

Экспресс-метод обнаружения дефектов у полуволоконных мембран из полисульфона с различной пористой структурой

Express method for detecting defects in polysulfone hollow fiber membranes with different porous structures

Д.Н. МАТВЕЕВ, И.Л. БОРИСОВ, К.А. КУТУЗОВ, В.П. ВАСИЛЕВСКИЙ

D.N. MATVEEV, I.L. BORISOV, K.A. KUTUZOV, V.P. VASILEVSKY

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Россия
A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

dmatveev@ips.ac.ru

Предложен новый метод электропорометрии, позволяющий непрерывно исследовать протяженные участки полуволоконной мембраны. Были получены образцы полуволоконных мембран из полисульфона с различной пористой структурой: пальцевидной и губчатой. Данные мембраны были исследованы на лабораторной электропорометрической установке при непрерывном сканировании по длине образца полуволоконной мембраны при высоком напряжении 15 кВ. У данных полуволоконных мембран предложенным методом электропорометрии были обнаружены дефекты, природа которых затем исследовалась с применением сканирующей электронной микроскопии. Была обнаружена связь размера обнаруживаемого дефекта с величиной сигнала тока коронного разряда: чем больше дефект, тем больше абсолютное значение тока. Показано, что предложенный метод может эффективно использоваться в качестве экспресс-метода для исследования однородности пористой структуры полуволоконных мембран на протяженных участках с геометрической локализацией возможных дефектов.

Ключевые слова: экспресс-метод, пористая структура, электрические поля высокой напряженности, полимерные полуволоконные мембраны

A new method of electroporometry has been proposed that allows continuous investigation of extended sections of a hollow fiber membrane. Samples of polysulfone hollow fiber membranes with different porous structures were obtained: finger-shaped and spongy. These membranes were examined on a laboratory electroporometric apparatus with continuous scanning along the length of the hollow fiber membrane sample at a high voltage of 15 kV. Defects were detected in these hollow fiber membranes by the proposed method of electroporometry, the nature of which was then investigated using scanning electron microscopy. A correlation was found between the size of the detected defect and the magnitude of the corona discharge current signal: the larger the defect, the greater the absolute value of the current. It is shown that the proposed method can be effectively used as an express method to study the homogeneity of the porous structure of hollow fiber membranes in extended areas with geometrical localization of possible defects.

Keywords: express method, porous structure, polymer hollow fiber membranes, high-intensity electric fields

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-35-39

Введение

Пористые мембраны активно применяются в таких процессах, как микро-, ультра-, нанофильтрация, контакторы газ–жидкость и др. [1–3]. Также они необходимы в качестве подложек для формирования композиционных мембран с тонким разделительным слоем [4]. Современное мембранное газоразделение основано на полимерных полуволоконных мембранах. Это позволяет достигать высоких плотностей упаковки мембраны в газоразделительном модуле (более 10000 м²/м³), создавать многомодульные стационарные и малогабаритные передвижные мембранные разделительные установки [5–7].

Эффективность технологии газоразделения существенно зависит от селективности и производительности полого волокна. Для получения композиционных полуволоконных мембран с тонким разделительным слоем требуются высокопроницаемые подложки с контролируемой пористой структурой. Оптимизация такой пористой структуры невозможна без быстрого и надежного метода характеристики размеров транспортных пор мембраны.

Среди методов характеристики мембран можно выделить микроскопию (СЭМ, ПЭМ, АСМ и др.), физические методы определения размера пор мембраны и распределения пор по размерам и методы, основанные на анализе значений проницаемости и задерживания растворов эталонных молекул или частиц [8]. Физические методы для определения размера пор и распределения пор по размерам хорошо известны: микроскопия, точка пузырька

и потоковая порометрия, порометрия по принципу взаимного вытеснения жидкостей, ртутная порозиметрия, равновесная сорбция паров, вытеснение жидкости газом (пермпорометрия), анализ термограмм жидкость/твердое тело при фазовом переходе жидкости в порах мембраны (термопорометрия) [9]. Методы, измеряющие задерживание молекул калибрантов мембраной, предоставляют информацию о структурных свойствах мембраны на основе моделей, основанных на представлениях о форме пор и закономерностях массопереноса через пористую среду.

Указанные выше способы характеристики мембраны относятся к разрушающим образцам методам исследования. Поэтому актуальной задачей мембранной науки и технологии является создание нового экспресс-метода неразрушающего контроля пористой структуры мембран полуволоконной геометрии. В работе [10] была показана принципиальная возможность использования неоднородного электрического поля высокой напряженности для неразрушающего контроля однородности пористой структуры плоских и полуволоконных полимерных мембран с геометрической локализацией обнаруживаемых дефектов. Однако важной практической и фундаментальной проблемой при формировании пористых полуволоконных мембран является исследование пористой структуры и обнаружение «дефектов» или крупных пор по длине мембраны. Известные методы порометрии не могут решить эту проблему. Целью данной работы является реализация разрабатываемого метода в режиме непрерывного сканирования

сформованной мембраны по всей длине с выявлением проблемных участков для их более детального исследования по прицельно отобраннным образцам с использованием методики, разработанной в работе [10]. Для лучшей демонстрации возможности использования данного экспресс-метода исследовались мембраны с различной пористой структурой: пальцевидной и губчатой.

Экспериментальная часть

Для формирования полволоконных мембран с различной пористой структурой были использованы формовочные растворы со следующим компонентным составом: полисульфон (ПСФ, BASF Ultrason® S 6010) в качестве мембранообразующего полимера, N-метил-2-пирролидон (НМП, AcrosOrganics, 99% extrapure) в качестве растворителя и дистиллированная вода в качестве добавки нерастворителя. Для приготовления формовочных растворов ПСФ и дистиллированную воду помещали в термостатируемый реактор и перемешивали со скоростью 150 об/мин при комнатной температуре. Затем добавляли НМП, увеличивали скорость перемешивания до 500 об/мин и перемешивали 24 ч при комнатной температуре (концентрация компонентов ПСФ/НМП/вода – 26%/70,2%/3,8%).

Образцы полволоконных мембран из ПСФ с различной пористой структурой получали методом инверсии фаз в варианте формирования полого волокна с подачей внутреннего осадителя внутрь жидкого капилляра полимерного раствора, при этом сформованное полое волокно, пройдя по приемным роликам через осадительные ванны с водой, наматывалось на приемный барабан [11]. В работе использовалась фильера с внешним/внутренним диаметрами 0,8/0,5 мм. Образцы полволоконных мембран из ПСФ с различной пористой структурой получали методом инверсии фаз с подачей различных внутренних осадителей (дистиллированная вода или смесь изопропанол/вода (50/50)) внутрь жидкого капилляра полимерного раствора для образования внутреннего канала.

Поперечные сколы полволоконных мембран 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 съёмке микрофотографий составляло 15 кВ.

На рис. 1 показана измерительная часть установки, позволяющей непрерывно исследовать протяженные участки полволоконной мембраны. Основу измерительной части составляет система из двух подвижных роликов 1 и 3, обеспечивающих плотное огибание исследуемой мембраной конического ручья неподвижного полу ролика 5 с имеющимся в его верхней части тонким каналом с коронирующим электродом. Ток в цепи измерительного электрода контролируется микроамперметром. Кинематически устройство сблокировано с блоком намотки установки получения полволоконных мембран [12], обеспечивающим управляемую смотку сухой мембраны с катушки хранения на сухой приемный барабан установки.

Количественные параметры электрического поля измерительной части установки выбирались из соображений эффективной и стабильной работы устройства в стандартных условиях. При этом понималось, что параметры окружающей среды не будут изменяться в широких пределах, однако эти возможные изменения учитывались. Коронный разряд формировался системой «игла-плоскость» с отрицательным коронирующим острием. Известно, что для такой системы пробойная напряженность электрического поля для сухого воздуха составляет около 20 кВ/см [12]. Из конструктивных соображений межэлектродное расстояние было выбрано равным 3 см. Таким образом, предельное напряжение искрового разряда для выбранного межэлектродного расстояния составляет около 60 кВ. Рабочее напряжение устройства выбиралось из соображений безопасности возникновения искрового разряда, стабильного зажигания короны и возможности надежного контроля тока коронного разряда. Было установлено, что таким напряжением является 15 кВ, что в четыре раза меньше напряже-

ния пробоя. Контролируемым параметром в предлагаемой схеме является ток коронного разряда, величина которого сигнализирует о нарушении морфологической однородности исследуемой мембраны. Здесь следует отметить, что при этом важно не абсолютное, а относительное значение тока по сравнению с током на неповрежденном участке исследуемой мембраны, другими словами отношение сигнал/шум, которое при изменении параметров собственно, коронного разряда меняться не будет.

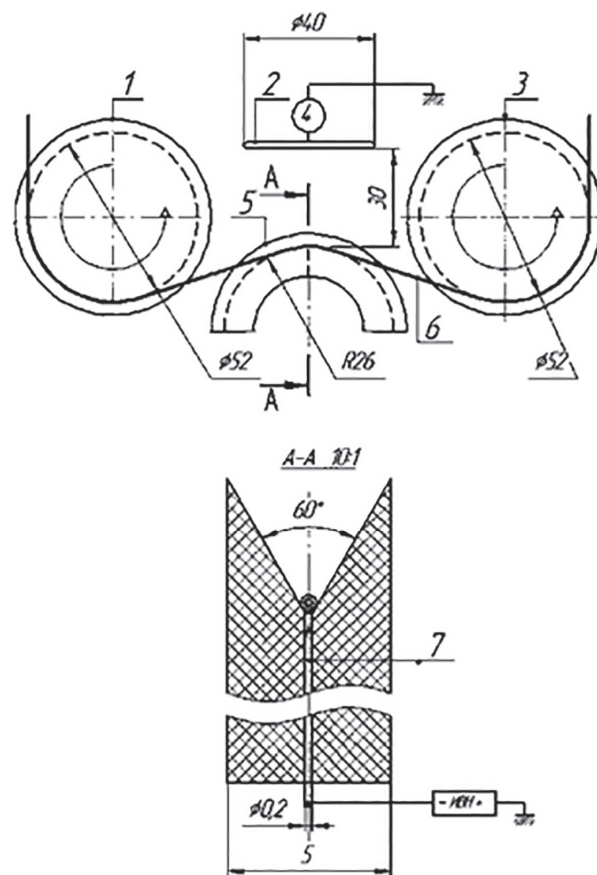


Рис. 1. Измерительная часть установки для непрерывного сканирования по длине образца полволоконной мембраны. 1, 3 – вращающиеся ролики; 2 – дисковый измерительный электрод; 4 – микроамперметр; 5 – неподвижный полу ролик с коронирующим электродом; 6 – полволоконная мембрана; 7 – коронирующий электрод; ИВН – источник высокого напряжения стабилизированный.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены СЭМ изображения поперечного сечения полволоконных мембран, полученных при различных внутренних осадителях. Видно, что мембраны имеют асимметричную структуру с двумя тонкими селективными слоями и промежуточным слоем с различной структурой: слой пронизан пальцевидными макроvoidами, когда использовалась дистиллированная вода в качестве внутреннего осадителя, и губчатая структура, когда использовался раствор изопропанол/вода (50/50). Таким образом, варьируя жесткость внутреннего осадителя, можно получать полволоконные мембраны из ПСФ с различной пористой структурой: структуру с пальцевидными макропустотами при использовании жесткого внутреннего осадителя (дистиллированной воды) и губчатую структуру в случае использования более мягкого осадителя (раствора изопропанол/вода (50/50)).

Таблица 1. Геометрические параметры полволоконных ПСФ мембран с различной пористой структурой.

Внутренний осадитель	$D_{\text{внеш}}$, мм	$D_{\text{внут}}$, мм	d , мм
Дист. вода	0,72	0,44	0,14
Изопропанол/вода (50/50)	0,66	0,41	0,13

Из изображений СЭМ были оценены средние значения геометрических параметров волокна, таких как внешний и внутренний диаметр ($D_{\text{внеш}}$ и $D_{\text{внут}}$), толщина стенки волокна d (таблица 1). Внешний диаметр полволоконной мембраны, полученной с использованием в качестве внутреннего осадителя

дистиллированной воды, составил 0,72 мм, в случае изопропанол/вода (50/50) – 0,41 мм, толщина стенки волокна при этом составила 0,14 мм и 0,13 мм, соответственно.

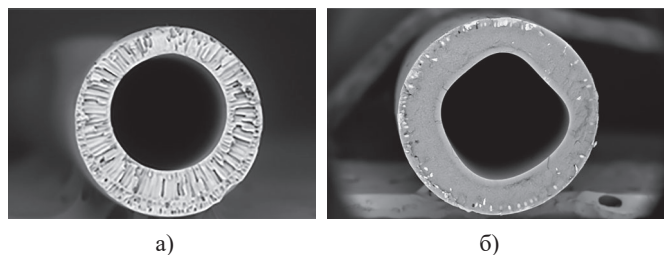


Рис. 2. СЭМ изображения поперечного сечения полволоконных мембран из ПСФ, полученных с использованием различных внутренних осадителей: а) дистиллированная вода – структура с пальцевидными макропустотами; б) изопропанол/вода (50/50) – губчатая структура.

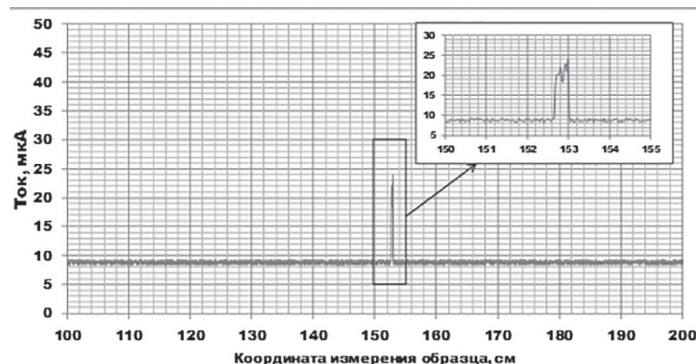


Рис. 3. Зависимость тока коронного разряда от координаты измерения дефектного фрагмента полволоконной мембраны из ПСФ со структурой с пальцевидными макропустотами. Наличие дефекта/дефектов на координатах 152,6–153 см.

Таблица 2. СЭМ снимки обнаруженных дефектов у полволоконных мембран из ПСФ с различной пористой структурой.

Структура полволоконной мембраны из ПСФ	Координата от начала формирования, см	Снимок СЭМ
Пальцеобразная	152,6–153,0	
Губчатая	317,1	
Губчатая	673,5	

Были исследованы по 100 метров полволоконной мембраны из ПСФ с различной структурой (рис. 2). На рис. 3 приведен фрагмент результатов непрерывного измерения тока коронного разряда в зависимости от координаты измерения по длине полволоконной мембраны (второй метр от момента начала формирования полого волокна). Можно заметить, что на координатах 152,6–153 см на полволоконной мембране наблюдается дефект или серия дефектов, о чем свидетельствует резкое увеличение значения тока. Средний ток разряда для полученной бездефектной полволоконной мембраны из ПСФ со структурой с пальцевидными макропустотами, как видим из рис. 3, составляет около 9 мкА. В то же время величина тока коронного разряда, который сигнализирует о нарушении морфологической однородности исследуемой мембраны, достигает значения до 24 мкА. Отношение сигнал/шум, таким образом, составляет 2,7, что, в свою очередь, позволяет нам предполагать наличие дефекта на данном участке полволоконной мембраны и отобрать его для дальнейшего исследования данного дефекта с применением современных разрушающих методов анализа морфологии мембран. Дальнейшее непрерывное сканирование оставшейся длины образца полволоконной мембраны дефектов не выявило. Таким образом, непрерывное сканирование по длине образца полволоконной мембраны позволило определить только один дефект (на координатах 152,6–153 см от момента начала формирования полого волокна) на 100-метровом участке полволоконной мембраны из ПСФ со структурой с пальцевидными макропустотами.

На рис. 4 а и б приведены фрагменты результатов непрерывного измерения тока коронного разряда в зависимости от координаты измерения по длине полволоконной мембраны с губчатой структурой (четвертый и седьмой метры от момента начала формирования полого волокна). В данном случае также можно заметить, что на координатах 317,1 и 673,5 см на полволоконной мембране наблюдаются дефекты. Средний ток разряда для полученной без-

дефектной полуволоконной мембраны из ПСФ с губчатой структурой составляет около 5 мкА. Значение данной величины ниже, чем для полуволоконной мембраны из ПСФ с пальцевидной структурой (9 мкА), что, по-видимому, может быть связано с меньшим средним размером пор или меньшим показателем пористости полученных в данной работе мембран из ПСФ с губчатой структурой. Величина тока коронного разряда, который сигнализирует о нарушении морфологической однородности исследуемой мембраны, составляет 32 и 45 мкА. Следовательно, соотношение сигнал/шум составляет 6,4 и 9 для координат 317,1 и 673,5 см соответственно. В данном случае уровень сигнала выше как по абсолютному значению, так и относительно шума, чем в случае обнаруженного дефекта у полуволоконной мембраны из ПСФ с пальцевидной структурой (рис. 3), что позволяет нам предположить, что дефекты, обнаруженные на координатах 317,1 и 673,5 см, больше по своим геометрическим размерам. Данные участки полуволоконной мембраны из ПСФ были отобраны для дальнейшего исследования дефектов с применением современных разрушающих методов анализа морфологии мембран. Дальнейшее непрерывное сканирование оставшейся длины образца полуволоконной мембраны из ПСФ с губчатой структурой дефектов не выявило. Таким образом, непрерывное сканирование по длине образца полуволоконной мембраны позволило определить два дефекта (на координатах 317,1 и 673,5 см от момента начала формирования полового волокна) на 100-метровом участке полуволоконной мембраны из ПСФ с губчатой структурой.

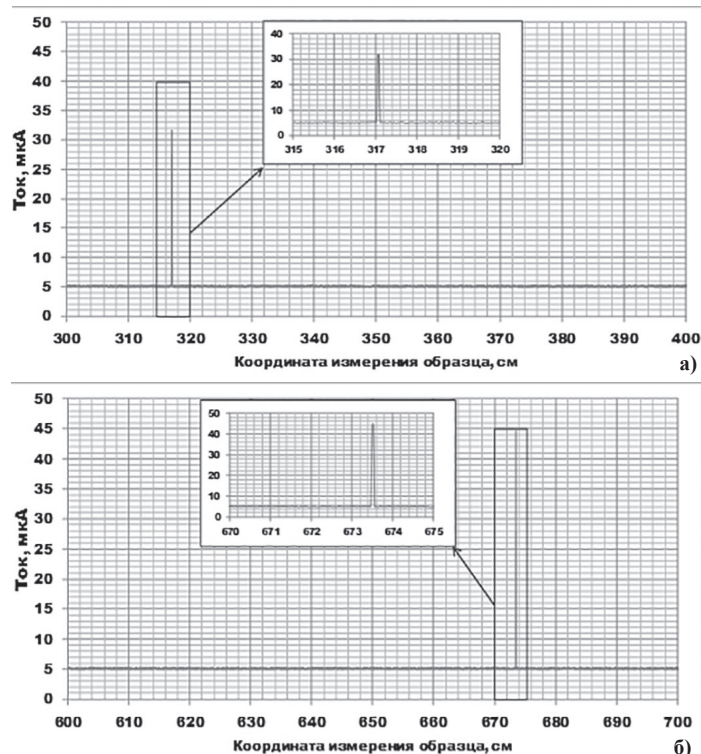


Рис. 4. Зависимость тока коронного разряда от координаты измерения дефектных фрагментов полуволоконной мембраны из ПСФ с губчатой структурой. Наличие дефекта на координатах а) 317,1 см, б) 673,5 см.

Для исследования природы обнаруженных дефектов (рис. 3 и рис. 4 а, б) были использован метод сканирующей электронной микроскопии. Для этого из общей длины полуволоконной мембраны были изъяты участки с дефектом. Длина данных участков составляла 2 см (с отступом по 1 см с каждой стороны от дефекта, так, чтобы обнаруженный дефект находился в середине данного участка). В таблице 2 представлены СЭМ снимки обнаруженных дефектов (рис. 3 и рис. 4 а,б) у полуволоконных мембран из ПСФ с различной пористой структурой. Как видим из таблицы 2, в случае полуволоконной мембраны из ПСФ с пальцеобразной структурой наблюдается серия периодических отверстий, которые как бы выстроены в одну линию. Это объясняет ширину пика на рис. 3, которая составляет примерно 3 мм. Эта ширина пика согласует и определяет длину данной полосы из дефектов, которую из снимков СЭМ также можно определить примерно в 3 мм. Величина

наблюдаемых дефектов составляет 20–30 мкм. Данные дефекты, вероятно, могли быть нанесены полуволоконной мембране из-за наличия микроскопического инородного предмета, соринки, в кольцевом отверстии фильеры, которая затем, возможно, потоком полимерного раствора была вынесена из самой фильеры. Это также объясняет то, что дефект возник в самом начале процесса формирования полуволоконной мембраны (на втором метре). В случае полуволоконной мембраны из ПСФ с губчатой структурой, как можно видеть из таблицы 2, наблюдаются точечные дефекты, что хорошо соотносится с рис. 4 а и б, где наблюдаются довольно узкие пики. На координате 317,1 см наблюдаются 2 дефекта, величина которых составляет 35 и 40 мкм, а расстояние между ними – 50 мкм, что соизмеримо с величиной самих дефектов. На координате 673,5 см наблюдается одиночный крупный дефект, величина которого составляет 180 мкм. Возможно, данные дефекты образовались на выходе волокна из фильеры, возможно, в процессе движения по приемным роликам или намотки на приемный барабан. Стоит также отметить, что наблюдается связь размера обнаруживаемого дефекта с величиной (уровнем) сигнала тока коронного разряда: чем больше дефект, тем больше абсолютное значение тока. Таким образом, результаты, полученные предложенным в работе методом электропорометрии, коррелируют с данными, которые получены с применением современных разрушающих методов анализа морфологии мембран.

Выводы

Таким образом, был продемонстрирован метод электропорометрии, позволяющий непрерывно исследовать протяженные участки полуволоконной мембраны. Были подобраны количественные параметры электрического поля измерительной части установки из соображений эффективной и стабильной работы устройства в стандартных условиях. Новый метод электропорометрии был реализован на образцах полуволоконных мембран из ПСФ с различной пористой структурой: пальцевидной и губчатой. Данные мембраны были исследованы на лабораторной электропорометрической установке при непрерывном сканировании по длине образца полуволоконной мембраны при высоком напряжении 15 кВ. Длина каждого образца полуволоконной мембраны с различной пористой структурой составляла 100 метров. У данных полуволоконных мембран предложенным методом электропорометрии были обнаружены дефекты, природа которых затем исследовалась с применением СЭМ. Установлено, что результаты, полученные предложенным методом электропорометрии, коррелируют с полученными результатами с применением современных разрушающих методов анализа морфологии мембран. Поэтому метод электропорометрии может эффективно использоваться в качестве экспресс-метода для исследования однородности пористой структуры полуволоконных мембран на протяженных участках с геометрической локализацией возможных дефектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00814.

Литература

1. Zhang Y., Fu Q., Algal fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes and control strategies: A review (2018). *Separation and Purification Technology*, 203, 193–208.
2. 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 (2019). *Separation and Purification Technology*, 219, 64–73.
3. Matveev D., Vasilevsky V., Volkov V., Plisko T., Shustikov A., Volkov A., Bilyukevich A., Fabrication of ultrafiltration membranes from non-toxic solvent dimethylsulfoxide: Benchmarking of commercially available acrylonitrile co-polymers (2022). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (1), 107061.
4. Jhaveri J. H., Murthy Z.V.P., A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes (2016). *Desalination*, 379, 137–154.

5. Peng N., Widjojo N., Sukitpaneet 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 (2012). *Progress in Polymer Science*, 37(10), 1401–1424.
 6. Kirsch V.A., Bazhenov S.D., Numerical simulation of solute removal from a cross-flow past a row of parallel hollow-fiber membranes (2020). *Separation and Purification Technology*, 242, 116834.
 7. Kirsh V.A., Bazhenov S.D., Towards simulation of gas separation modules based on hollow fiber membranes (2020). *Journal of Physics: Conference Series*, 1696, 012041.
 8. Nakao S. Determination of pore size and pore size distribution (1994). *Journal of Membrane Science*, 96 (1-2), 131–165.
 9. Zhao C., Zhou X., Yue Y. Determination of pore size and pore size distribution on the surface of hollow-fiber filtration membranes: a review of methods (2000). *Desalination*, 129 (2), 107–123.
 10. Matveev D.N., Borisov I.L., Vasilevsky V.P., New Express Method of Non-Destructive Controlling of the Porous Structure of Asymmetric Membranes (2021). *Key Engineering Materials*, 899, 456–462.
 11. Матвеев Д.Н., Кутузов К.А., Василевский В.П. Влияние пост-фильтровой вытяжки на морфологию полуволоконных мембран из полисульфона (2020). *Мембраны и Мембранные Технологии*, 10 (6), 373–379.
 12. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. – 2-е изд. - М.: Наука, (1992) 536 с. ISBN 5-02014615-3.
-
-