text{ г моль}^{-1}$) для обеих мембран составляет 99.9%. Необходимо добавить, что транспортные свойства плоских мембран из синтезированных в данной работе ПФСФ превосходят транспортные свойства плоских мембран из коммерческих ПФСФ (производителей Solvay [12], BASF [9], Sigma-Aldrich [11]), которые обладают в 4–6 раз более низким потоком по воде ($< 10 \text{ л/м}^2 \text{ ч}$ при 0.1 МПа).

В табл. 3 представлены данные порометрии мембран. Видно, что значения размеров пор для обеих мембран близки: $d_{\text{макс}}$ составляет 22,8–23,4 нм, а $d_{\text{ср}} - 7.2\text{--}7.4 \text{ нм}$. При этом значение поверхностной

пористости мембраны из ПФСФ-Сl (3.5%) в 1.5 раза превосходит аналогичные значения для мембраны из ПФСФ-ОН (2.3%). Несмотря на большее значение поверхностной пористости мембраны из ПФСФ-Сl (при одинаковом среднем размере пор), ее транспортные характеристики существенно ниже. Это, в свою очередь, подтверждает значительную роль гидрофильности полимера при создании высокопроизводительных УФ-мембран. Таким образом, плоские мембраны из ПФСФ с преимущественно гидроксильными концевыми группами обладают более высокими транспортными характеристиками по сравнению с мембранами из ПФСФ с хлорными концевыми группами, что обусловлено исключительно большей гидрофильностью мембранного материала.

●АКЛЮЧЕНИЕ

Получены образцы ПФСФ с различным содержанием концевых групп (хлорных и гидроксильных) с близкими значениями молекулярных масс ($M_w = 42\,000\text{--}47\,000 \text{ г моль}^{-1}$). Синтез проводили методом высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения в ДМАА при различном соотношении мономеров ДГДФ и ДХДФС. Методом ЯМР подтверждено закономерное возрастание доли хлорных концевых групп с увеличением избытка ДХДФС (образец ПФСФ-Сl). Однако при эквимольном соотношении мономеров доля ПФСФ с гидроксильными концевыми группами превалировала в 1.3 раза (образец ПФСФ-ОН). По данным ДСК оба полимера имеют близкие температуры стеклования (216–220°С). Обнаружено, что числа осаждения при близких значениях M_w практически не зависят от природы двух исследованных типов концевых групп. Это, по-видимому, связано с близкими значениях M_w для обоих образцов. Природа концевых групп не оказывает также влияния на механические свойства полимера. При этом оба полимера имеют высокие значения прочности (16.0 и 16.6 МПа). Методом лежащей капли показано, что ПФСФ-ОН является более гидрофильным материалом и имеет угол смачивания по воде 52° по сравнению с 68° для ПФСФ-Сl.

Осаждением в воде формовочных растворов ПФСФ/НМП/ПЭГ-400 (21/54/25 мас. %) получены пористые плоские мембраны. Согласно СЭМ -микрофотографиям поперечного сечения и поверхности мембран, можно заключить, что

Таблица 3. Транспортные свойства плоских мембран из синтезированных ПФСФ

Полимер	$\eta_{\text{лин}}$ раствора, мПа с	J , л/м ² ч бар	$R_{\text{Blue Dextran}}$, %	$d_{\text{макс}}$, нм	$d_{\text{ср}}$, нм	ϵ , %
ПФСФ-ОН	7400	66	99.9	22.8	7.4	2.3
ПФСФ-Сl	8600	43	99.9	23.4	7.2	3.5

природа концевых групп ПФСФ не влияет на геометрические параметры и морфологию получаемых плоских мембран. При этом обе мембраны имеют тонкий внешний мезопористый (диаметр порядка 7 нм) слой и пальцевидные макропоры в подложке. Ввиду более высокой гидрофильности мембраны из ПФСФ-ОН демонстрируют более высокие значения проницаемости по сравнению с мембранами из ПФСФ-Cl; проницаемость по воде составляет 66.1 и 44.3 л/м² ч бар, соответственно. Важно подчеркнуть, что полученные плоские асимметричные УФ мембраны из синтезированных образцов ПФСФ имеют коэффициент задерживания по калибранту Blue Dextran 99.9%.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00711, <https://rscf.ru/project/22-19-00711/>. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Praneet, K., James T., Sridha, S. // Chemical Engineering Journal. 2014. V. 248. P. 297–306.
2. Darvishmanesh S., Jansen J.C., Tasselli F., Tocci E., Luis P., Degreve J., Drioli E., Van der Bruggen B. // Journal of Membrane Science. 2011. V. 379. № 1–2. P. 60–68.
3. Darvishmanesh S., Tasselli F., Jansen J. C., Tocci E., Bazzarelli F., Bernardo P., Luis P., Degreve J., Drioli E., Van der Bruggen B. // Journal of membrane science. 2011. V. 384. № 1–2. P. 89–96.
4. Dizman C., Tasdelen M. A., Yagci Y. // Polymer International. 2013. V. 62. № 7. P. 991–1007.
5. Ultrason® E, S, P (PESU, PSU, PPSU). URL: <https://www.basf.com/cn/documents/en/chinaplas/UltrasonESPproductbrochureEN.pdf> (Дата обращения: 27.10.2023).
6. Nayak M. C., Isloor A. M., Moslehyani A., Ismail A.F. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical engineers. 2017. V. 77. P. 293–301.
7. Kiani S., Mousavi S. M., Shahtahmassebi N., Saljoughi E. // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57. №. 35. P. 16250–16259.
8. Feng Y., Han G., Zhang L., Chen S. B., Chung T. S., Weber M., Staudt C., Maletzko C. // Polymer. 2016. V. 99. P. 72–82.
9. Xiao S., Yu S., Yan L., Liu Y., Tan X. // Chinese Journal of Chemical Engineering. V. 25. № 4. P. 408–414.
10. Hwang L. L., Chen J. C., Wey M. Y. // Desalination. 2013. V. 313. P. 166–175.
11. Gronwald O., Frost I., Ulbricht M., KouchakiShalm-ani A., Panglisch S., Grünig L., Handge U., Abetz V., Heijnen M., Weber M. // Separation and Purification Technology. 2020. V. 250. P. 117107–117127.
12. Moideen K, I., Isloor A.M., Ismail A.F., Obaid A., Fun H.K. // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57. № 42. P. 19810–19819.
13. Yin Q., Zhang Q., Cui Z., Li W., Xing W. // Polymer. 2017. V. 124. P. 128–138.
14. Arockiasamy D.L., Alhoshan M., Alam J., Muthumareeswaran M.R., Figoli A., Kumar S.A. // Separation and Purification Technology. 2017. V. 174. P. 529–543.
15. Tang Y., Widjojo N., Shi G. M., Chung T. S., Weber M., Maletzko C. // Journal of membrane science. 2012. V. 415. P. 686–695.
16. Jullok N., Van Hooghten R., Luis P., Volodin A., Van Haesendonck C., Vermant J., Van der Bruggen B. // Journal of Cleaner Production. 2016. V. 112. P. 4879–4889.
17. Jullok N., Darvishmanesh S., Luis P., Van der Bruggen B. // Chemical engineering journal. 2011. V. 175. P. 306–315.
18. Jullok N., Deforche T., Luis P., Van der Bruggen B. // Chemical engineering science. 2012. V. 78. P. 14–20.
19. Fritzsche A.K., Murphy M.K., Cruse C.A., Malon R.F., Kesting R.E. // Gas Separation & Purification. 1989. V. 3. № 3. P. 106–116.
20. Weng T. H., Tseng H. H., Wey M. Y. // International journal of hydrogen energy. 2008. V. 33. № 15. P. 4178–4182.
21. Sani N. A. A., Lau W. J., Ismail A. F. // RSC Advances. 2015. V. 5. № 17. P. 13000–13010.
22. Sani N. A. A., Lau W. J., Ismail A. F. // Journal of Polymer Engineering. 2014. V. 34. № 6. P. 489–500.
23. Alsathy Q. F., Ali J. M., Abbas A. A., Rashed A., Bruggen B. V. D., Balta S. // Desalination and Water Treatment. 2013. V. 51. № 31–33. P. 6070–6081.
24. Luo L., Han G., Chung T. S., Weber M., Staudt C., Maletzko C. // Journal of Membrane Science. 2015. V. 476. P. 162–170.
25. Plisko T., Karslyan Y., Bilyukevich A. // Materials. 2021. V. 14. № 19. P. 5740.
26. Anokhina T., Raeva A., Sokolov S., Storchun A., Filatova M., Zhansitov A., Kurdanova Z., Shakhmurzova K., Khashirova S., Borisov I. // Membranes. 2022. V. 12. №. 11 P. 1113.
27. Борисов И.Л., Матвеев Д.Н., Анохина Т.С., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Слонов А.Л., Курданова Ж.И., Хаширова С.Ю., Волков В.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 3. С. 248–256.
28. Matveev D., Raeva A., Borisov I., Vasilevsky V., Matveeva Y., Zhansitov A., Khashirova S., Volkov V. // Membranes. 2023. V. 13. № 4. P. 412.

Influence of the Chemical Structure of Terminal Groups on the Properties of Ultrafiltration Membranes from Polyphenylene Sulphone

D. N. Matveev^{1, 2 *}, A. Yu. Raeva^{1, 2}, A. A. Zhansitov², T. S. Anokhina¹,
K. T. Shakhmurzova², Zh. I. Kurdanova², S. Yu. Khashirova^{1, 2}, V. V. Volkov^{1, 2}, I. L. Borisov^{1, 2}

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

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

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

For the first time, for the problem of high-performance ultrafiltration flat-sheet membranes casting, polyphenylene sulfones (PPSF) with chlorine and hydroxyl terminal groups were synthesized and studied. The synthesis of PPSF was carried out in dimethylacetamide at different ratios of 4,4'-dihydroxydiphenyl and 4,4'-dichlorodiphenylsulfone monomers. Two samples with a predominant content of hydroxyl and chlorine terminal groups, PPSF-OH and PPSF-Cl, were studied using NMR, GPC and DSC methods. The coagulation values of polymer solutions in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), the mechanical properties and hydrophilicity of the materials were also determined. Both PPSF samples have high strength modulus (16.0–16.6 MPa). Using the method of deposition in water of PPSF solutions in NMP with PEG-400 additives, flat-sheet porous asymmetric membranes with a mesoporous (diameter of about 7 nm) thin outer layer and finger-like macropores in the substrate were obtained. An increase in the proportion of –OH terminal groups increases the hydrophilicity of the polymer. This, in turn, made it possible to obtain flat-sheet membranes based on PPSF-OH with a water permeability of 66.1 l/m² h bar, which is 1.5 times higher than the water permeability of the PPSF-Cl membrane. At the same time, both membranes demonstrate the Blue Dextran ($M_w = 70,000 \text{ g mol}^{-1}$) rejection of 99.9%.

Keywords: polyphenylene sulfone, synthesis, chemical structure, asymmetric membranes, ultrafiltration