

გამხსნელის ბუნების გავლენის კვლევა პოლიეთერსულფონური მემბრანის წარმადობაზე

გიორგი ბიბილეიშვილი¹, მზია კეჟერაშვილი², ნანა გოგესაშვილი³, ლიანა ყუფარაძე⁴, ელენე კაკაბაძე⁵

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის მემბრანული ტექნოლოგიების საინჟინრო ინსტიტუტი

¹დოქტორი, მთავარი მეცნიერი თანამშრომელი-e-mail: 75bibileishvili@gmail.com ORSID ID: <http://orsid/0009-0003-7712-2436>; ²დოქტორი, მთავარი მეცნიერი თანამშრომელი-e-mail: kezherashvilimzia@gmail.com ORSID ID: <http://orsid/0009-0001-9491-7949>

რეზიუმე

შესწავლილია გამხსნელების დიმეთილფორმამიდის (DMF), დიმეთილაცეტამიდის (DMAc), დიმეთილსულფოქსიდის (DMSO) გავლენა პოლიეთერსულფონის (PES 5900) ბაზაზე დამზადებული მემბრანების მორფოლოგიასა და ხვედრით წარმადობაზე. ფორწარმომქმნელ აგენტად გამოყენებული იქნა პოლივინილპიროლიდონი (PVP), რომელიც ამაღლებს მემბრანის ჰიდროფილურობას და მნიშვნელოვანი როლი შეასრულა მიღებული პოლიმერული მემბრანის სხვადასხვა თვისების რეგულირებაში. ნაჩვენები იქნა, რომ განსხვავებული ზედაპირის სტრუქტურისა და ხვედრითი წარმადობის მქონე მემბრანები, რაც დამოკიდებულია შერჩეული გამხსნელების ფიზიკურ-ქიმიური ბუნებაზე, პოლიმერს, გამხსნელს და არაგამხსნელს შორის ხსნადობის პარამეტრების სხვაობით. კოაგულაციის პროცესში, DMSO-ს დაბალი აფინურობა PES-ის მიმართ და მაღალი აფინურობა წყლის მიმართ განაპირობებს გამხსნელსა და არაგამხსნელს შორის ურთიერთქმედების გაძლიერებას და უზრუნველყოფს ფაზური ინვერსიის პროცესში კოაგულაციის ოპტიმალურ სიჩქარეს. მიღებული იქნა მიკროფილტრაციული მემბრანები 0,24-0,9 მკმ ფორის ზომის დიაპაზონში, რომელთა ტესტირება ტარდებოდა ინსტიტუტში შექმნილ ლაბორატორიულ დანადგარზე. გამხსნელად DMSO-ის გამოყენების შემთხვევაში, მიიღება მაღალი წარმადობის მემბრანები (2184ლ/მ სთ), რომელიც 47.16% და 44.13%-ით აღემატება შესაბამისად PES/DMF/წყალი და PES/DMAc/წყალი სისტემიდან მიღებული მემბრანების წარმადობას. PES გახსნის პროცესის მონიტორინგი ხორციელდებოდა პოლარიზაციულ-ინტერფერენციული მიკროსკოპით (Biolar). ხსნარებში ნაწილაკების ზომა, კონცენტრაცია და დისპერსიულობის ინდექსი შესწავლილი იქნა სინათლის გაბნევის დინამიური მეთოდით (Zetasizer Nano Zen3690, Malvern Instruments), მემბრანების სტრუქტურა და მორფოლოგია მასკანირებელი ზონდური (ტუნელური) მიკროსკოპით (Certus Standard V, Nano Can Technologies).

საკვანძო სიტყვები: მემბრანები, გამხსნელები, წყალი, მიკროფილტრაცია, ფაზური ინვერსია.

შესავალი სუფთა სასმელი წყლის ნაკლებობასთან დაკავშირებული ძირითადი პრობლემების გადასაჭრელად, ეკოლოგიური ბალანსის და ეკონომიკის სტაბილური ზრდის შესანარჩუნებლად საჭიროა წყლის რესურსების სწორი მენეჯმენტი და მდგრადი მართვა. ამ მიმართულებით სულ უფრო მზარდ მნიშვნელობას იძენს წყლის დამუშავების მემბრანული დაყოფის პროცესები და ტექნოლოგიები, სადაც პრიორიტეტი ენიჭება კვლევებს შემდეგი ძირითადი მიმართულებით: დაბალი დაბინძურების მემბრანების შემუშავება, მემბრანის ხვედრითი წარმადობის, სელექტიურობის გაუმჯობესება, მემბრანის მომსახურების ხანგრძლივობის გაზრდა, ენერგიის მოხმარებისა და ქიმიკატების გამოყენების შემცირება [1-3]. მემბრანული ფილტრაციის პროცესებს აქვთ გამოყენების ფართო სპექტრი როგორც სამრეწველო, ისე კომერციული გამოყენების თვალსაზრისით სხვადასხვა წარმოშობის ბუნებრივი წყლების გასუფთავების, გაუსნებოვანების და რეგენერაციისათვის საკვები პროდუქტების, სასმელების წარმოებაში, ფარმაცევტულ მრეწველობაში, სამრეწველო ნარჩენების დამუშავების პროცესებში [4-5]. პოლიეთერსულფონის (PES) ბაზაზე დამზადებულ მემბრანებს გააჩნიათ მაღალი თერმული, ქიმიური სტაბილურობა და დაბალი ჰიდროფილურობა, რაც ზღუდავს PES მემბრანების ფართოდ გამოყენებას. ამიტომ აქტუალურია კვლევები, რომლებიც მიმართულია მემბრანების წარმადობის, მორფოლოგიის, ჰიდროფილურობის, საექსპლოატაციო ვადების გასაუმჯობესებლად, რაც უზრუნველყოფს მათი გამოყენების არეალის გაფართოებას წყალხსნარებისა და მათ ბაზაზე დამზადებული პროდუქტებისთვის [6-11].

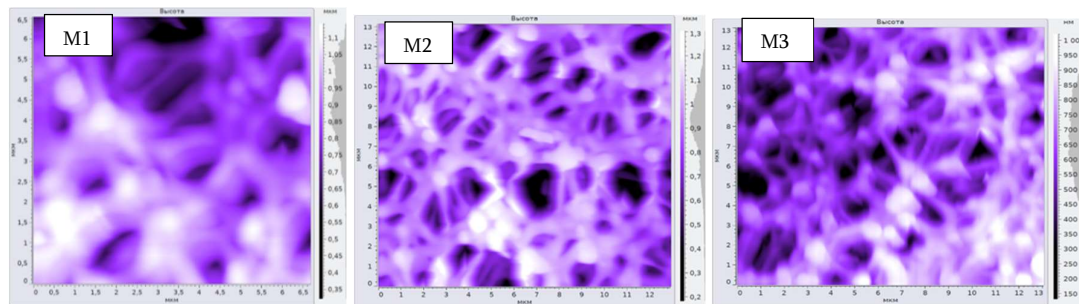
სამუშაოს მიზანი და ანალიზი კვლევაში შესწავლილია გამხსნელების DMF, DMAc, DMSO გავლენა პოლიეთერსულფონის- PES5900 ბაზაზე მიღებული მემბრანების ფორის ზომებსა და ხვ. წარმადობაზე. PES/DMF, PES/DMAc და PES/DMSO სისტემებიდან მემბრანები იწარმოებოდა ფაზური ინვერსიის სველი მეთოდით, რომელიც პოლიმერული მემბრანების ფორიანობის, ფორების ზომისა და ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების რეგულირების საშუალებას იძლევა. მემბრანის მისაღები პოლიმერული კომპოზიციის შედგენილობა მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. პოლიმერული კომპოზიციის შედგენილობა

	მემბრანა	PES (wt.%)	DMF (wt.%)	DMAc (wt.%)	DMSO (wt.%)	PVP40 (wt.%)
M1	PES/DMF	15	85	-	-	-
M2	PES/DMAc	15	-	85	-	-
M3	PES/DMSO	15	-	-	85	-
M4	PES/DMF/PVP40	15	-	-	82	3
M5	PES-DMSO-PVP40	15	-	-	82	-
M6	PES/DMAc/PVP40	15	82	-	-	3

პოლიმერის გახსნის პროცესის მონიტორინგი ხორციელდებოდა სინათლის გაბნევის დინამიური მეთოდით, რომლის შედეგების ანალიზმა აჩვენა, რომ ხსნარებში ნაწილაკების ზომები და დისპერსიულობის ინდექსი ძირითადად დამოკიდებულია გამხსნელის ბუნებაზე, ხსნარების მომზადების ტემპერატურასა და კონცენტრაციაზე.

მიღებული მემბრანების ზედაპირები შესწავლილი იქნა მასკანირებელი ზონდური (ტუნელური) მიკროსკოპით. მემბრანის ზედაპირების შესწავლამ აჩვენა (სურათი 1), რომ მიღებული მემბრანებს ზედაპირის განსხვავებული სტრუქტურა და ფორიანობა გააჩნია. PES/DMSO(M3) მემბრანის ზედაპირის ფორიანობა მნიშვნელოვნად მაღალია, ვიდრე PES/DMF(M1) და PES/DMAc(M2) მემბრანების.



სურათი 1. PES/DMF (M1), PES/DMAc (M2), PES/DSO(M3) მემბრანების 2D მიკროფოტოგრაფიული სურათები

ცლილებები მემბრანის მორფოლოგიაში შესაძლებელია აიხსნას პოლიმერის, გამხსნელის და არაგამხსნელის ხსნადობის სხვადასხვა პარამეტრით(δ), რომელიც მნიშვნელოვან ფაქტორს წარმოადგენს ფაზური ინვერსიის სველი მეთოდით მემბრანების მიღების პროცესში.

ცხრილი 2. ხსნადობის პარამეტრები

გამხსნელი (S)/არაგამხსნელი (NS)/პოლიმერი(P)	δ t/MPa ^{1/2}
დიმეთილაცეტამიდი (S)	22.77
დიმეთილფორმამიდი (S)	24.86
დიმეთილსულფოქსიდი(S)	26.7
წყალი (NS)	47.8
პოლიეთერსულფონი (P)	24.20
პოლივინილპიროლიდონი	32,54

δP-S მცირე სხვაობა გამხსნელსა და პოლიმერს δP-S შორის მიუთითებს მათ შორის ძლიერ ურთიერთქმედებაზე და მაღალ თერმოდინამიკურ სტაბილურობაზე. ურთიერთქმედება

PES/DMF შორის უფრო ძლიერია, ვიდრე DMAc-თან და DMSO-თან, რაც მიუთითებს, რომ DMF უკეთესი გამხსნელია PES-ისთვის. რადგან ასევე დაბალია δS-NS (გამხსნელი-არაგამხსნელი) მნიშვნელობა, შესაბამისად DMSO/წყალი ურთიერთქმედება უფრო ძლიერია, ვიდრე DMF/წყალი და DMAc/წყალი. კოაგულაციის პროცესში DMSO-ს დაბალი მიდრეკილება PES-თან და მაღალი წყლის მიმართ იწვევს პროცესის ოპტიმალურ სიჩქარეს გამხსნელსა და არაგამხსნელს შორის ურთიერთქმედების გაძლიერების გამო. DMSO გამხსნელად გამოყენების შემთხვევაში მიიღება უფრო მაღალი ფორიანობისა და წარმადობის მემბრანები, ვიდრე DMF-ისა და DMAc-ის შემთხვევაში (ცხრილი 3). მემბრანის ხვედრითი წარმადობა განსაზღვრული იქნა 20 ტემპერატურის და 1 ბარი წნევის პირობებში. PES/DMSO (M3) მემბრანის ხვ. წარმადობა 47.16%-ით და 44.13%-ით მაღალია შესაბამისად PES/DMF, PES/DMAc სისტემიდან მიღებულ მემბრანების წარმადობაზე. ეს შედეგები დადასტურებულია მასკანირებელი ზონდური მიკროსკოპის ანალიზით, რომლის მიხედვითაც M3 მემბრანას გააჩნია მაღალი ფორიანობა (სურათი 1)

ცხრილი 3. მემბრანების ფორის ზომები და ხვ. წარმადობა

მემბრანის კოდი	მემბრანები	ფორის ზომა μm	ხვ. წარმადობა $L/m^2 h$
M1	PES/DMF	0,58	1030
M2	PES/DMAc	0,61	964
M3	PES/DMSO/	0,56	2184
M4	PES/DMF/PVP40	0,9	1272
M5	PES/DMAc/PVP40	0,38	858
M6	PES/DMSO/PVP40	0,24	1560

მემბრანის კომპოზიციაში დანამატად PVP-ის გამოყენების დროს მიღებულ მემბრანებს აქვთ უფრო დიდი ზომის ფორები, ვიდრე უდანამატო მემბრანებს (ცხრილი 3). ეს აიხსნება იმით, რომ PVP-ის δt უფრო ახლოს არის წყლის δt მნიშვნელობასთან, ვიდრე PES-ის δt წყალთან, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ PVP-ს აქვს უფრო მაღალი აფინურობა წყლის მიმართ, მოქმედებს როგორც ფორების წარმომქმნელი და წარმოქმნის დიდი რაოდენობით ფორებს მემბრანაში.

შედეგი და დასკვნა მემბრანული პროცესის ეფექტურობის გაუმჯობესება ეკონომიური და ეკოლოგიურად სუფთა წყლის მისაღებად შემუშავდა და დამზადდა მიკროფილტრაციული მემბრანები, რომელთა ფორიანობის და წარმადობის გაზრდა განხორციელდა პოლარული აპროტონული გამხსნელებით, რომლებიც ახდენენ მემბრანების სტრუქტურის მოდიფიცირებას. პოლარული გამხსნელების საშუალებით განხორციელდა ფაზური

ინვერსიის პროცესის სიჩქარის კონტროლი ფორების თანამიმდევრობით განაწილებისათვის, რამაც ფილტრაციის ეფექტურობის მნიშვნელოვანი ზრდა გამოიწვია.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. P. D. Amin, V. Bhanushali, S. Joshi: Role of Polyvinlypyrrolidone in Membrane Technologies,” International Journal of ChemTech Research, vol. 11, no. 9, pp. 247–259, (2018).
2. Sophie Cerneauxa, Izabela Struzynska, Wojciech M. Kujawski, Michel Persina, André Larbot: Comparison of various membrane distillation methods for desalination using hydrophobic ceramic membranes, Journal of Membrane Science, 337, 55–60, (2009)
3. K. Elsaid, E.T.Sayed, M.A.Abdelkareem, M.S. Mahmoud, M.Ramadan: Environmental impact of emerging desalination technologies: A preliminary evaluation. J. Environ. Chem. Eng. **8** (2020).
4. B.Keskin, T.Ormancı-Acar, T.Türken, D.Y. Imer, I. Koyuncu: Effect of wetting agent on the dye filtration performance of ultrafiltration membrane. Water Sci. Technol., (82) 577-586 (2020).
5. X. Wei, Z. Wang, J. Wang, and S. Wang, “A novel method of surface modification to polysulfone ultrafiltration membrane by preadsorption of citric acid or sodium bisulfite,” vol. 3, no. 1, pp. 35–49, 2012.
6. W. Sun, J. Liu, H. Chu, and B. Dong: Pretreatment and membrane hydrophilic modification to reduce membrane fouling, Membranes (Basel), **3**, (3), 226–241, (2013).
7. G. BIBILEISHVILI, M. KEZHERASHVILI, N. GOGESASHVILI, L. KUPARADZE: Effect of the Temperature of the Non-Solvent on the Morphology of the Polymeric Membrane. European Journal of Scientific Research (EJSR), 161 (1), 5 (2022).
8. G. V. BIBILEISHVILI, M.G. KEZHERASHVILI, M.A. MAMULASHVILI: Effect of Different Solvent and Fore-Forming Agent on Morphology and Performance of Polyethersulfone Membranes. Oxidation Communications, Vol. 47, No 3, (2024).
9. A. K Holda, F. J. Vankelecom, Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nano filtration membranes J. APPL. POLYM. Sci. 2015, 442,1-17
10. A. Abdelrasoul, H. Doan, A. Lohi, C.H. Cheng, Morphology control of polysulfone membrane sinfiltration processes: A critical review, ChemBioeng Rev., 2, 22–43, (2015)
11. G. BIBILEISHVILI, M. KEZHERASHVILI, N. GOGESASHVILI, L. KUPARADZE: Influence of Some Factors on Characteristics of Poly-m-phenylene-isophthalamide Membranes-Preparation and Examination of Polyamide Membranes. Oxidation Communications, 45 (2), 300 (2022).

Study of the influence of the nature of the solvent on the performance of polyethersulfone membranes

Georgi Bibileishvili¹, Mzia Kezherashvili², Nana Gogesashvili³, Liana Kuparadze⁴, Elene kakabadze⁵

Engineering Institute of Membrane Technologies of Georgian Technical University

Abstract

The influence of solvents dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMAc), dimethyl sulfoxide (DMSO) on the morphology and specific productivity of membranes made on the basis of polyethersulfone (PES 5900) was studied. Polyvinylpyrrolidone (PVP) is used as a pore-forming agent, which increases the hydrophilicity of the membrane and plays an important role in regulating various properties of the resulting polymer membrane. It is shown that membranes with different surface structure and specific productivity depending on the physicochemical nature of the selected solvents, the difference in the solubility parameters of the polymer, solvent and non-solvent. During the coagulation process, the low affinity of DMSO for PES and the high affinity for water lead to increased interaction between the solvent and non-solvent and ensure an optimal coagulation rate during the phase inversion process. Microfiltration membranes in the pore size range of 0.24-0.9 μm were obtained and tested on a laboratory setup created at the institute. In the case of using DMSO as a solvent, high-performance membranes (2184 l/m² h) were obtained, which is 47.16% and 44.13% higher than the productivity of membranes obtained from PES/DMF/water and PES/DMAc/water systems, respectively. The process of PES dissolution was monitored using a polarization interference microscope (Biolar). The particle size, concentration and dispersion index in solutions were studied by dynamic light scattering (Zetasizer Nano Zen3690, Malvern Instruments), the structure and morphology of the membranes were studied by scanning probe (tunneling) microscopy (Certus Standard V, Nano Can Technologies).

Key words: membranes, solvents, water, microfiltration, phase inversion