

### บทที่ 3

#### วิธีการวิจัย

การวิจัยการเตรียมและทดสอบเยื่อคอมโพสิตไทเทเนียมไดออกไซด์/ไคโตแซนเพื่อการกรองระดับอัลตราได้ดำเนินการเป็น 4 ขั้นตอนใหญ่ ๆ คือ

ตอนที่ 1 การเตรียมเยื่อเซรามิกไทเทเนียมไดออกไซด์

ตอนที่ 2 การเตรียมเยื่อบางไคโตแซน

ตอนที่ 3 การเตรียมเยื่อคอมโพสิตไทเทเนียมไดออกไซด์/ไคโตแซน

ตอนที่ 4 การทดสอบเยื่อบาง

โดยทุกขั้นตอนจะมีวัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการดำเนินการ ดังต่อไปนี้

#### 3.1 วัสดุ

วัสดุที่ใช้แล้วหมดไปหรือสิ้นเปลืองในงานวิจัยครั้งนี้ประกอบด้วย

- 3.1.1 ผงเซรามิกไทเทเนียมไดออกไซด์( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99.99 % (Riedel-deHen14027)
- 3.1.2 ผงเซรามิกไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2(\text{syn})$ ) (ได้รับมาจาก รศ.ดร.สัมพันธ์ วงศ์นาวา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ )
- 3.1.3 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA, Fluka 81383)
- 3.1.4 กระดาษทราย (BUEHLER SiC Grinding Paper P1200, P800, P400 และ P240 )
- 3.1.5 สารละลายอะซิโตน (Acetone)
- 3.1.6 สารละลายเอทานอล
- 3.1.7 ไคโตแซนมวลโมเลกุล 150000 ( FLUKA 22743)
- 3.1.8 กรดอะซิติก ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  , Merck)
- 3.1.9 โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ , AR Grade , Merck)
- 3.1.10 โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCL, Merck)
- 3.1.11 แบเรียมคลอไรด์ ( $\text{Ba}_2\text{Cl}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$  , Scharlau)
- 3.1.12 โพแทสเซียมไอโอไดด์ (Potassium iodide, Scharlau)
- 3.1.13 ไอโอดีน ( $\text{I}_2$  , AR Grade, Scharlau)
- 3.1.14 Bio-Rad D<sub>c</sub> Protein Assay Reagent A (Rio-Rad Laborotories)

- 3.1.15 Bio-Rad D<sub>6</sub> Protein Assay Reagent B (Bio-Rad Laboratories)
- 3.1.16 กลูตาราลดีไฮด์ (FLUKA)
- 3.1.17 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (CARLO ERBA มวลโมเลกุล 137.99)
- 3.1.18 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (CARLO ERBA มวลโมเลกุล 141.96)
- 3.1.19 Poly Ethylene Glycol (PEG) มวลโมเลกุล 10000 20000 35000 และ 100000
- 3.1.20 Bovine Serum Albumin (BSA) มวลโมเลกุล 67000
- 3.1.21 กรดไฮโดรคลอริก (HCL,Merck)
- 3.1.22 น้ำกลั่น
- 3.1.23 แก๊สไนโตรเจน
- 3.1.24 ลวดเงิน
- 3.1.25 กระดาษขาว

### 3.2 อุปกรณ์

- 3.2.1 บีกเกอร์ขนาด 100 150 200 และ 250 มิลลิลิตร
- 3.2.2 เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometers,Spectronic® 20<sup>+</sup> series)
- 3.2.3 นาฬิกาจับเวลา (Casio รุ่น YX-361 TR,Sanwa)
- 3.2.4 เครื่องบดผสม (Ball Mill)
- 3.2.5 ลูกบดอะลูมิเนียมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร
- 3.2.6 หม้ออบ
- 3.2.7 เครื่องอัดไฮดรอลิก
- 3.2.8 เตาเผาอุณหภูมิสูง
- 3.2.9 เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Mettler,PL400)
- 3.2.10 เครื่องเขย่าอุลตราโซนิค
- 3.2.11 ถ้วยบดพร้อมสาก
- 3.2.12 เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยแสงเลเซอร์ (Lazer particle size distribution)  
(COULTER, Model LS230)
- 3.2.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope :SEM)  
(JEOS JSM, Model 5800LV)
- 3.2.14 เครื่องขัดผิวหน้าสาร (polisher machine) (Phonix Beta Model, 40-5102-230)
- 3.2.15 เครื่องทดสอบการต้านแรงดึง (LLOYD, Model 1000S, England)

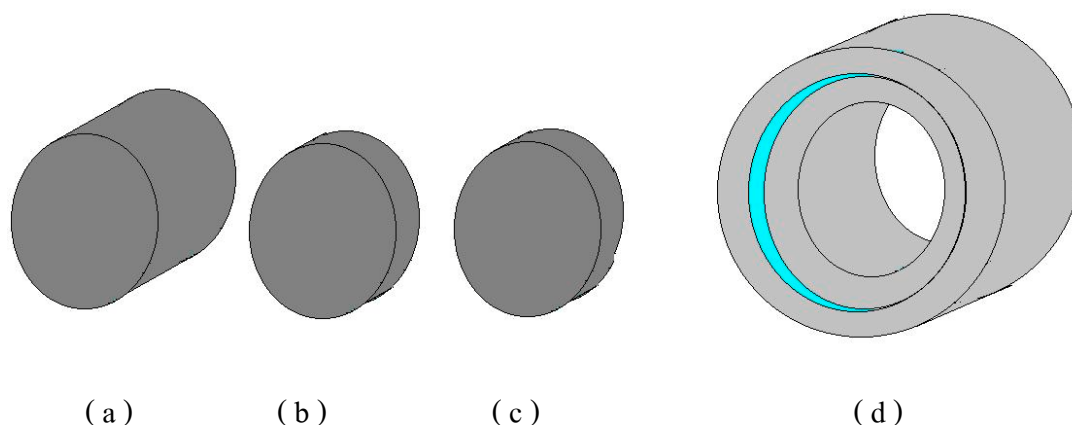
- 3.2.16 ถาดสแตนเลสขนาด 18x24 นิ้ว
- 3.2.17 ตู้อบไฟฟ้า ( National รุ่น NB-7500E )
- 3.2.18 ตู้อบ (Memert,model 400)
- 3.2.19 เครื่องกวนแบบให้ความร้อน ( Hot plate with stirrer ; Heidolph, PL400)
- 3.2.20 กระจกเรียบขนาด 20x25 เซนติเมตร
- 3.2.21 ปากคีบปลายแบบ (Forcep)
- 3.2.22 microcomputer pH meter (รุ่น Standard pHScan 1 Tester )
- 3.2.23 ระบบทดสอบแบบปิดตาย (Dead End Testing Unit)
- 3.2.24 ไมโครปีเปต
- 3.2.25 เครื่องกำเนิดสัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับ ( Function generator 15 MHz , Model DS340)
- 3.2.26 เครื่องออสซิลโลสโคป ( Oscilloscope รุ่น ss-7802A 20 MHz , Iwatsu)
- 3.2.27 เครื่องกำเนิดสัญญาณไฟฟ้า ( Differential Amplifier )
- 3.2.28 สายโคแอกเซียล
- 3.2.29 Calomel electrode 1 คู่ ( Activon, AEP111 single junction reference probe)
- 3.2.30 Chamber สำหรับประกอบเยื่อบางเพื่อวัดสมบัติทางไฟฟ้าของเยื่อบาง

### 3.3 วิธีดำเนินการ

#### 3.3.1 การเตรียมเยื่อเซรามิกแบบจาน (Disc)

##### (ก) การเตรียมเบ้าเหล็ก

เนื่องจากการเตรียมเยื่อเซรามิกแบบจานที่ต้องการ โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.7 เซนติเมตร ในเบื้องต้นจึงกลึงเหล็กให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.7 เซนติเมตรขัดผิวด้านในด้วยกระดาษทรายเบอร์ 240 จนกระทั่งเป็นมันวาว จึงนำไปใช้อัดผงเซรามิก หลังจากการเผาอบผกพบว่าเยื่อเซรามิกที่ได้หดตัวตามความยาวประมาณ 12 % (ดูภาคผนวก ก) จึงขยายเบ้าใหม่ให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.6 เซนติเมตร ดังภาพที่ 3.1 (d) จะได้เยื่อเซรามิกที่มีขนาดตามที่ต้องการ อย่างไรก็ตามวิธีดีเยื่อเซรามิกที่เตรียมได้จากเบ้าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.7 เซนติเมตร ได้นำไปศึกษาสมบัติทางกายภาพ ในหัวข้อ 4.4.1



ภาพที่ 3.1 แสดงภาพเบ้าเหล็กสำหรับขึ้นรูปเชื้อเซรามิก

#### (ข) การผสมวัตถุดิบ

ผสมผงเซรามิกไทเทเนียมไดออกไซด์และสารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) 3 % ในอัตราส่วน 1: 0.05 โดยน้ำหนัก โดยการบดผสมด้วยเครื่องบดผสม (ball-mill) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้ลูกบดอะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตรหนัก 200 กรัม เป็นลูกบด อีกส่วนผสมที่เตรียมได้ลงในเบ้าข้อ ก ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก โดยใช้แรงขนาด 7 ตัน ซึ่งเป็นข้อจำกัดของเบ้าเหล็ก ขึ้นตอนนี้จะได้เชื้อเซรามิกหนา 3 มิลลิเมตร

#### (ค) การอบไล่ตัวประสาน (Calcination)

ตัวประสานจะทำหน้าที่เพิ่มความเหนียวหรือความแข็งแรงให้แก่ชิ้นงานก่อนที่จะเข้าสู่กระบวนการเผาอบผนึกเมื่อขึ้นรูปเป็นเชื้อเซรามิก แล้วจะต้องอบไล่ตัวประสาน ที่อุณหภูมิหลอมเหลวของตัวประสานคือ  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  นาน 1 ชั่วโมง และอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 3 ระดับคือ  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  และ  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  และอบว่าอัตราการเพิ่มที่สูงทำให้ชิ้นงานเกิดการโค้งงอมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ ในงานวิจัยครั้งนี้จึงเลือกเผาอบผนึกที่อัตราการเพิ่ม  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

#### (ง) การเผาอบผนึก (Sintering)

ระยะเวลาในการเผาอบผนึกเชื้อเซรามิกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.0 เซนติเมตรหนา 1.5 เซนติเมตรคือ 1000 1050 1100 1150 1200 1250 และ  $1280\text{ }^{\circ}\text{C}$  ใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิคือ  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  และระยะเวลาในการเผาอบผนึก คือ 1 ชั่วโมง ส่วนเชื้อเซรามิกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.7 เซนติเมตร ใช้อุณหภูมิจากการอบผนึก 1200 1250 1300 1350 และ  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

(จ) การขัดและทำความสะอาดแผ่นเยื่อเซรามิกหลังการอบเชื่อม

ขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทราย P240 P400 P800 และ P1200 ตามลำดับ หลังจากนั้นล้างผงที่ผิวเยื่อเซรามิกโดยจุ่มในน้ำกลั่นและล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที

### 3.3.2 การเตรียมเยื่อบางโคโตแซน

ในงานวิจัยนี้เตรียมเยื่อบางโคโตแซน 2 วิธีคือวิธีอบแห้งและเชื่อมขวาง (crosslink) เพื่อศึกษาเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพก่อนนำไปเคลือบเยื่อเซรามิกต่อไป

(ก) การเตรียมเยื่อบางโคโตแซนด้วยวิธีอบแห้ง

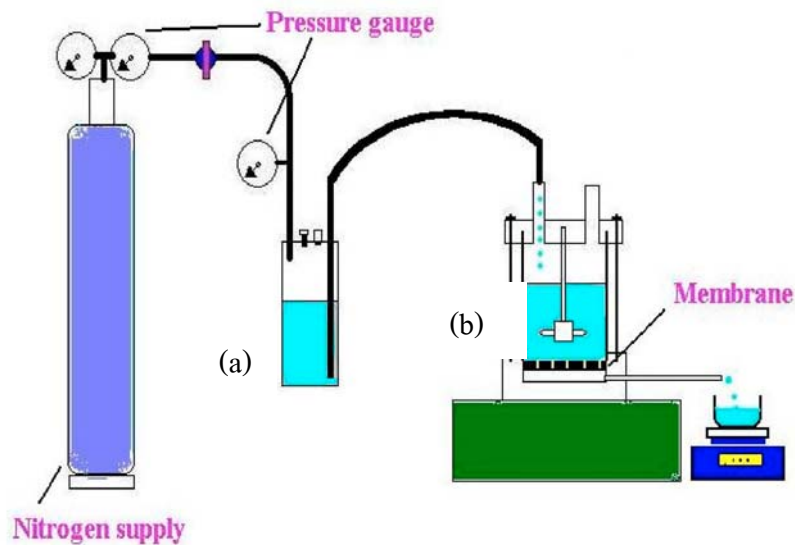
ผสมโคโตแซนกับกรดอะซิติก 1% ในอัตราส่วน 1:100 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิห้องนาน 24 ชั่วโมง จะได้ส่วนผสมของโคโตแซน 1 % จากนั้นเทสารละลายที่ได้ลงในถาดสเตนเลสขนาด 18 x 24 เซนติเมตร แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 43 ° C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เทสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 % ปริมาตร 200 ml เวลา 1 ชั่วโมง ล้างเยื่อบางด้วยน้ำสะอาด จนกระทั่งน้ำที่ล้างเยื่อบางมีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7 นำเยื่อบางซึ่งบนกระจกวางในที่ปลอดฝุ่นที่อุณหภูมิห้อง นาน 12 ชั่วโมง และคอยการใช้งาน เรียกเยื่อบางที่ได้ว่า CH10

(ข) การเตรียมโคโตแซนที่เชื่อมขวาง (crosslink) ด้วยวิธีอบแห้ง

ผสมสารละลายโคโตแซนข้อ ( ก ) กับ กลูตาราลดีไฮด์ 0.4 % ( วิธีเตรียมดูภาคผนวก ข ) ปริมาตร 5 ml. กวนให้เข้ากับโคโตแซนเป็นเวลา 1 ชั่วโมงจะได้สารละลายโคโตแซนที่มีการเชื่อมขวาง จากนั้นเทสารละลายโคโตแซนในถาดสเตนเลสขนาด 18 x 24 เซนติเมตรอบที่อุณหภูมิ 43 ° C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้แผ่นเยื่อบางโคโตแซน เทโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 4 % เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำสะอาด จนกระทั่งน้ำที่ล้างเยื่อบางมีค่าความเป็นกรด-ด่าง 7 จะได้เยื่อบางชนิด CH1X5 ทำการเตรียม CH1X10 และ CH1X20 เหมือนกับวิธีเตรียม CH1X5 แต่ผสมกลูตาราลดีไฮด์ 0.4 % ปริมาตร 10 ml. และ ปริมาตร 20 ml.

### 3.3.3 การเตรียมเยื่อประกอบคอมโพสิต

จัดเยื่อเซรามิกลงในอุปกรณ์ทดสอบแบบปิดตาย ดังรูปที่ 3.2 นำสารละลายโคโตแซนที่มีการเชื่อมขวาง 5 % ( CH1X5) พอท่วมผิวเยื่อเซรามิก ซึ่งใช้ปริมาตร 500  $\mu$ l. เปิดความดันจากแก๊สไนโตรเจน 100 kPa. จนกระทั่งสารละลายโคโตแซนถูกดันผ่านเยื่อฐานจนหมด ประมาณ 20 วินาที แล้วเทสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4% ลงในชุดทดสอบรูปที่ 3.2 (b) เพื่ออัดผ่านเยื่อฐานอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัดด้วยน้ำกลั่นประมาณ 1 ชั่วโมง จนกระทั่งน้ำที่ล้างเยื่อคอมโพสิตมีค่าเป็นกลาง ทำซ้ำโดยเปลี่ยนเวลาอัดโคโตแซนจาก 20 เป็น 40 และ 60 วินาที



รูปที่ 3.2 แสดงการจัดวางอุปกรณ์ทดสอบแบบปิดตาย

(a) คือ Chamber สำหรับสารป้อน (feed)

(b) คือ อุปกรณ์ทดสอบแบบปิดตาย

### 3.3.4 การทดสอบเยื่อเซรามิก

การทดสอบแบ่งออกเป็น การทดสอบเยื่อเซรามิก การทดสอบเยื่อบาง โคลิโดแซน ซึ่งจะนำมาเคลือบผิวของเยื่อเซรามิก และการทดสอบเยื่อคอมโพสิต ดังนี้

(ก) การทดสอบความพรุนของเยื่อเซรามิกมี 2 วิธีคือ

วิธี ASTM C-373

อบเยื่อเซรามิกที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นตัวก่อนชั่งน้ำหนัก บันทึกค่าน้ำหนักแห้ง หลังจากนั้นดมเยื่อเซรามิกให้เดือดเป็นเวลา 5 ชั่วโมงเพื่อไล่อากาศให้น้ำเข้าไปแทนที่รูในเยื่อเซรามิก ปล่อยให้เย็นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักเยื่อเซรามิก ในน้ำเพื่อไปคำนวณปริมาตรรูพรุน ใช้ผ้าซับน้ำบนผิวทั้งสองของเยื่อเซรามิกแล้วชั่งน้ำหนักอีกครั้ง คำนวณหาค่าความพรุนของเยื่อเซรามิกดังสมการ (2.4)

วิธี Mercury pore seizer

ส่งเยื่อเซรามิกไปที่ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย โดยใช้เครื่อง Pore seizer 9320

(ข) การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

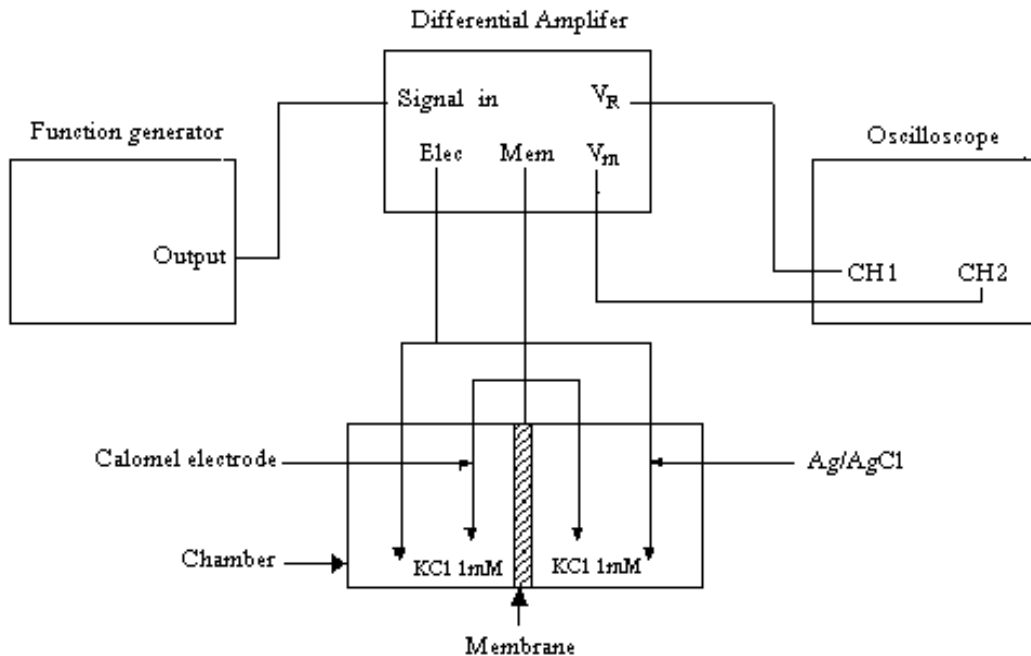
ตัดตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ให้มีขนาดเหมาะสม โดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ณ ศูนย์เครื่องมือมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(ก) การทดสอบการบวมน้ำของเยื่อบางไคโตแซน

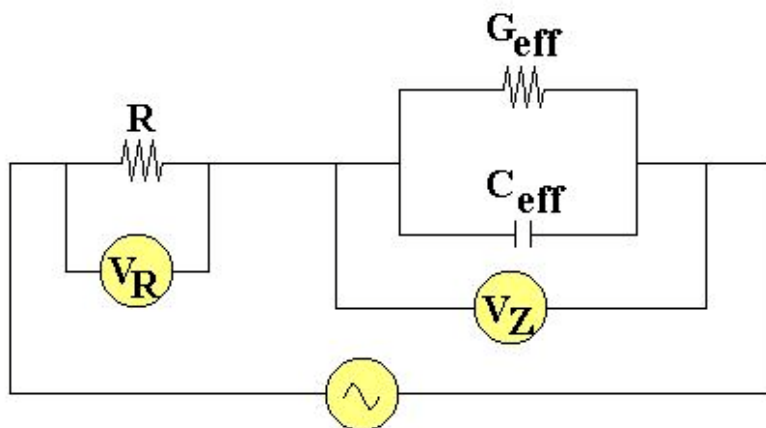
การทำเปอร์เซ็นต์การบวมน้ำของเยื่อบางไคโตแซนตามวิธีของ Musale และ Kumer (2000) ชั่งน้ำหนักแห้งของเยื่อบางไคโตแซนแล้วแช่น้ำ แล้วสุ่มตัวอย่างของชิ้นเยื่อบางทุก ๆ 5 นาที เพื่อชั่งน้ำแล้วชั่งน้ำหนัก คำนวณเปอร์เซ็นต์การบวมน้ำจาก สมการ (2.8) ศึกษาการบวมน้ำของเยื่อบางไคโตแซนเป็นที่มีการเชื่อมขวางด้วยวิธีเดียวกัน

(ง) การทดสอบอิมพีแดนซ์ของเยื่อบางไคโตแซน

ตัดเยื่อบางที่ต้องการทดสอบเป็นรูปร่างกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.7 เซนติเมตร แล้วนำไปแช่น้ำนาน 20 นาที ชั่งน้ำหนักออกจากผิวเยื่อบาง แล้วต่อเข้ากับอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.3 (a) โดยใช้สารละลาย KCl 0.1 mM ป้อนสัญญาณไฟโดยใช้แรงดัน 2 โวลต์ จาก Function Generator เปลี่ยนความถี่ระหว่าง 1–500 kHz วัด  $V_R$   $V_M$  และ  $\Delta\phi$  จากออสซิลโลสโคป เขียนกราฟระหว่างค่า  $Z_m$  เทียบกับค่าความถี่ของสัญญาณป้อน



(a)



(b)

รูปที่ 3.3 แสดงการต่อวงจรเพื่อวัดค่าอิมพีแดนซ์ของเยื่อบาง

(a) อุปกรณ์การทดสอบ

(b) วงจรไฟฟ้า

(จ) การทดสอบการทนต่อแรงดึงของเยื่อบางไคโตแซน

ตัดเยื่อบางเป็นรูปดัมเบลล์ด้วยแม่แบบตัด (Die-cut) วัดความกว้างและความหนาของชิ้นงาน 3 ตำแหน่ง ในช่วงเกจ (Gauge) ด้วยไมโครมิเตอร์ หาค่าเฉลี่ยของความหนา วัดความกว้างของชิ้นงานในช่วงเกจ หลังจากนั้นตัดเยื่อบางด้วยตัวจับยึดของระบบทดสอบทดสอบด้วย Tensile-testing machine ใช้ความเร็วในการดึงยึด 5 มม. /นาทึ หาค่ายังมอดูลัส ความเค้นและความเครียด ณ จุดขาด (Young' Modulus, Strain and elongation at break) ทำซ้ำโดยการเปลี่ยนเยื่อบางเป็นเยื่อบางชนิดเชื่อมขวาง

(ฉ) การหาค่ายอมให้น้ำผ่าน ( $L_p$ )

จัดเยื่อบางที่ต้องการทดสอบลงในอุปกรณ์ทดสอบดังรูปที่ 3.2 เริ่มใช้ความดัน 50 kPa. เก็บข้อมูลปริมาตรน้ำทุก ๆ 1 นาที บันทึกปริมาตรน้ำ เพิ่มความดันครั้งละ 50 kPa. จนถึง 200 kPa. ทำการทดลองซ้ำแล้วคำนวณค่าเพอมีเอทฟลักซ์ดังสมการ (2.5) เขียนกราฟระหว่างเพอมีเอทฟลักซ์และความดันเพื่อหาค่าสภาพการยอมให้น้ำผ่านของเยื่อบางสำหรับเยื่อบางไคโตแซนต้องแช่น้ำก่อนการทดลองเป็นเวลา 20 นาที



## (ข) การกรองไวน์ข้าวเหนียวดำ

ทดสอบวิธีเดียวกับข้อ (ก) แต่ใช้ไวน์ข้าวเหนียวดำแทนน้ำกลั่น ใช้ความดันคงที่ 50 100 และ 150 kPa. บันทึกน้ำหนักเพอมีเอท คำนวณค่าเพอมีเอทฟลักซ์แล้วเขียนกราฟระหว่าง ฟลักซ์กับเวลา ส่วนเพอมีเอทที่ได้นำไปวัดค่า O.D (Optical Density)

## (ค) การหาค่า Molecular Weight Cut Off (MWCO)

เนื่องจากการจะทราบค่า MWCO ของเยื่อคอมโพสิตได้จะต้องใช้สารป้อนที่รู้ขนาดอนุภาคชัดเจน แล้วตรวจวัดอนุภาคในเพอมีเอทเพื่อคำนวณ % การกักกันซึ่งจะต้องมากกว่า 90 % ซึ่งจะถือว่าเยื่อคอมโพสิตนั้นมี MWCO ใกล้เคียงกับขนาดอนุภาค การทดลองจึงทำตามวิธีข้อ (ก) แต่แทนที่น้ำกลั่นด้วยสารป้อน PEG มีมวลโมเลกุลต่างกัน 4 ระดับคือ 160000 20000 30000 35000 และ 100000 เข้มข้น 50 ppm. ให้ความดัน 100 kPa. เท่ากันทุกชุดทดลอง หาค่าความเข้มข้นของที่ได้ด้วยวิธี Spectroscopy และจากกราฟมาตรฐาน (ภาคผนวก ค) หลังจากนั้นคำนวณค่าการกักกัน PEG จากความเข้มข้นของสารป้อนและเพอมีเอท ดังสมการ (2.7)

## (ง) การหาค่าการกักกัน (% Rejection) ของ BSA

ใช้วิธีเดียวกับข้อ (ก) แต่เปลี่ยนสารป้อนเป็น BSA ความเข้มข้น 1g/L และความดันที่ 100 kPa. หาค่าความเข้มข้นของ BSA ที่ศึกษาโดยวิธี Spectroscopy กราฟมาตรฐานของ BSA แล้วคำนวณหาค่าการกักกัน (% Rejection) ดังสมการ (2.7)