

การเตรียมและการวิเคราะห์เมมเบรนเชิงประกอบของพอลิอีเทอร์อิมิด/
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์

Preparation and Characterization of Composite Membrane of
Poly(ether-imide)/Poly(vinyl alcohol)

วัลลก เตียวจำเริญ

Wallop Trewjumrone

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Polymer Science and Technology

Prince of Songkla University

2553

๑ ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

เลขที่	TP159.M4 264 2553 ค.2
Index	324907
	1.1 00 2553

(1)

ชื่อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและการวิเคราะห์เมมเบรนเชิงประกอบของพอลิอีเทอร์อีไมด์/ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์
ผู้เขียน	วัลลก เตียวจำเริญ
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
ปีการศึกษา	2552

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบจากพอลิอีเทอร์อีไมด์/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เพื่อลดการอุดตันของเมมเบรนในกระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน งานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ขั้นตอน ในขั้นตอนแรก เมมเบรนรองรับเตรียมจากสารละลายพอลิอีเทอร์อีไมด์ความเข้มข้น 15 % โดยน้ำหนัก เมื่อใช้เมทิลไพโรลิโดนเป็นตัวทำละลาย และน้ำกลั่นเป็นสารไม่ใช้ตัวทำละลาย เอทานอลาไมด์ถูกใช้เป็นส่วนตัดแปรผิวหน้าของเมมเบรนรองรับของพอลิอีเทอร์อีไมด์โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการตัดแปรในงานวิจัยนี้ คือ 90 องศาเซลเซียส หมูเอมีนในเอทานอลาไมด์ได้เกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับหมู่อีไมด์ของพอลิอีเทอร์อีไมด์ ส่วนหมูไฮดรอกซิลที่เป็นองค์ประกอบของเอทานอลาไมด์ทำให้เมมเบรนมีความชอบน้ำ และเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ต่อไป ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของเอทานอลาไมด์ (4, 6 และ 8 % โดยน้ำหนัก) และเวลาในการตัดแปรที่มีต่อสมบัติของเมมเบรน คือ สัณฐานวิทยา (ศึกษาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด) ความชอบน้ำของเมมเบรน (ใช้เทคนิคการวัดมุมสัมผัส และการวัดการดูดน้ำ) การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน และการกักกันโปรตีนชนิดบีเอสเอ ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าเมมเบรนรองรับพอลิอีเทอร์อีไมด์ที่ตัดแปรด้วยสารละลายเอทานอลาไมด์ความเข้มข้น 6% โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 20 นาที มีคุณสมบัติเหมาะสมที่สุดสำหรับเป็นเมมเบรนรองรับเนื่องจากมีความชอบน้ำสูง ให้ค่าการซึมผ่านของน้ำสูง และยังมี ความแข็งแรงเพียงพอ ในขั้นตอนที่สอง เมมเบรนรองรับที่ตัดแปรแล้วถูกนำมาเคลือบด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 3, 5 และ 10 % โดยน้ำหนัก โดยใช้กลูตารอลดีไฮด์ ความเข้มข้น 25 % โดยน้ำหนัก เป็นสารเชื่อมขวางระหว่างหมูไฮดรอกซิลของเมมเบรนที่ตัดแปรผิว และหมูไฮดรอกซิลของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้มีค่าการซึมผ่านของน้ำลดลง เมื่อเทียบกับเมมเบรนที่ตัดแปรผิวแต่ มากกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ตัดแปรผิว และมีค่าลดลงเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มากขึ้น จากการทดสอบการกรองสารละลายโปรตีน และน้ำมันที่แขวนลอยในน้ำ พบว่าเมมเบรนเชิงประกอบสามารถลดการเกิดฟาวลิงได้เป็นอย่างดี โดยสูตรที่เหมาะสมที่สุดสำหรับเตรียมเป็นเมมเบรนเชิงประกอบ คือเมมเบรนที่เคลือบด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ความเข้มข้น 3 % โดยน้ำหนัก ให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

Abstract

Thesis Title	Preparation and Characterization of Composite Membrane of Poly(ether-imide) /Poly(vinyl alcohol)
Author	Mr.Wallop Trewjumroen
Major Program	Polymer Science and Technology
Academic Year	2009

Abstract

The aim of this work is to prepare the composite membrane of Poly(ether-imide), (PEI) /poly(vinyl alcohol), (PVA) for reducing surface fouling of ultrafiltration membrane. The work can be divided in 2 steps. Firstly, PEI support membrane was prepared from 15 wt% solution of PEI in *N*-methylpyrrolidone (NMP), water used as non-solvent. PEI support membrane was fabricated by using immersion precipitation method. The surface of PEI support was then treated with 4, 6 and 8 wt% of ethanolamine solution (AEOH) at 90°C for certain period of times. The amine group of AEOH directly reacted with imide ring of PEI and the hydroxyl group of AEOH is then expected to improve the hydrophilic property of the PEI membrane surface and covalently bond with PVA. The effect of the reaction time on the morphology (Scanning Electron Microscope, SEM), wettability (Contact angle and Water absorbance ratio), transport properties (Water permeability and BSA rejection) and mechanical properties (Tensile test) of membrane were investigated. It was found that PEI membrane modified with AEOH solution of 6 wt% for 20 min was suitable for support membrane. The second step, modified support membrane was coated with PVA solution (3, 5 and 10 wt%) with 25 wt% glutaraldehyde (GA) as crosslinking agent. The result showed that the water permeability of composite membrane was less than that of modified membrane but higher than that of unmodified membrane. An increase in PVA content causes a decrease in water permeability. Base on the protein and oil emulsion filtration experiments, the anti-fouling properties of the membrane were evaluated, and the results showed that the PEI/PVA composite membrane improved resistance to protein and oil fouling. It was found that PEI support membrane coated with PVA solution of 3 wt% and heated for 3 h at 50°C offered the best characteristic of composite membrane useful for ultrafiltration.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณผู้เกี่ยวข้องทุกท่าน เป็นอย่างสูง ทั้งที่ออกนาน และมีได้ออกนาม ที่ได้ให้ความช่วยเหลือข้าพเจ้าในทุกด้านไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

ขอกราบขอบพระคุณ ดร.วัชนิดา ชินผา ที่กรุณาเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์และ ที่คอยให้คำแนะนำที่ดีเสมอมา ตลอดจนช่วยตรวจสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สอาด ริยะจันทร์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิราภรณ์ ไชยบัญญัติขันธ์ และ ดร.พลพัฒน์ รวมเจริญ ที่ กรุณาเป็นกรรมการสอบ และตรวจสอบแก้ไขวิทยานิพนธ์ และรวมถึงเหล่าคณาจารย์ที่อบรม สั่งสอน และให้ความรู้ตั้งแต่เริ่มต้นศึกษา จนกระทั่งประสบความสำเร็จ ณ วันนี้

ขอขอบพระคุณสาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ เครื่องมือ และทุนในการวิจัย รวมถึงขอขอบคุณทุนสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์จากบัณฑิต วิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่มีส่วนช่วยเหลือให้งานวิจัยนี้สามารถเกิดขึ้นและสำเร็จ ลุล่วงไปได้ด้วยดี นอกจากนี้ขอขอบคุณ เพื่อนๆ ทุกคนที่มีน้ำใจ และคอยช่วยเหลือตลอดมา

ท้ายที่สุดนี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณอย่างสูงสุด สำหรับทุกคนในครอบครัวที่คอยให้ กำลังใจ และคำแนะนำที่ดีเสมอมา

วัลลภ เตียวจำเริญ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
Abstract	(4)
กิตติกรรมประกาศ	(5)
สารบัญ	(6)
รายการตาราง	(8)
รายการรูปภาพ	(9)
บทที่	
1. บทนำ	
1.1 บทนำตั้งเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ประเภทของเมมเบรน	4
2.2 ลักษณะทางฟิสิกส์ของเมมเบรน	7
2.3 ระบบการกรองของเมมเบรน	9
2.4 เทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน	13
2.5 การอุดตันของเมมเบรน	15
2.6 โครงสร้างและลักษณะของพอลิอีเทอร์อิมิด	21
2.7 พอลิไวนิลแอลกอฮอล์	22
2.8 ปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องกับพอลิอีเทอร์อิมิด	22
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	24
3. วิธีการวิจัย	
3.1 สารเคมี	32
3.2 อุปกรณ์การวิจัย	33
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย	34
3.4 วิธีการวิจัย	36
3.5 การตรวจสอบคุณลักษณะของเมมเบรน	38

สารบัญ (ต่อ)

หน้า (ต่อ)

4. ผลการทดลองวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1 เตรียมเมมเบรนรองรับแบบมีรูพรุนจากสารละลายพอลิอีเทอร์อิมิด	46
4.2 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง PEI และสารละลายเอทานอลามีน	48
4.3 การศึกษาสมบัติของเมมเบรนรองรับ PEI ก่อนและหลังดัดแปรผิวด้วย สารละลาย AEOH	54
4.4 การเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบ PEI และ PVA	66
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 เตรียมเมมเบรนรองรับแบบมีรูพรุนจากสารละลายพอลิอีเทอร์อิมิด	90
5.2 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง PEI และสารละลายเอทานอลามีน	90
5.3 การศึกษาสมบัติของเมมเบรน PEI ก่อนและหลังดัดแปรผิวด้วย สารละลาย AEOH	90
5.4 การเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบพอลิอีเทอร์อิมิด และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์	91
5.5 ข้อเสนอแนะ	92
เอกสารอ้างอิง	94
ภาคผนวก	100
ก. สันฐานวิทยาของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH	101
ข. มุมสัมผัสของหยดน้ำบนผิวเมมเบรน	105
ค. การดูดซับน้ำและค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน	109
ง. อินฟราเรดสเปกตรัมของเมมเบรนที่เตรียมได้	111
จ. ผลงานนำเสนอ	113

รายการตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 สมบัติทางกายภาพของพอลิอีเทอร์อิมิด	22
3.1 ค่า Lp ของเมมเบรนในกระบวนการแยกระดับต่างๆ	39
3.2 การเตรียมสารละลาย BSA ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีความเข้มข้น 1g/L	39
4.1 สภาวะที่ใช้ในการตัดแปรมีวเมมเบรน PEI	50
4.2 แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันของ PEI	51
4.3 สรุปรูปแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันของ PEI ที่ตัดแปรมีวด้วยสารละลาย AEOH	53
4.4 ความต้านทานต่อแรงดึงของเมมเบรนที่ตัดแปรมีวด้วย AEOH	66
4.5 ระยะเวลา ณ จุดขาดของเมมเบรนที่ตัดแปรมีวด้วย AEOH	66
4.6 สภาวะในการเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 และ UPEI	69
4.8 สเปกตรัมของ PVA	70

รายการรูปประกอบ

รูปประกอบ	หน้า
2.1 การแบ่งชนิดของเมมเบรนตามโครงสร้างของเมมเบรน	5
2.2 ลักษณะของเมมเบรนเชิงประกอบ	6
2.3 หลักการแยกด้วยเทคโนโลยีเมมเบรน	9
2.4 ลักษณะเฉพาะของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรนโดยใช้ความดันเป็นแรงขับ	10
2.5 รูปแบบการเดินระบบกรองแบบปิดตาย และแบบไหลขวาง	12
2.6 การอุดตันที่มีผลต่อค่าฟลักซ์	13
2.7 ภาพตัดขวางของเมมเบรนผสมของพอลิไวนิลิดีนฟูออไรด์และพอลิซัลโฟน ที่เตรียมด้วยเทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน	14
2.8 ลักษณะการเกิดฟาวลิง	16
2.9 ลักษณะการเกิดฟาวลิงของเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดต่างๆ เทียบกับขนาดตัวถูกละลาย	17
2.10 การทำความสะอาดเมมเบรนระหว่าง backpulsing	19
2.11 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอีเทอร์อีไมด์	21
2.12 การปรับผิวพอลิอีเทอร์อีไมด์ ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์	23
2.13 ปฏิริยาอะมิเนชันของพอลิอีเทอร์อีไมด์	23
2.14 ปฏิริยาที่คาดว่าจะเกิดการเชื่อมขวางของพอลิอีเทอร์อีไมด์ที่ทำการ ปรับสภาพผิวกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ โดยกลูตาโรลดีไฮด์เป็นตัวเชื่อม- ขวาง	24
2.15 ปฏิริยาระหว่าง PEI และสารประกอบเอมีน (Anionic modification) ที่ประกอบด้วยหมู่แสดงสมบัติเฉพาะ X	29
2.16 อินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิอีเทอร์อีไมด์ (PEI) และพอลิอีเทอร์อีไมด์ที่ ทำการปรับสภาพผิวด้วยเฮกซะเมทิลีนไดเอมีน (A1)	29
3.1 โครงสร้างพอลิอีเทอร์อีไมด์	32
3.2 เมทิลไพโรลิโดน	32
3.3 พอลิไวนิลแอลกอฮอล์	32
3.4 เอทานอลาไมด์	33

รายการรูปประกอบ (ต่อ)

รูปประกอบ	หน้า (ต่อ)
3.5 ชุดกรองแบบปิดตาย	35
3.6 การเตรียมเมมเบรนโดยเทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน	36
3.7 ตัวอย่าง calibration curve ซึ่งจากค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืน (Absorbance) และความเข้มข้น	40
3.8 ชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ (Die C) สำหรับการทดสอบความทนต่อแรงดึง	41
3.9 ลักษณะการวัดมุมสัมผัส	42
4.1 ภาพตัดขวางเมมเบรน PEI ที่เตรียมโดยใช้เทคนิค Immersion-Precipitation กำลังขยาย 350 เท่า	47
4.2 ฟลักซ์น้ำกลั่นของเมมเบรนที่เตรียมจากสารละลายพอลิอีเทอร์อิมได์ ความเข้มข้น 15 wt% และ 16wt% ที่ความดันในการทดสอบ 1, 2, 3 และ 4 Bar	47
4.3 ปฏิกริยาระหว่าง PEI และสารประกอบเอมีน (aninic modification) ที่ประกอบด้วยหมู่แสดงสมบัติเฉพาะ X	49
4.4 ปฏิกริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่าง PEI และสารประกอบ AEOH	50
4.5 ATR-FTIR ของ UPEI, M410, M610 และ M810	51
4.6 ATR-FTIR ของ UPEI, M410, M610 และ M810 (a) การเปลี่ยนแปลงที่ตำแหน่ง $4,000-2,500\text{ cm}^{-1}$ (b) แสดงการเปลี่ยนแปลงที่ตำแหน่ง $1850-650\text{ cm}^{-1}$	52
4.7 SEM ของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH 4wt% อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส	55
4.8 รูปถ่าย SEM ของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH เป็นเวลา 10 นาที อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส	57
4.9 มุมสัมผัสของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ที่มีความเข้มข้น 4 และ 6 wt%	59
4.10 การดูดซับน้ำเมมเบรนที่ดัดแปรผิวกับสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 4 และ 6 wt% เป็นเวลา 10 และ 20 นาที เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรผิว	59

รายการรูปประกอบ (ต่อ)

รูปประกอบ	หน้า (ต่อ)	
4.11	ฟลักซ์ของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 4 และ 6 wt% เป็นเวลา 10 และ 20 นาที เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ดัดแปรผิว	61
4.12	การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนของเมมเบรนที่ใช้สารดัดแปรผิว 4 และ 6 wt% AEOH เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรผิว	62
4.13	สภาพการยอมให้น้ำผ่านของเมมเบรนที่ใช้สารดัดแปรผิว 4 และ 6 wt% AEOH เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรผิว	63
4.14	เปอร์เซ็นต์การกักกันโปรตีนของเมมเบรนที่ดัดแปรผิว และไม่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 4 และ 6 wt%	64
4.15	สมบัติการต้านทานแรงดึงของเมมเบรนเปียกและแห้งที่ดัดแปรผิวด้วย AEOH ความ 4 และ 6 wt% เปรียบเทียบกับเวลาในการดัดแปรผิว	65
4.16	ระยะยืด ณ จุดขาด ของเมมเบรนเปียกและแห้ง ที่ดัดแปรผิวด้วย AEOH ความ 4 และ 6 wt% เปรียบเทียบกับเวลาในการดัดแปรผิว	65
4.17	ฟลักซ์น้ำกลั่นของเมมเบรนที่เตรียมจากสารละลายพอลิอีเทอร์อิมิด ความเข้มข้น 15 wt% (UPEI) เมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย เอททานอลไมด์ (M620) และเมมเบรนที่เคลือบสารละลาย PVA 3 wt%	67
4.18	ปฏิกิริยาระหว่าง PVA กับ GA	68
4.19	โครงสร้างเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้จากการเคลือบสารละลาย PVA ลงบนผิวเมมเบรนโดยใช้ GA เป็นตัวเชื่อมขวาง	68
4.20	ATR-FTIR ของ PVA ที่ทำการเชื่อมขวางด้วย GA	70
4.21	ATR-FTIR ของ UPEI ที่ไม่ได้เคลือบ PVA เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620 ที่ทำการเคลือบด้วยสารละลาย PVA โดยมี GA เป็นสารเชื่อมขวาง	71
4.22	SEM ของเมมเบรนเชิงประกอบบริเวณผิวและภาพตัดขวาง (a)-(b) 3U3H (c)-(d) 3M3H (e)-(f) 5M3H (g)-(h) 10M3H	73
4.23	เปอร์เซ็นต์การเชื่อมขวางของสารละลาย PVA ที่มีความเข้มข้น 3, 5 และ 10 wt% เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง	74

รายการรูปประกอบ (ต่อ)

รูปประกอบ	หน้า (ต่อ)
4.24 ค่ามุมสัมผัสกับเวลาที่วัดได้ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 ซึ่งเคลือบด้วยสารละลาย PVA เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620 ก่อนล้างน้ำ	75
4.25 ค่ามุมสัมผัสกับเวลาที่วัดได้ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 ซึ่งเคลือบด้วยสารละลาย PVA เทียบกับ UPEI และ M620 ที่ล้างด้วยน้ำกลั่นเป็นเวลา 1 วัน	75
4.26 ค่ามุมสัมผัสกับเวลาที่วัดได้ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 ซึ่งเคลือบด้วยสารละลาย PVA เทียบกับ UPEI และ M620 ที่ล้างด้วยน้ำกลั่นเป็นเวลา 7 วัน	76
4.27 การดูดซับน้ำของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 เคลือบด้วยสารละลาย PVA 3, 5 และ 10 wt% ให้ความร้อนที่ 50 องศาเซลเซียส	76
4.28 ฟลักซ์ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เคลือบด้วยสารละลาย PVA 3 wt% และให้ความร้อนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620	77
4.29 ฟลักซ์ของเมมเบรนเชิงประกอบที่ทำการเคลือบด้วยสารละลาย PVA 5 wt% และให้ความร้อนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620	78
4.30 ฟลักซ์ของเมมเบรนเชิงประกอบที่ทำการเคลือบด้วยสารละลาย PVA 10 wt% และให้ความร้อนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620	78
4.31 การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนเชิงประกอบที่ถูกเคลือบด้วยสารละลาย PVA ความเข้มข้น 3, 5 และ 10 wt%	79
4.32 สภาพการยอมให้น้ำผ่านเมมเบรนเชิงประกอบที่ถูกเคลือบด้วยสารละลาย PVA ความเข้มข้น 3, 5 และ 10 wt%	79
4.33 การกักกันโปรตีน BSA ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 เคลือบด้วย สารละลาย PVA 3, 5 และ 10 wt%	80
4.34 สมบัติการต้านทานแรงดึงของเมมเบรนเชิงประกอบแบบแห้งที่เคลือบด้วยสารละลาย PVA 3, 5 และ 10 wt%	82

รายการรูปประกอบ (ต่อ)

รูปประกอบ	หน้า (ต่อ)
4.35	ระยะยืด ณ จุดขาด ของเมมเบรนเชิงประกอบแบบแห้งที่เคลือบด้วยสารละลาย PVA 3, 5 และ 10 wt% 82
4.36	ฟลักซ์ของเมมเบรน UPEI, M620 และ 3M3H ที่ทำการวัดกับน้ำกลั่นและสารละลายโปรตีน BSA 83
4.37	ความต้านทานต่างจุดตามแบบจำลองอนุกรมต้านทาน 84
4.38	ความต้านทานรวม (R_T) ความต้านทานที่ผันกลับไม่ได้ (R_{ir}) และค่า FRR ของ UPEI, M620 และ 3M3H 85
4.39	ฟลักซ์น้ำกลั่นของเมมเบรน UPEI, M620 และ 3M3H ก่อน (J_{w0}) และหลังกรองสารละลายโปรตีนชนิด BSA (J_{w1}) 86
4.40	เปรียบเทียบค่า FRR ของเมมเบรน UPEI, M620 และ 3M3H โดยใช้สารละลายโปรตีน BSA 86
4.41	เปรียบเทียบน้ำมันที่แขวนลอยในน้ำ (ซ้าย) ก่อนผ่านเมมเบรนและหลังกรองผ่านเมมเบรน (ขวา) ของเมมเบรนชนิด (a) M620 และ (b) 3M3H 87
4.42	ฟลักซ์ของเมมเบรน UPEI, M620 และ 3M3H ก่อน (J_{w0}) และหลังกรองน้ำมันที่แขวนลอยในน้ำ (J_{w1}) 88
4.43	เปรียบเทียบค่า FRR ของเมมเบรน UPEI, M620 และ 3M3H โดยใช้น้ำมัน 89
ก.1	ผิวของเมมเบรนที่ทำการตัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH 4 wt% ที่กำลังขยาย 750 เท่า เป็นเวลา 10, 20 และ 30 นาที เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ตัดแปรผิว 101
ก.2	ผิวของเมมเบรนที่ทำการตัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH 6 wt% ที่กำลังขยาย 750 เท่า เป็นเวลา 10, 20 และ 30 นาที 102
ก.3	ผิวของเมมเบรนที่ทำการตัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH 4 ที่ 10 และ 20 นาที และ 6 wt% เวลา 30 นาที ที่กำลังขยาย 1500 เท่า 103
ก.4	ภาพตัดขวางของเมมเบรนที่ทำการตัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH 4 wt% ที่ 20 และ 30 นาที และ 6 wt% เวลา 20 และ 30 นาที ที่กำลังขยาย 3500 เท่า 104
	(13)

รายการรูปประกอบ (ต่อ)

รูปประกอบ	หน้า (ต่อ)
ข.1 มุมสัมผัสกับเวลาที่วัดได้ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 ซึ่งเคลือบด้วยสารละลาย PVA เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620 ที่ล้างน้ำ 1 วัน	105
ข.2 มุมสัมผัสกับเวลาที่วัดได้ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก UPEI ซึ่งเคลือบด้วยสารละลาย PVA เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620 ที่ล้างน้ำ 1 วัน	105
ข.3 มุมสัมผัสกับเวลาที่วัดได้ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 ซึ่งเคลือบด้วยสารละลาย PVA เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620 ที่ทำการล้างน้ำ 7 วัน	106
ข.4 มุมสัมผัสกับเวลาที่วัดได้ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก UPEI ซึ่งเคลือบด้วยสารละลาย PVA เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620 ที่ล้างน้ำ 7 วัน	106
ข.5 มุมสัมผัสกับเวลาในการอบของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 และ UPEI เคลือบด้วยสารละลาย 3 wt% PVA	107
ข.6 มุมสัมผัสกับเวลาในการอบของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 และ UPEI เคลือบด้วยสารละลาย 5 wt% PVA	107
ข.7 มุมสัมผัสกับเวลาในการอบของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 และ UPEI เคลือบด้วยสารละลาย 10 wt% PVA	108
ค.1 การดูดซับน้ำของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 เคลือบด้วยสารละลาย PVA 3, 5 และ 10 %wt อบที่อุณหภูมิต่างๆ	109
ค.2 ฟลักซ์ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เคลือบด้วยสารละลาย PVA 3 %wt และให้ความร้อนเป็นเวลา 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620	109
ค.3 ฟลักซ์ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เคลือบด้วย PVA 5 %wt และให้ความร้อนเป็นเวลา 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620	110

รายการรูปประกอบ (ต่อ)

รูปประกอบ	หน้า (ต่อ)	
ค.4	ฟลักซ์ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เคลือบด้วย PVA 10 %wt และให้ความร้อนเป็นเวลา 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620	110
ง.1	ATR-FTIR ของ UPEI	111
ง.2	ATR-FTIR ของ M420	111
ง.3	ATR-FTIR ของ M620	112

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

กระบวนการแยกด้วยเมมเบรนสังเคราะห์ คือ กระบวนการที่ใช้เมมเบรนเพื่อแยกสารหรือเพิ่มความเข้มข้น หรือการทำให้บริสุทธิ์ขึ้น สำหรับสารละลาย หรือก๊าซผสมกระบวนการแยกด้วยเมมเบรนถูกค้นพบมานานกว่า 30 ปี และได้พัฒนาขึ้นอย่างต่อเนื่องมาเป็นลำดับ และมีการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีเมมเบรนในยุคแรก และต่อเนื่องมาจนถึงปัจจุบันในภาคอุตสาหกรรมการผลิตหลักๆ เช่น อุตสาหกรรมอาหาร และเครื่องดื่ม (เบียร์ ไวน์ นม น้ำผลไม้) เพื่อแยกองค์ประกอบ เช่น โปรตีน เอนไซม์-แลคโตส ฟรุกโตส ไขมัน แร่ธาตุ วิตามินต่างๆ ซึ่งเป็นกระบวนการที่ไม่ใช้ความร้อนหรือใช้ความร้อนต่ำ เพื่อให้ผลิตภัณฑ์ปลอดภัยในขณะที่แยก และทำให้คุณภาพผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพเหมือนหรือใกล้เคียงกับผลิตภัณฑ์เริ่มต้น ในขณะที่การใช้เทคโนโลยีเมมเบรนในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมเคมีภัณฑ์ และอุตสาหกรรมโลหะ มีวัตถุประสงค์เพื่อแยกน้ำมัน แยกสารเคมี ตัวเติม ตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะ และอื่นๆ หรือนำกลับคืนสิ่งที่มีมูลค่า เช่น เอนไซม์ โปรตีน น้ำตาล วิตามิน น้ำมัน อีออนโลหะในรูปออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ซึ่งมีขนาดอยู่ในระดับคอลลอยด์ที่เสถียรซึ่งกลับออกมาจากน้ำหรือสารป้อนเป็นต้น (Baker, 2000) นอกจากนี้มีการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีเมมเบรนในการแยกผลิตภัณฑ์ชีวภาพที่มีความอ่อนไหวต่ออุณหภูมิ ค่ากรดต่าง ตัวทำละลาย แรงกระทำต่างๆ เช่น ในอุตสาหกรรมผลิตยา (ใช้เพื่อแยกองค์ประกอบทางเคมี ด้วยยาสำคัญที่มีราคาแพง สารปฏิชีวนะ วิตามินต่างๆ ที่มีความเข้มข้นในระดับต่ำ) รวมถึงใช้ในการทำให้บริสุทธิ์ และนำกลับคืนผลิตภัณฑ์ซึ่งกระบวนการแบบทั่วไปนั้นเสียค่าใช้จ่ายสูง โดยเฉพาะในแง่ของพลังงานที่ต้องใช้ในกระบวนการ นอกจากนี้การขยายตัวของการประยุกต์ใช้งานเทคโนโลยีเมมเบรนด้านอื่นๆ นั้น พบว่ามีการใช้ในสาขากระบวนการทางเทคโนโลยีชีวภาพ และเทคโนโลยีชีวภาพทางการแพทย์ เช่น การใช้แยกเซลล์ การใช้ฟอกเลือดให้บริสุทธิ์ การใช้ร่วมในถังหมักกระบวนการชีวภาพ เป็นต้น (Howell, et al., 1993 and Wang, 2001)

ลักษณะการใช้งานเทคโนโลยีเมมเบรนในกระบวนการแยกสามารถสรุปได้ 2 ลักษณะใหญ่ๆ คือ การแยกตัวทำละลายออกจากตัวถูกละลาย (solvent-solute separation) ซึ่งมีวัตถุประสงค์ให้ผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์สูง การทำให้ผลิตภัณฑ์ใส (การแยกของแข็งแขวนลอยอนุภาคระดับคอลลอยด์ เชื้อโรคปนเปื้อนออกจากโปรตีน และ/หรือเอนไซม์ เป็นต้น) การทำให้ผลิตภัณฑ์มีความเข้มข้น และการแยกตัวถูกละลายออกจากตัวถูกละลาย (solute-solute separation) เพื่อแยกของผสมที่มีขนาดโมเลกุลระดับไมโคร และนาโน ทั้งนี้ในการแยกตัวทำ

ละลายออกจากตัวถูกละลาย กล่าวได้ว่าเป็นขั้นตอนสำคัญในช่วงท้ายของกระบวนการผลิตของอุตสาหกรรม (downstream processing) และเป็นเทคโนโลยีที่น่าจะเหมาะสมสำหรับการใช้งานแยกหลายชนิด เนื่องจากขนาดโมเลกุลที่มีความแตกต่างกันของขนาดมวลโมเลกุล เช่น การแยก PEG, BSA, α -lactalbumin และ lysozyme (Cheryan, 1998) โดยสามารถจัดวางรูปแบบของระดับการใช้งานร่วมกับขั้นตอนต่างๆในกระบวนการผลิตช่วงตอนต้น และตอนท้ายของกระบวนการนั้น ทำให้มีความยืดหยุ่นสูง สามารถปรับเปลี่ยนใช้งานได้แบบระบบเดี่ยว (single-process) หรือ ใช้งานแบบหลายระดับร่วมกัน (multi series process) หรือใช้งานร่วมกับหน่วยกระบวนการทางกายภาพ และเคมีแบบอื่นๆ ที่สามารถจัดวางรูปแบบ และลำดับการแยกระดับต่างๆ ตามวัตถุประสงค์ที่ต้องการของแต่ละอุตสาหกรรม ขณะเดียวกันก็สามารถขยายสเกลเพื่อรองรับกำลังการใช้งานที่อาจเพิ่มขึ้นในอนาคตได้ (Durham, et al., 2001) โดยต้องพิจารณาเลือกรูปแบบของกระบวนการ และชนิดสมบัติของเมมเบรน (ประเภทชอบน้ำ hydrophilic membrane, ประเภทไม่ชอบน้ำ hydrophobic membrane, ประเภทมีประจุ และประเภทไม่มีประจุที่ผิว เป็นต้น) ให้เหมาะสมกับสิ่งที่ต้องการแยกออกจากสารป้อน

เทคโนโลยีเมมเบรนเป็นเทคโนโลยีทางเลือกหนึ่งที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้หรือใช้ในรูปแบบผสมผสานกับวิธีการผลิตแบบทั่วไปในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมอาหารและเครื่องดื่ม อุตสาหกรรมผลิตยา อุตสาหกรรมเทคโนโลยีชีวภาพ เพื่อแยกองค์ประกอบในรูปสารแขวนลอย คอลลอยด์ สารละลาย โมเลกุล และไอออนต่างๆออกจากส่วนที่เป็นของเหลวหรือก๊าซ และขีดความสามารถในการแยกแกระดับของรูเมมเบรนที่คัดแยกอนุภาค โมเลกุล ไอออนต่างๆในของเหลวแบ่งได้เป็น 4 ระดับ คือ ระดับไมโครฟิลเตรชัน (microfiltration) อัลตราฟิลเตรชัน (ultrafiltration) นาโนฟิลเตรชัน (nanofiltration) และรีเวอร์สออสโมซิส (reverse osmosis) (Howell, 2004) โดยภายใต้การเลือกใช้ และเดินระบบอย่างเหมาะสม กระบวนการเหล่านี้มีขีดความสามารถแยกองค์ประกอบ เช่น โปรตีน เอนไซม์ แลคโตส ฟรุคโตส ไขมัน แร่ธาตุ และวิตามินออกจากสารป้อนได้

ในส่วนของ การออกแบบ และเดินระบบเมมเบรน ต้องพิจารณาเรื่องการเลือกใช้วัสดุเมมเบรน (พอลิเมอร์, เซรามิกส์) รูปร่างชุดเมมเบรน (แบบท่อกลวง, แบบเส้นใย, แบบแผ่นเฟรม, แบบม้วน) รูปแบบการเดินระบบ (แบบปิดตาย dead-end filtration และแบบไหลขวาง cross-flow filtration) และรูปแบบการกรอง (inside to outside และ outside to inside) ซึ่งต้องพิจารณา และเลือกให้มีความสอดคล้องกับลักษณะ และสมบัติน้ำป้อน และ/หรือสารที่ต้องการแยก และอยู่ภายใต้หลักของเทคโนโลยีที่มีความคุ้มค่าและเกิดประสิทธิผลสูง (eco-technology and optimisation) ก็ สามารถเดินระบบได้อย่างต่อเนื่อง ซึ่งปัจจุบันนี้มีการพัฒนาจนเกิดจุดคุ้มทุนทั้งในเรื่องของพลังงาน ค่าต้นทุนของเมมเบรน (Howell, et al., 1993; Mulder, 1991; and Jones and Mella, 2000)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เตรียมเมมเบรนจากพอลิอีเทอร์อีไมด์โดยใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน
2. เตรียมเมมเบรนที่มีการเกิดปฏิกิริยาระหว่างพอลิอีเทอร์อีไมด์กับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์
3. เตรียมเมมเบรนเชิงประกอบที่ชอน้ำจากพอลิอีเทอร์อีไมด์/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และศึกษาสมบัติ และประสิทธิภาพของเมมเบรนที่เตรียมได้
4. เพิ่มประสิทธิภาพของเมมเบรนให้สามารถลดการอุดตัน

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถเตรียมเมมเบรนที่มีความชอบน้ำด้วยวิธีที่ไม่ซับซ้อน และสามารถเตรียมเมมเบรนที่สามารถลดการอุดตันได้
2. เป็นแนวทางในการพัฒนาการเตรียมเมมเบรนมาใช้งานทางด้านอัลตราฟิลเตรชัน

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กระบวนการแยกด้วยเมมเบรน เป็นกระบวนการที่ใช้เมมเบรนเพื่อแยกสาร หรือเพิ่มความเข้มข้น หรือทำให้สารบริสุทธิ์ สำหรับสารละลายหรือก๊าซ ซึ่งกระบวนการแยกด้วยเมมเบรนสามารถนำมาใช้แทนกระบวนการแยกธรรมดา หรือใช้ร่วมกับกระบวนการแยกอื่น ซึ่งเมมเบรนอาจเตรียมจากวัสดุที่เป็นอินทรีย์ หรืออนินทรีย์ ซึ่งมักเป็นพอลิเมอร์โดยเมมเบรนที่ใช้งานอยู่ในปัจจุบันสามารถแบ่งและจำแนกได้ดังนี้

2.1 ประเภทของเมมเบรน (ชั้นทอง สุนทรภา, 2547)

2.1.1 แบ่งตามโครงสร้างของเมมเบรน

ปัจจุบันได้มีการผลิตเมมเบรนขึ้นมาหลายชนิด เพื่อให้เหมาะสมกับลักษณะการนำไปใช้งานประเภทต่าง ๆ โดยเราสามารถแบ่งประเภทของเมมเบรนได้ 2 ประเภทใหญ่ ๆ ได้แก่

1.1.1.1 เมมเบรนสมมาตร (Symmetry membranes)

เป็นเมมเบรนที่มีส่วนประกอบโครงสร้างสม่ำเสมอ สามารถแบ่งได้อีก 3 ประเภท ได้แก่

1. ไมโครพอร์ัสเมมเบรน (Microporous membranes) เมมเบรนประเภทนี้ มีรูพรุนกระจายสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น แยกสารโดยอาศัยการกรองติดค้างเช่นเดียวกับการกรองด้วยทราย แต่รูพรุนมีขนาดเล็กกว่าตัวกรองทรายมากคือ อยู่ที่ 0.01 – 10 ไมครอน กลไกหลักในการทำงาน คือ การกรองดักสารที่มีขนาดใหญ่กว่ารูพรุนของตัวเมมเบรนโดยเมมเบรนชนิดนี้ได้แก่ ไมโครฟิลเตรชัน อัลตราฟิลเตรชัน และนาโนฟิลเตรชัน

2. เมมเบรนแบบไม่มีรู (Nonporous dense membranes) เป็นเมมเบรนที่เนื้อแน่นไม่มีรูพรุน แยกสารด้วยการแพร่ผ่านกลไกหลักคือ อาศัยความสามารถในการแพร่ผ่านเมมเบรนของสารละลาย 2 ชนิด ที่อยู่แต่ละด้านของเมมเบรน เมมเบรนประเภทนี้จะมีความแน่นสูง ได้แก่ กระบวนการออสโมซิสผันกลับเมมเบรนสำหรับแยกก๊าซ และเพอร์เวปเพอเรชัน

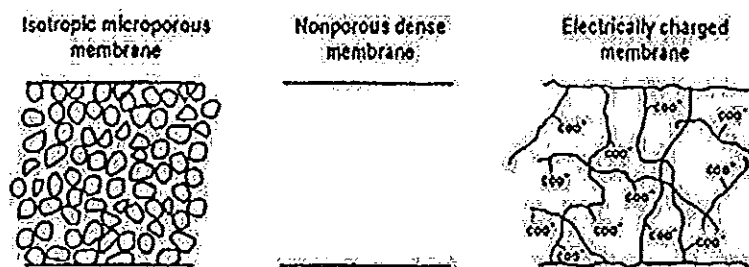
3. เมมเบรนแบบประจุ (Electrically charge membranes) เมมเบรนประเภทนี้อาจจะมีรูพรุนหรือไม่มีรูพรุนก็ได้ แต่โดยทั่วไปจะมีรูพรุนขนาดเล็กมากโดยที่ผนังของรูพรุนจะมีอิออนที่มีประจุลบหรือบวกติดแน่นอยู่ เมมเบรนที่มีประจุบวกติดอยู่ เรียกว่าเมมเบรนแลกเปลี่ยนอิออนลบ (anion exchange membranes) เนื่องจากอิออนลบในน้ำจะเข้ามาจับส่วนเมมเบรนที่มีประจุลบเรียกว่าเมมเบรนแลกเปลี่ยนอิออนบวก (cation exchange membrane) การ

แยกสารจะต้องอาศัยความแตกต่างศักย์ไฟฟ้าเป็นแรงขับเคลื่อน และขึ้นอยู่กับความเข้มข้น และชนิดประจุของอออนที่อยู่ในน้ำเป็นหลัก โดยจะใช้ในการกำจัดอออนเป็นหลัก เมมเบรนประเภทนี้ได้แก่ อิเล็กโตรไดอะไลซิส

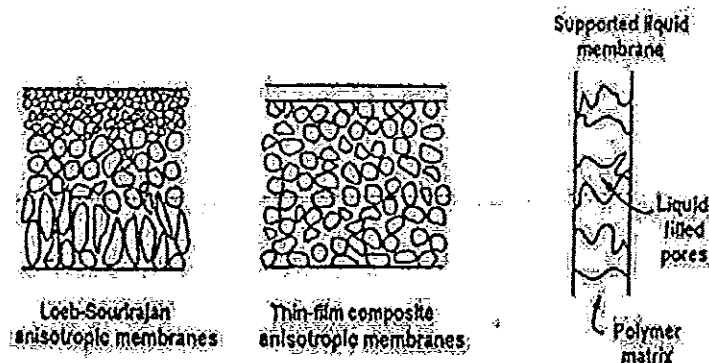
2.1.1.2 เมมเบรนไม่สมมาตร (Asymmetric membranes)

อัตราการถ่ายเทมวลสารต่างๆ ผ่านเมมเบรนนั้นจะแปรผกผันกับความหนาแน่นของเมมเบรน สำหรับการกรองน้ำเพื่อให้ได้น้ำที่ผลิตมีปริมาณมากพอสมควรนั้น ความหนาแน่นของชั้นเมมเบรนที่มีประสิทธิภาพไม่ควรเกิน 20 ไมครอน การพัฒนาระบบผลิต การประกอบเมมเบรนชั้นต่างๆ เข้าด้วยกันช่วยให้สามารถบรรลุเป้าหมายในการนำมาใช้งานจริงได้มากขึ้น โดยใช้เทคนิคของโครงสร้างแบบไม่สมมาตรซึ่งวางแผ่นฟิล์มเมมเบรนขนาดที่บางมากบนแผ่นฟิล์มรองรับ ซึ่งมีรูพรุน และมีความหนามากกว่า ซึ่งเรียกว่าเยื่อบางประกอบ (Thin Film Composite, TFC) ซึ่งแผ่นฟิล์มทั้งสองชั้นทำมาจากวัสดุพอลิเมอร์คนละชนิดกัน ประโยชน์ที่ได้จากเมมเบรนประเภทนี้ คือ ได้อัตราการกรองน้ำสูงขึ้น ซึ่งในเชิงธุรกิจมักจะผลิตเมมเบรนประเภทนี้

Symmetric membranes

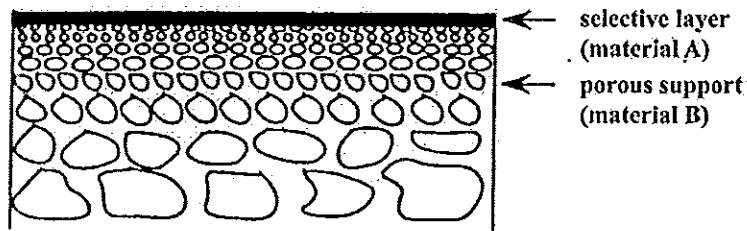


Asymmetric membranes



รูปที่ 2.1 การแบ่งชนิดของเมมเบรนตามโครงสร้างของเมมเบรน (ชั้นทอง สุนทรภาา, 2547)

เมมเบรนเชิงประกอบ (composite membrane) จัดเป็นเมมเบรนชนิดไม่สมมาตร โครงสร้างของเมมเบรนชนิดนี้ประกอบด้วยสองส่วน ส่วนที่เป็นชั้นผิว (active layer) เป็นชั้นที่ควบคุมการกักกันสาร ส่วนชั้นที่สองเป็นชั้นรองรับ (support) เป็นชั้นที่มีรูพรุนและเสริมสร้างความแข็งแรงเชิงกล โดยพอลิเมอร์ที่นำมาเตรียมเป็นชั้นผิวและชั้นรองรับมักเป็นพอลิเมอร์คนละชนิดกัน ซึ่งความหนาของชั้นผิวจะมีความหนาไม่มากนัก ดังในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ลักษณะของเมมเบรนเชิงประกอบ

2.1.2 แบ่งตามความดันที่ใช้ในการกรอง (ชั้นทอง สุนทรภา, 2547)

ชนิดของเมมเบรนสามารถแบ่งออกได้หลายชนิด แต่ในที่นี้จะกล่าวถึงเมมเบรนในกระบวนการแยกที่ใช้กลไกการคัดแยกขนาด และอาศัยความดันเป็นแรงขับในการคัดฟแยกอนุภาค โดยสามารถแบ่งได้ดังนี้คือ

1. ไมโครฟิลเตรชัน (Microfiltration, MF)

เป็นกระบวนการที่อาศัยแรงขับดัน เพื่อแยกอนุภาคขนาดไมครอนหรือเล็กกว่าไมครอน เมมเบรนแบบนี้ สามารถกักอนุภาคแขวนลอย และจุลชีพได้แต่ยอมให้สารละลายและน้ำผ่านกระบวนการตกตะกอนผ่านได้ มีขนาดช่องว่าง (pore size) ประมาณ 500 – 20,000 อังสตรอม ค่าการกักกัน (Molecular weight cutoff, MWCO) สารมากกว่า 500,000 ดาลตัน ใช้ความดันต่ำประมาณ 100 – 500 กิโลปาสกาล (KPa)

2. อัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration, UF)

อัลตราฟิลเตรชัน โดยทั่วไปใช้ในการแยกของแข็งแขวนลอยในระดับไมครอน และสารอนุภาคละเอียด เช่น แบคทีเรีย และคอลลอยด์ โดยสารที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของรูพรุนบนผิวหน้าของเมมเบรนจะถูกกักกันอยู่บนผิวหน้าเมมเบรนไม่สามารถผ่านเมมเบรนไปได้ ซึ่งเรียกว่าผลการเลือกเฟ้น (Sieving effect) ซึ่งเมมเบรนอัลตราฟิลเตรชันมีขนาดรู 30 – 1,000 อังสตรอม ค่าการกักกันสารอยู่ระหว่าง 1,000 - 500,000 ดาลตัน ใช้ความดัน 200 – 1,400 กิโลปาสกาล

3. ออสโมซิสผ้นกลับ (Reverse osmosis, RO)

ออสโมซิสผ้นกลับเป็นกระบวนการแยกน้ำออกจากสารที่มีขนาดโมเลกุลเล็กที่มีน้ำหนักโมเลกุลไม่เกิน 500 ดาลตัน (เช่น เกลือ และน้ำตาล) โดยการป้อนสารละลายภายใต้ความดันสูงผ่านเมมเบรนที่มีสมบัติให้น้ำผ่านได้ โดยเมมเบรนที่ใช้ในออสโมซิสผ้นกลับมีขนาดรูอยู่ที่ 5 – 20 อังสตรอม ค่าการกักกันสารน้อยกว่า 100 ดาลตัน ใช้ความดัน 1,300 – 7,000 กิโลปาสคาล

4. นาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration, NF)

นาโนฟิลเตรชันจะอยู่ในช่วงระหว่างอัลตราฟิลเตรชัน และออสโมซิสผ้นกลับ นาโนฟิลเตรชันเมมเบรนแต่เดิมถูก เรียกว่าออสโมซิสผ้นกลับแบบหลวม หรือออสโมซิสผ้นกลับความดันต่ำ นาโนฟิลเตรชันได้พัฒนาขึ้นเพื่อแยกสารในช่วงมวลโมเลกุลอยู่ระหว่าง 300 ถึง 500 โดยแรงดันในการแยกต่ำกว่าแรงดันของออสโมซิสผ้นกลับทั่วไป ด้วยเหตุนี้อัตราการการกำจัดสารจึงต่ำกว่าระบบออสโมซิสผ้นกลับ ซึ่งเมมเบรนในช่วงนาโนฟิลเตรชันจะมีขนาดรูอยู่ที่ 10 – 50 อังสตรอม ค่าการกักกันสารอยู่ระหว่าง 100 – 1,000 ดาลตัน ใช้ความดัน 500 – 1,400 กิโลปาสคาล

2.2 ลักษณะทางฟิสิกส์ของเมมเบรน (ขั้นทอง สุนทรภา, 2547)

2.2.1 ความชอบน้ำและความไม่ชอบน้ำ

เมื่อเมมเบรนสัมผัสกับน้ำจะแสดงการตอบสนองต่อโมเลกุลน้ำในลักษณะชอบ โดยการสร้างพันธะกับโมเลกุลน้ำ หรือไม่ชอบน้ำโดยการผลักโมเลกุลน้ำให้ออกห่างออกไป ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าความชอบน้ำ และไม่ชอบน้ำ เมมเบรนที่มีความชอบน้ำจะให้มุมสัมผัส (Contact angle) ที่เกิดระหว่างผิวหน้ากับเส้นสัมผัสหยดน้ำมีค่าอยู่ 0-90 องศา โดยมุมสัมผัสที่ต่ำกว่า แสดงว่าสามารถทำให้เมมเบรนเปียกน้ำได้มาก ในทางตรงกันข้ามเมมเบรนที่มีความไม่ชอบน้ำจะให้มุมสัมผัสมากกว่า 90 องศา

เมมเบรนที่มีความชอบน้ำมาก จะทำให้โมเลกุลของน้ำมารวมตัวกันเกิดเป็นชั้นน้ำบริสุทธิ์ที่ผิวหน้าของเมมเบรนขณะเดียวกันจะผลักโมเลกุลของสารอื่นให้ออกห่างจากผิวเมมเบรน จึงเกิดการถ่ายโอนเฉพาะโมเลกุลน้ำผ่านรูของเมมเบรน หรือในกรณีเมมเบรนเนื้อแน่นจะเกิดการดูดซับโมเลกุลน้ำเข้าไปในเนื้อของเมมเบรน และแพร่ผ่านเมมเบรนออกไปอีกด้านหนึ่ง ที่เรียกว่า “การละลาย – การแพร่”

เมมเบรนที่มีกลุ่มว่องไวต่อปฏิกิริยา ซึ่งสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลน้ำ จะมีสมบัติที่ชอบน้ำสูง โดยพันธะไฮโดรเจนจะเกิดจาก Activated hydrogen บนเมมเบรนกับอะตอมของออกซิเจนของน้ำจะมีเสถียรภาพสูงกว่าพันธะที่เกิดจาก Activated oxygen บนเมมเบรนกับอะตอมไฮโดรเจนของน้ำ

2.2.2 โครงสร้างเมมเบรนสังเคราะห์

เมมเบรนสังเคราะห์สามารถแบ่งตามโครงสร้างได้ดังนี้

1. เมมเบรนรูพรุน
2. เมมเบรนเนื้อแน่น
3. เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน หรือ เมมเบรนแบบมีประจุ
4. เมมเบรนเหลว เป็นเมมเบรนที่ทำหน้าที่คัดเลือกสาร หรือองค์ประกอบ

ลักษณะโครงสร้างของเมมเบรนยังแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะตามที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 2.1.1 คือ โครงสร้างแบบสมมาตร (symmetric structure) และโครงสร้างไม่สมมาตร (asymmetric structure) โดยที่เมมเบรนที่มีโครงสร้างที่ไม่สมมาตรอาจเตรียมจากพอลิเมอร์ชนิดเดียว ที่ทำให้ผิวด้านสัมผัสกับสารป้อนมีขนาดรูพรุนขนาดเล็กกว่าด้านสัมผัสกับด้านเพอร์มิเอต หรือได้จากการเตรียมชั้นเนื้อแน่นจากพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งซ้อนอยู่บนโครงสร้างแบบมีรูพรุนของพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง โครงสร้างแบบไม่สมมาตรที่ได้จากพอลิเมอร์ต่างชนิดกัน เรียกว่า “เมมเบรนไม่สมมาตรเชิงประกอบ (composite asymmetric membrane)” หรือเรียกสั้นๆว่า เมมเบรนเชิงประกอบ (composite membrane)

2.2.3 โครงสร้างต่อสมบัติของพอลิเมอร์

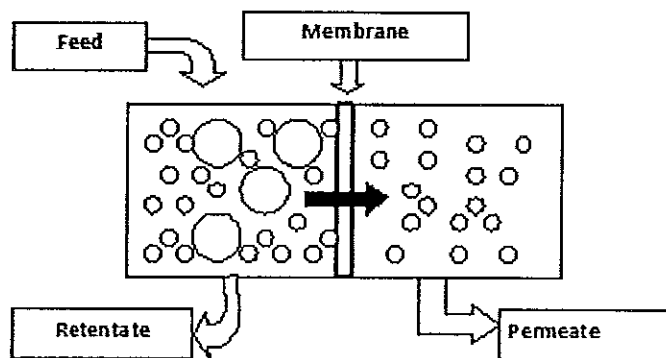
พอลิเมอร์สังเคราะห์ที่นำมาทำเป็นเมมเบรนแบ่งเป็น 3 ประเภท คือ

1. เทอร์โมพลาสติก (thermoplastics) ทั้งโครงสร้างแบบเส้นตรงหรือโครงสร้างแบบกิ่ง
2. พอลิเมอร์คล้ายยาง (rubbery polymer)
3. เทอร์โมเซตติ้ง (thermosetting) ทั้งแบบโครงสร้างเป็นแบบเส้นตรง หรือโครงสร้างแบบกิ่ง

ลักษณะทางโครงสร้างของพอลิเมอร์ได้แก่ น้ำหนักโมเลกุล ความโค้งงอได้ของสายโซ่อันตรกิริยาของสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งองค์ประกอบของโมเลกุลจะมีผลต่อสมบัติเมมเบรนที่เตรียมได้ เช่นความเสถียรทางเคมี และทางความร้อน ความแข็งแรงเชิงกล ค่าการซึมผ่าน หรือการคัดเลือกของเมมเบรน และค่าการนำไฟฟ้าของเมมเบรน ดังนั้นจึงมีความสำคัญต้องเลือกพอลิเมอร์ที่ใช้ในการทำเมมเบรนให้เหมาะสมกับการประยุกต์ในการใช้งานนั้น

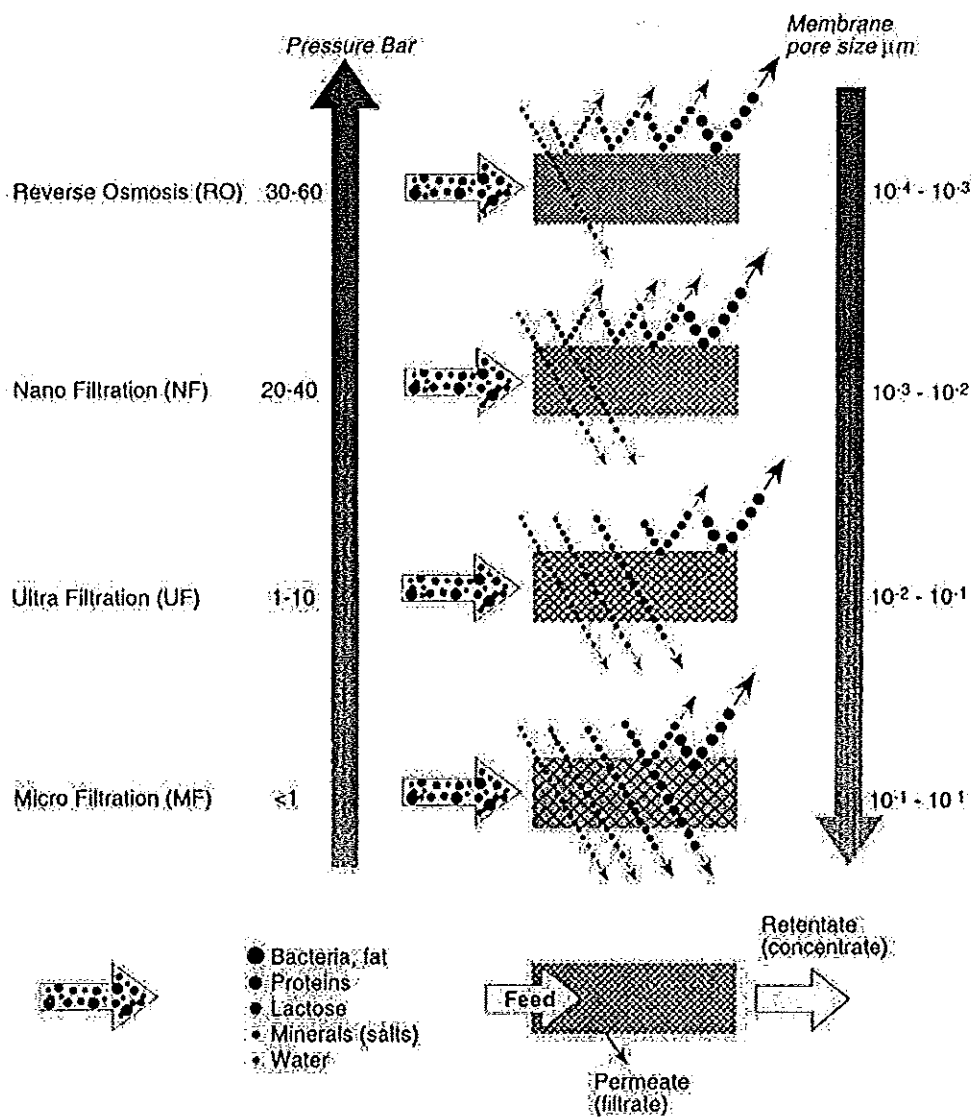
2.3 ระบบการกรองของเมมเบรน (Mode of filtration) (รัตนา จิระรัตนานนท์, 2543)

การแยกโดยใช้เมมเบรนเป็นกระบวนการที่แยกสารที่ทำให้สารมีความบริสุทธิ์หรือทำให้สารเข้มข้นขึ้นโดยใช้เมมเบรนซึ่งมีคุณสมบัติในการเลือกผ่านกระบวนการแยกสารด้วยเมมเบรนเกิดขึ้นโดยอาศัยแรงขับ (driving force) ซึ่งแรงขับที่ใช้อาจเป็นความแตกต่างของความดัน ความเข้มข้น หรือแรงเคลื่อนไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.3 เป็นต้น



รูปที่ 2.3 หลักการแยกด้วยเทคโนโลยีเมมเบรน (ชั้นทอง สุนทรภา, 2547)

หลักการของกระบวนการเมมเบรนที่ใช้ความดันเป็นแรงดันขับ คือ สารละลายที่ประกอบด้วยสารโมเลกุลเล็กจะผ่านเมมเบรนโดยอาศัยแรงดันขับเคลื่อนสารเนื่องจากผลต่างของความดันระหว่างเมมเบรน (transmembrane pressure, TMP) ส่วนตัวถูกละลายหรืออนุภาคขนาดใหญ่จะถูกกักไว้ที่ผิวหน้าเมมเบรนไม่สามารถผ่านเมมเบรนได้เรียกส่วนนี้ว่ารีเทนเตท (retentate) หรือสารละลายเข้มข้น (concentrate) ส่วนตัวทำละลาย และตัวถูกละลายบางส่วนที่ประกอบด้วยสารโมเลกุลขนาดเล็กที่ผ่านเมมเบรนไปได้ เรียกว่าเพอมีเอท (permeate) ส่วนที่นำไปใช้ประโยชน์อาจเป็นรีเทนเตท หรือเพอมีเอท หรือทั้งสองส่วนขึ้นอยู่กับความต้องการ (รูปนีย์ ฤทธิไพโรจน์, 2548) นอกจากความดันแล้วปัจจัยอื่นที่เกี่ยวข้อง เช่น ความเข้มข้นของสารละลาย ความเร็วของการไหล และอุณหภูมิ ซึ่งจะมีผลต่อฟลักซ์ของเพอมีเอท (รัตนา จิระรัตนานนท์, 2543) ซึ่งในรูปที่ 2.4 แสดงลักษณะเฉพาะของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรนโดยใช้แรงดันเป็นแรงขับ



รูปที่ 2.4 ลักษณะเฉพาะของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรนโดยใช้ความดันเป็นแรงขับ
(Dairy Processing Handbook)

กระบวนการแยกด้วยเมมเบรนมีข้อได้เปรียบกว่ากระบวนการแยกโดยวิธีอื่นๆ คือ

1. เป็นการแยกตามขนาดโมเลกุล รูปร่าง และชนิดของประจุซึ่งสามารถทำการแยกที่อุณหภูมิห้องได้ จึงเหมาะต่อการแยกสารที่อาจเสื่อมสภาพเพราะความร้อน
2. กระบวนการแยกด้วยเมมเบรนส่วนใหญ่จะใช้พลังงานในการแยกที่ต่ำ เพราะสามารถแยกโดยไม่ต้องเปลี่ยนเฟส ตัวอย่างเช่น กระบวนการแยกเกลือออกจากน้ำ โดยทำให้เทคนิคออสโมซิสแบบผันกลับ หรือไดอิเล็กโตรไดอะไลซิส มีข้อได้เปรียบในแง่ที่ใช้พลังงานต่ำกว่าการกลั่นหรือวิธีการระเหย
3. ไม่ก่อให้เกิดของเหลือทิ้ง เพราะกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน สามารถที่จะแยกสารที่ต้องการได้ สามารถใช้ประโยชน์ได้ทั้งเพอมีเอท และรีเทนเทท ตัวอย่างเช่น การผลิตน้ำสะอาดจากน้ำทะเล ได้เพอมีเอท คือ น้ำจืด ส่วนสารละลายเกลือเข้มข้นสามารถที่นำไประเหยเพื่อทำการตกผลึกเกลือออกมา หรือการบำบัดน้ำทิ้งบางชนิดที่สามารถได้น้ำสะอาดกลับคืนมา
4. สามารถที่จะขยายขนาดจากระดับต้นแบบให้เป็นระดับอุตสาหกรรมได้ไม่ยาก เนื่องจากชุดเมมเบรนมีลักษณะเป็นชุด (Module)
5. สามารถดำเนินการแบบกะ (Batch) หรือแบบต่อเนื่อง (Continuous) ตลอดจนสามารถติดตั้งระบบควบคุมการทำงานแบบอัตโนมัติได้ไม่ยาก
6. มีขนาดกระทัดรัดไม่เปลืองพื้นที่ เพราะชุดอุปกรณ์เมมเบรนมีการออกแบบให้มีพื้นที่ในการกรองต่อหน่วยปริมาตรที่สูง

ด้วยเหตุผลดังกล่าวนี้ ทำให้กระบวนการแยกด้วยเมมเบรนสามารถที่นำไปใช้แทนกระบวนการแยกแบบเดิมที่ใช้อยู่ อาจจะใช้ในลักษณะทดแทนบางขั้นตอนหรือทั้งกระบวนการ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับกระบวนการนั้นๆ (ชั้นทอง สุทธธรรมา. 2547)

กระบวนการเมมเบรนสามารถแบ่งกระบวนการกรองตามรูปแบบการเดินระบบกรอง และทิศทางการไหลของสารป้อนเป็น 2 รูปแบบคือ

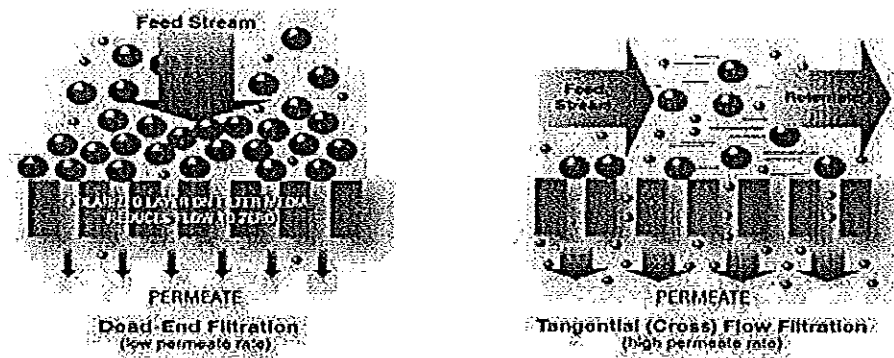
2.3.1 การกรองแบบปิดตายหรือการกรองแบบตายตัว (Dead-end filtration)

การกรองแบบปิดตายเป็นการป้อนสารละลายในทิศทางที่ตั้งฉากกับเมมเบรนดังรูปที่ 2.5 ซึ่งทำให้เกิดการสะสมของอนุภาคบนผิวเมมเบรนที่เรียกว่า “เค้ก (cake)” ซึ่งการสะสมของเค้กทำให้ความต้านทานการไหลเพิ่มขึ้น หรือทำให้ฟลักซ์ลดลงอย่างรวดเร็ว จนทำให้ต้องหยุดการกรองเพื่อกำจัดชั้นเค้กที่เกิดขึ้น ดังนั้นการกรองแบบ dead - end จึงมีการแนะนำไว้ว่าควรใช้เมื่อสารละลายประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็ก มีความเข้มข้นต่ำ และดำเนินการกรองแบบกะ

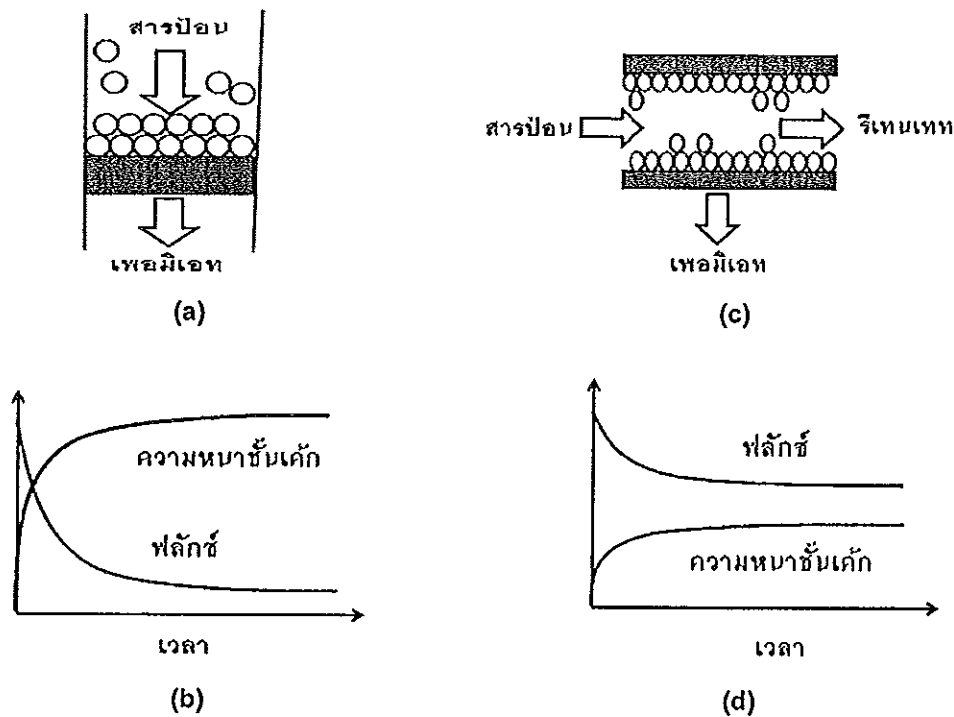
2.3.2 การกรองแบบไหลขวาง (Cross-flow filtration)

การกรองแบบไหลขวางเป็นการป้อนสารละลายขนานกับเมมเบรนหรือตั้งฉากกับทิศทางการไหลของเฟอมีเอท ซึ่งเรียกว่า cross-flow หรือ tangential flow รูปที่ 2.5 ซึ่งเป็นแบบที่ใช้กันอยู่ทั่วไปในกระบวนการออสโมซิสผันกลับ นาโนฟิลเตรชัน อัลตราฟิลเตรชัน และไมโครฟิลเตรชัน โดยการป้อนสารละลายแบบไหลขวางมีผลของแรงเฉือน ทำให้สารละลายกวาดอนุภาคออกจากผิวหน้าเมมเบรน ดังนั้นการกรองในรูปแบบไหลขวางซึ่งช่วยให้ลดการเกิด concentration polarization (CP) บริเวณผิวหน้าเมมเบรน ดังนั้นจึงมีการสะสมของเค้กเพียงบางๆเท่านั้น จึงพบว่าการลดลงของฟลักซ์ไม่มากเท่าที่พบในรูปแบบการกรองแบบ dead-end (ตามรูปที่ 2.5) จึงเหมาะสมสำหรับสารละลายที่มีความเข้มข้นสูง ดังนั้นการประยุกต์ใช้ในปัจจุบัน จึงได้รับความนิยม และพบมากในไมโครฟิลเตรชันแบบไหลขวางเป็นส่วนใหญ่

สภาวะการเดินระบบในรูปแบบการกรองแบบไหลขวางมีการประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลายเช่น ประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมประเภทอาหาร เครื่องดื่ม การผลิตน้ำดื่ม และการบำบัดน้ำเสีย ซึ่งส่วนใหญ่แล้วนิยมประยุกต์ใช้งานในการผลิตน้ำผลไม้พร้อมดื่ม โดยค่าความเร็วไหลขวาง (cross-flow velocity) ในการเดินระบบมีค่าประมาณ 1-5 m/s



รูปที่ 2.5 รูปแบบการเดินระบบกรองแบบปิดตาย และแบบไหลขวาง
(รัตนา จิระรัตนานนท์, 2543)



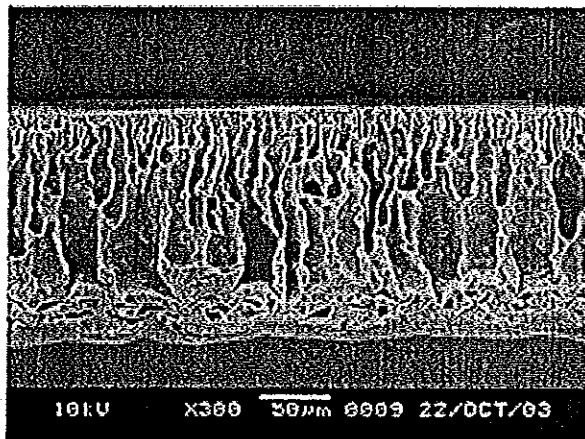
รูปที่ 2.6 การอุดตันที่มีผลต่อค่าฟลักซ์ (a) การกรองแบบปิดตาย (b) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าฟลักซ์ และการอุดตันของการกรองแบบปิดตาย (c) การกรองแบบไหลขวาง (d) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการกรองแบบไหลขวาง (รัตนา จิระรัตนานนท์, 2543)

2.4 เทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน (Phase inversion techniques) (ขันทอง สุนทรภา, 2547)

การเตรียมเมมเบรนสามารถเตรียมได้หลายวิธี ได้แก่ เทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน (Phase-inversion techniques) การแทรก-เอซิงของฟิล์มพอลิเมอร์ (track-etching) การยืดฟิล์มพอลิเมอร์ (stretching) หรือการเผาแบบซินเทอริง (sintering) แต่ในห้องปฏิบัติการมักทำการเตรียมจากเทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน ซึ่งทำได้ง่ายโดยการละลายพอลิเมอร์ด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วทำการเทสารละลายพอลิเมอร์ลงบนแผ่นกระจก และปาดด้วยใบมีด (hand-casting knife) ให้สม่ำเสมอเมื่อทำให้แห้งจะได้แผ่นเมมเบรนเนื้อแน่นที่มีความหนาตามปริมาตรสารละลายพอลิเมอร์ที่ใช้ แต่เมมเบรนเนื้อแน่นจะให้ค่าฟลักซ์ที่ต่ำลงเมื่อมีความหนาที่มากขึ้น และด้วยข้อจำกัดด้านความแข็งแรงของเมมเบรนจึงทำให้ไม่สามารถเตรียมเมมเบรนที่มีความบางได้ เมมเบรนที่มีรูพรุนทั้งแบบสมมาตร และไม่สมมาตรจึงมีประโยชน์ทางด้านเชิงพาณิชย์มากกว่า โดยเฉพาะกระบวนการที่ใช้แรงดันขับ ได้แก่ กระบวนการไมโครฟิลเตรชัน

(microfiltration) กระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน (ultrafiltration) กระบวนการนาโนฟิลเตรชัน (nanofiltration) และกระบวนการออสโมซิสผันกลับ (reverse osmosis)

ในที่นี้กล่าวถึงวิธีการเตรียมเมมเบรนโดยเทคนิคเฟสอินเวอร์ชันเท่านั้น เทคนิคเฟสอินเวอร์ชันเป็นกระบวนการทำให้ระบบสารที่อยู่ในเฟสเดียวกัน เช่น สารละลายพอลิเมอร์ (homogeneous polymer solution) ซึ่งระบบจะเกิดการแยกเฟสเป็นสองเฟส โดยจะประกอบด้วยเฟสที่มีปริมาณพอลิเมอร์มาก และเฟสที่มีปริมาณของพอลิเมอร์น้อย จากนั้นเฟสที่มีปริมาณของพอลิเมอร์มากจะเกิดการแข็งตัวจะกลายเป็นส่วนเนื้อ และเฟสที่มีปริมาณพอลิเมอร์น้อยจะกลายเป็นช่องว่าง ตัวอย่างเมมเบรนที่เตรียมโดยใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชันแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ภาพตัดขวางของเมมเบรนผสมของพอลิไวนิลิดีนฟูออไรด์ และพอลิซิลิโคนที่เตรียมด้วยเทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน (Immersion precipitation) ตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM (Wu, et al., 2006)

การเตรียมเมมเบรนด้วยเทคนิคเฟสอินเวอร์ชันมี 4 วิธี ได้แก่ เทอร์มอลอินดิวิจเฟสเซพเพอเรชัน (Thermally Induce Phase Separation, TIPS) อีเวปเปอเรชันอินดิวิจเฟสเซพเพอเรชัน (Evaporation Induce Phase Separation, EIPS) เวเปอเรชันอินดิวิจเฟสเซพเพอเรชัน (Vapor Induce Phase Separation, VIPS) และอิมเมชันเปอซิพิตชัน (Immersion precipitation, non-solvent Induce Phase Separation, NIPS) ความแตกต่างใน 4 วิธีข้างต้นอยู่ที่เทคนิคการทำให้เฟสของเหลวเกิดการแยกตัวออกจากกันซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้

- วิธี TIPS: เมื่อทำให้สารละลายพอลิเมอร์มีอุณหภูมิลดลง ความสามารถในการละลายของตัวทำละลายลดลงทำให้เกิดการแยกเฟสเกิดขึ้น จากนั้นแยกตัวทำละลายออกโดยวิธีการสกัด หรือการระเหย หรือการทำให้แห้งด้วยการทำให้แข็งตัว (Freeze drying)

- วิธีการ EIPS: สารละลายพอลิเมอร์เตรียมขึ้นจากของผสมของตัวทำละลาย 2 ชนิด โดยชนิดหนึ่งระเหยง่าย และอีกชนิดหนึ่งระเหยยาก ในระหว่างการระเหยตัวทำละลายความสามารถในการละลายพอลิเมอร์จะลดลง และเกิดการแยกเฟสขึ้น

- วิธี VIPS: การแยกเฟสของสารละลายพอลิเมอร์เกิดขึ้นจากการแพร่ซึมของไอสารที่ไม่ใช้ตัวทำละลายเข้าไปในสารละลายพอลิเมอร์ เมื่อทำให้แห้งโดยสมบูรณ์บริเวณที่เคยมีไอของสารที่ไม่ใช้ตัวทำละลายอยู่กลายเป็นช่องว่างในโครงสร้างเมมเบรน

- วิธี Immersion precipitation: เป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด และนำมาใช้เตรียมเมมเบรนฐานในงานวิจัยนี้ วิธีนี้ใช้หลักการความไม่มีเสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบสารสามชนิด (Ternary system) ได้แก่ พอลิเมอร์ ตัวทำละลาย และสารที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย

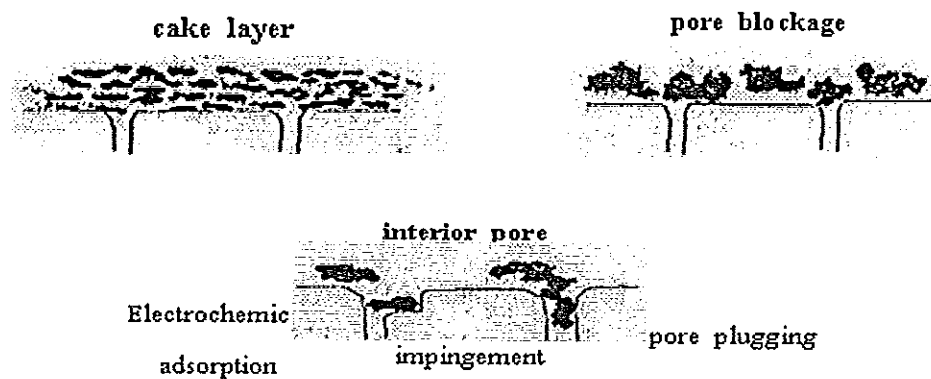
ในวิธี Immersion precipitation เมื่อทำการขึ้นรูปสารละลายพอลิเมอร์ เช่น การละลายพอลิเมอร์ด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วทำการเทสารละลายพอลิเมอร์ลงบนแผ่นกระจก และทำให้เป็นแผ่นฟิล์มบางด้วยใบมีด เมื่อทำการแช่ลงในสารที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย จะเกิดการแลกเปลี่ยนกันระหว่างตัวทำละลายกับสารที่ทำให้สารละลายพอลิเมอร์เกิดการจับตัวกลายเป็นแผ่นฟิล์ม (สารที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย) กลายเป็นระบบของเหลวสองเฟส โดยของเหลวหนึ่งมีความเข้มข้นของเนื้อพอลิเมอร์สูงซึ่งกลายเป็นเนื้อของเมมเบรนเมื่อทำให้แห้งโดยสมบูรณ์ ส่วนของเหลวอีกเฟสหนึ่งจะกลายเป็นช่องว่างในโครงสร้างเมมเบรน ความหนาของชั้นผิว และลักษณะสัณฐานวิทยาของชั้นรองรับรูพรุนในแบบเมมเบรนไม่สมมาตรขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายตัว เช่น ชนิดของพอลิเมอร์ ชนิดของตัวทำละลาย ชนิดของสารเติมแต่ง ส่วนประกอบสารละลายพอลิเมอร์ ชนิด และอุณหภูมิของสารที่ทำให้สารละลายพอลิเมอร์เกิดการจับตัวกลายเป็นแผ่นฟิล์ม สภาวะการระเหย และการทำให้แห้ง โดยเฉพาะอย่างยิ่งอัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนของตัวทำละลายกับสารที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย

2.5 การอุดตันของเมมเบรน (Fouling) (ชั้นทอง สุนทรภา, 2547)

โดยทั่วไปอนุภาคที่แขวนลอยในน้ำมักมีสมบัติที่ไม่ชอบน้ำมีแนวโน้มที่ชอบจับตัวกันเป็นอนุภาคคอลลอยด์ และชอบที่จะจับตัวติดกับผิวของเมมเบรน ส่งผลให้สมบัติความชอบน้ำของ เมมเบรนเสียไปหรือทำให้เกิดการอุดตันของเมมเบรน เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “การเกิดการอุดตันของเมมเบรน (fouling) ซึ่งการเกิดการอุดตันของเมมเบรนนั้น จะส่งผลให้สมรรถนะการเลือก (selectivity) และค่าฟลักซ์ (flux) ลดลง การเกิดการอุดตันของเมมเบรน หรือตกสะสมของสารบนเมมเบรนมี 3 ลักษณะ คือ เกิดชั้นเค้กบนผิวเมมเบรน (cake layer) เกิดการอุดตันที่รูของเมมเบรน (pore blocking) และเกิดการอุดตันภายในรูเมมเบรน (interior pore fouling) โดยเฉพาะการเกิดการอุดตันภายในรูของเมมเบรนจะทำให้ขนาดของรูเล็กลง กีดขวางการไหล

และล้างทำความสะอาดรูของเมมเบรนได้ยาก และหากชั้นอนุภาคที่เกาะอยู่บนผิวของเมมเบรนเกิดโครงสร้างเป็นโครงข่ายสามมิติพองตัวมาก เรียกการอุดตันนั้นว่า "ชั้นเจล (gel layer)" โดยทั่วไปแล้วรูปแบบการกรองของเมมเบรนสามารถแบ่งได้ 2 ระบบซึ่งแต่ละระบบมีการเกิดการอุดตันเกิดขึ้นซึ่งจะส่งผลต่อค่าฟลักซ์

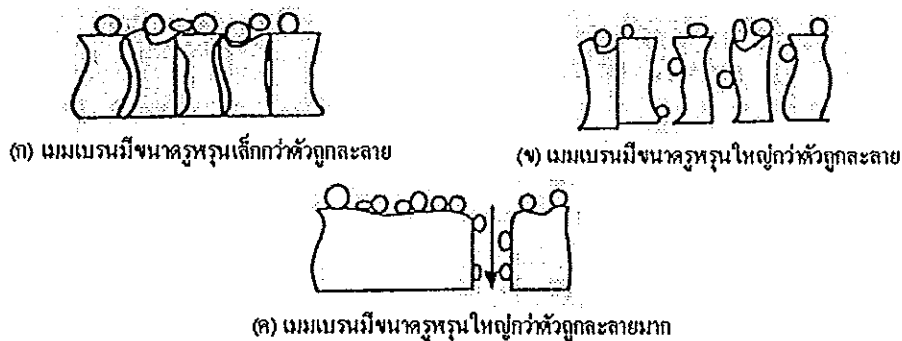
การเกิดฟาวลิงของเมมเบรน หมายถึงการสะสมหรือการอุดตันของตัวถูกละลายทั้งบนผิวหน้าเมมเบรน และภายในรูพรุน ซึ่งทำให้ค่าฟลักซ์ลดลง และการกักกันโมเลกุลเปลี่ยนแปลงโดยฟาวลิงเกิดขึ้นด้วยกลไกที่ซับซ้อน และขึ้นอยู่กับคุณลักษณะของเมมเบรน และสารละลาย และหากระดับฟาวลิงรุนแรงก็ทำให้สิ่งสะสม และอุดตันจะไม่สามารถล้างออกด้วยน้ำได้ และจำเป็นต้องล้างทำความสะอาดด้วยสารเคมีที่เหมาะสม (รัตนา จิระรัตนานนท์, 2543) โดยสรุปลักษณะหลัก ๆ ของฟาวลิงที่เกิดขึ้นแบบใดแบบหนึ่งหรือหลายแบบร่วมกัน คือ เกิดจากการสะสมของอนุภาค หรือโมเลกุลที่ผิวหน้าเมมเบรน (cake layer) การสะสมของอนุภาค หรือโมเลกุลที่บริเวณช่องเปิดของรูกรอง (pore blockage) และการบล็อกรูของอนุภาคกลุ่ลเมภายในรูพรุน และการอุดตันภายในรูกรอง (interior pore fouling) รูปที่ 2.8 โดยที่ cake layer และ pore blockage เป็นฟาวลิงแบบที่นสภาพได้ (reversible fouling) ด้วยการทำให้เกิดการปั่นป่วนบริเวณผิวหน้าเมมเบรนโดยอาศัยเทคนิคทางไฮโดรไดนามิกส์ ส่วนการอุดตันภายใน รูกรองนั้นเป็นฟาวลิงแบบที่นสภาพไม่ได้ (irreversible fouling) จำเป็นต้องใช้สารเคมีในการฟื้นฟูสภาพ



รูปที่ 2.8 ลักษณะการเกิดฟาวลิง (ชั้นทอง สุนทรภา ,2547)

ฟาวลิงนอกจากจะทำให้ฟลักซ์ลดลงแล้วยังทำให้คุณสมบัติการกักกันสารเปลี่ยนแปลงด้วย รูปที่ 2.9 ซึ่งแสดงลักษณะการเกิดฟาวลิงของเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดต่างๆเทียบกับขนาดของตัวถูกละลาย สำหรับเมมเบรนที่มีรูพรุนแบบแน่นอน และมีขนาดรูพรุนเล็กกว่าตัวถูกละลาย (รูปที่ 2.9 (ก)) การเกิดฟาวลิงจะเกิดบนผิวเมมเบรนเท่านั้น ทั้งขนาดรูพรุน และคุณสมบัติการกักกันสารของเมมเบรนจึงไม่เปลี่ยนแปลง การกักกันตัวถูกละลายจะถูกควบคุมโดยเมมเบรน

เหมือนเดิม แต่อย่างไรก็ตาม ความต้านทานการไหลของตัวทำละลายจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากการปิดรูพรุนของตัวถูกละลายจึงส่งผลให้ฟลักซ์ลดลง ในกรณีที่เมมเบรนมีขนาดรูพรุนใหญ่กว่าตัวถูกละลายเล็กน้อย (รูปที่ 2.9 (ข)) ฟาวลิงจะเกิดขึ้นมากทั้งภายในรูพรุน และบนผิวเมมเบรน โดยจะเกิดบนเมมเบรนเป็นส่วนใหญ่ ทำให้การกักกันตัวถูกละลายเปลี่ยนแปลงไปคือ จะถูกควบคุมโดยโครงสร้างของฟาวลิงเป็นหลัก ส่วนเมมเบรนที่มีรูพรุนห่าง และมีขนาดใหญ่กว่าตัวถูกละลายมากนั้น (รูปที่ 2.9 (ค)) ฟาวลิงจะเกิดขึ้นมากทั้งภายในรูพรุน และบนผิวเมมเบรน ส่งผลให้คุณสมบัติการกักกันสารเปลี่ยนแปลงไปมากกว่าแบบอื่น



รูปที่ 2.9 ลักษณะการเกิดฟาวลิงของเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดต่างๆ เทียบกับขนาดตัวถูกละลาย (รัตนา จิระรัตนานนท์, 2543)

2.5.1 วิธีการป้องกันการเกิดปรากฏการณ์ฟาวลิง

วิธีการป้องกันการปรากฏการณ์ฟาวลิงดังที่กล่าวมาแล้วเป็นสิ่งที่สามารถควบคุมและลดระดับการเกิดฟาวลิงได้ด้วยหลายเทคนิคร่วมกัน ประกอบกับภายใต้การพัฒนาแบบ การเดินระบบ สภาวะการเดินระบบ ซึ่งมีรายงานว่า การเดินระบบที่ค่าฟลักซ์ต่ำ (Field, et al., 1995 and Howell, 1995) การเดินระบบที่ค่าความดันขั้วต่ำ การใช้เทคนิคทางไฮโดรไดนามิกส์ และการปรับสภาพสารป้อนเข้าระบบ รวมถึงการเลือกใช้วัสดุเมมเบรน และระดับขีดความสามารถในการแยกที่เหมาะสมกับลักษณะสารป้อนเป็นแนวทางพิจารณาหลักของการป้องกันฟาวลิงแบบฉับพลัน นอกจากนี้การลดระดับการเกิดฟาวลิงจะช่วยยืดอายุการใช้งานของเมมเบรน และยังช่วยลดค่าใช้จ่ายในการเดินระบบ (Tansel, et al., 1995) ซึ่งการใช้หลายๆ เทคนิคดังกล่าวนี้ร่วมกันเป็นสิ่งที่ทำให้ระบบมีความคุ้มค่าสูง สามารถเดินระบบได้อย่างต่อเนื่อง ปัจจุบันนี้ราคาคัดต้นทุนของเมมเบรนในตลาดโลกมีราคาถูกลง คุณภาพของเมมเบรนที่พัฒนา และผลิตขามีคุณภาพดีขึ้น และอายุของเมมเบรนสำหรับการใช้งานยาวนานขึ้น และมีแนวโน้มการเกิดฟาวลิงในระดับต่ำลง (Howell, et al., 1993; Howell, 2004 and Wakeman and Williams, 2002)

การควบคุมการเกิดปรากฏการณ์ฟาวลิงเนื่องจากคอนเซนเตรชันโพลาไรเซชันในไมโครฟิลเตรชัน สามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน (ปาริชาติ ตียปรีชญา, 2544) เช่น

- ใช้อัตราการไหลต่ำ เพราะการใช้อัตราการไหลต่ำจะทำให้ตัวถูกละลายสามารถผ่านเมมเบรนได้โดยไม่เกิดการอุดตันในเมมเบรน ในขณะที่การใช้อัตราการไหลที่สูง ทำให้อนุภาคขนาดเล็กติดค้างในรูเมมเบรนได้ และเป็นไปได้ว่าการใช้อัตราการไหลที่สูงจะทำให้อนุภาครวมตัวกันแน่นกว่าการใช้อัตราการไหลที่ต่ำ

- การล้างย้อน (backwashing) หากการสะสมของอนุภาคเกิดบริเวณผิวหน้าเมมเบรน การทำ backwashing เป็นระยะๆ จะสามารถขจัดอนุภาคที่อยู่บริเวณผิวหน้าเมมเบรนออกได้ ทั้งนี้การทำ backwashing สามารถทำได้กับเมมเบรนชนิดเซรามิก และ hollow fiber เท่านั้น จะได้ผลดีในเมมเบรนที่มีโครงสร้างที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (anisotropic) มากกว่าที่เป็นเนื้อเดียวกัน (isotropic) เพราะอนุภาคติดอยู่กับโครงสร้างของเมมเบรน จึงถูกกำจัดออกได้ยาก สิ่งสำคัญในการทำ backwashing คือ การกำจัดอนุภาคที่หลุดออกมาให้ออกจากระบบการกรอง หากไม่ได้กำจัดอนุภาคเหล่านั้นออกจากระบบ อนุภาคจะสามารถรวมตัวกับอนุภาคในสารละลายเริ่มต้น ซึ่งจะส่งผลให้ค่าฟลักซ์ลดลงอย่างรวดเร็ว

- ทำการเดินระบบกรองแบบไหลขวาง (cross-flow filtration) ซึ่งรูปแบบการกรองแบบนี้รีเทนแทนท์จะถูกหมุนเวียนกลับมายัง feed tank จึงทำให้เกิดการสะสมของอนุภาคบริเวณผิวหน้าเมมเบรนลดลง นอกจากนี้แล้วรูปแบบการเดินระบบกรองแบบนี้ยังช่วยยืดอายุการใช้งานของเมมเบรนให้นานขึ้น และเป็นการลดค่าใช้จ่ายในการทำงาน

- ใช้คลื่นเสียงความถี่สูงทำให้อนุภาคที่สะสมบริเวณผิวหน้าเมมเบรน การควบคุมการเกิดปรากฏการณ์ฟาวลิงในลักษณะขั้นแก้การสะสมภายใน รูกรอง และบล็อครูกรอง สามารถกระทำได้ 3 วิธีการด้วยกัน (อำไพ ชนะไชย, 2536) คือ

- การปรับสภาพผิวของเมมเบรน (membrane surface modification) เมมเบรนที่มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำจะเกิดฟาวลิงสูงกว่าเมมเบรนที่ชอบน้ำ การเลือกใช้เมมเบรนที่ชอบน้ำจึงช่วยลดปัญหาการเกิดฟาวลิงได้มาก แต่เนื่องจากเมมเบรนที่ชอบน้ำมักมีความต้านทานต่อสารเคมี และความร้อนต่ำ ทำให้มีขีดความสามารถในการใช้งานจำกัด บางครั้งจึงจำเป็นต้องเลือกใช้เมมเบรนที่ไม่ชอบน้ำ อย่างไรก็ตามเมมเบรนที่ไม่ชอบน้ำก็สามารถปรับสภาพผิวให้ชอบน้ำได้ โดยการให้เมมเบรนสัมผัสกับสารที่มีคุณสมบัติชอบน้ำ สารที่ชอบน้ำก็จะดูดซับบนผิว และภายในรูพรุนของเมมเบรนทำให้เมมเบรนมีพื้นที่ผิวชอบน้ำได้

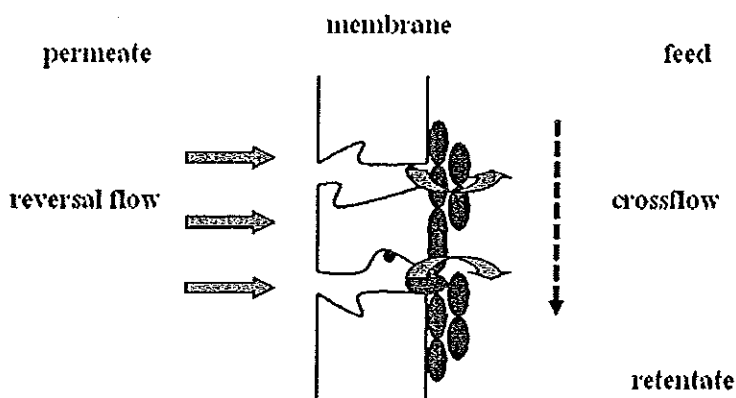
- การเตรียม และการปรับสภาพสารละลายป้อน (feed conditioning / treatment) เป็นการกำจัดหรือลดปริมาณตัวถูกละลายบางชนิดที่ก่อให้เกิดฟาวลิง หรือปรับสภาพสารละลายให้มีสภาวะที่จะเกิดฟาวลิงน้อยที่สุดก่อนที่จะผ่านกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน ซึ่งอาจทำได้หลายวิธี เช่น การแยกเหวี่ยง การเติมสารเคมี การใช้ความร้อน และการ

กวนเร็วเพื่อสร้างตะกอน ซึ่งจะเป็นการลดอัตราการเกิดฟาวลิง และเป็นการช่วยเพิ่มระยะเวลาในการเกิดฟาวลิง (Tansel, et al., 1995) เป็นต้น

- การใช้สภาวะการทำงานที่เหมาะสม (appropriate operating conditions) ซึ่งหากมีการเดินระบบการทำงานที่เหมาะสมก็จะสามารถช่วยลดการเกิดฟาวลิงได้โดยปัจจัยที่เหมาะสมที่สุดในการลดการเกิดฟาวลิง คือ การเดินระบบที่ค่าแรงดันขั้วต่ำ และที่ค่าความเร็วไหลขวางสูง (Bruijn, et al., 2002)

นอกจากนี้อีกเทคนิคหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการลดการเกิดปรากฏการณ์ฟาวลิง คือ การล้างย้อนด้วยการอัดแรงดัน (backpulsing) (Sondhi, et al., 2001) ซึ่งความแตกต่างระหว่าง backpulsing กับ backwashing คือ ความเร็ว และแรงผลักดันที่ใช้ในการทำให้อนุภาคหลุดออกจากผิวเมมเบรน โดยที่ backpulsing นั้นการไหลย้อนกลับ (reversal flow) จะเกิดขึ้นทุกๆรอบการทำที่ 2-3 นาที ด้วยแรงดันสูง (สูงถึง 10 bar) โดยใช้เวลาในช่วงสั้นๆ (โดยทั่วไป < 1 วินาที) ส่วนการล้างย้อนด้วยการอัดแรงดันนั้นการไหลย้อนกลับจะเกิดขึ้นเป็นช่วงๆ โดยเกิดทุกๆช่วง 30 นาทีถึงหลายชั่วโมง และมีเวลาในการทำ backpulsing รอบละ 5-30 วินาที

ในระหว่างการกรองนั้นจะเกิดการสะสมของอนุภาคบนผิวเมมเบรนซึ่งส่งผลก่อให้เกิดชั้นเค้กหรือเจล และในเวลาเดียวกันอนุภาคบางส่วนอาจเกิดการดูดซับหรือเกิดการบดอัดบริเวณช่องเปิดรูพรุน ซึ่งการทำการล้างย้อนด้วยการอัดแรงดันนั้นจะช่วยทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นชั้นเค้กหลุดออกจากเมมเบรนดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 การทำความสะอาดเมมเบรนระหว่าง backpulsing (Sondhi, et al., 2001)

2.5.2 วิธีการฟื้นฟูสภาพเมื่อเกิดปรากฏการณ์ฟาวลิง

วิธีการฟื้นฟูสภาพแม้ว่าจะมีการควบคุม และลดระดับการเกิดฟาวลิงแล้ว ถึงกระนั้นก็ยังพบว่ามีการเกิดฟาวลิง ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องทำความสะอาด เมมเบรนด้วยวิธีที่เหมาะสมเป็นระยะๆ เพื่อให้เมมเบรนมีสภาพใกล้เคียงเมมเบรนใหม่มากที่สุด และเพื่อยืดอายุการใช้งาน ฟาวลิงเกิดจากองค์ประกอบในสารละลายที่ไปสะสมอยู่บริเวณผิวหน้าเมมเบรน และในรูพรุน และอาจเกิดจากจุลินทรีย์ที่ปะปนอยู่ในสารละลาย การเกิดฟาวลิงมีความไม่ผันกลับสูง จึงไม่สามารถกำจัดฟาวลิงด้วยการล้างน้ำธรรมดา การเลือกวิธีการล้าง และทำความสะอาด เมมเบรนต้องพิจารณาถึงชนิดของสารอุดตัน วัสดุที่ผลิตเป็นเมมเบรน และรูปแบบของโมดูล ตลอดจนค่าใช้จ่าย ความยากง่าย และระยะเวลาในการล้างประกอบด้วย

วิธีทำความสะอาดแบ่งออกเป็น 2 วิธีหลัก ได้แก่วิธี ทางกายภาพ และวิธีทางเคมี

- วิธีทางกายภาพ (physical methods) หมายถึงการทำความสะอาดที่ใช้การเปลี่ยนแปลงสภาวะการเดินระบบเป็นหลัก เช่น การเพิ่มอัตราการไหล ซึ่งจะช่วยเพิ่มแรงเฉือนที่ผิวหน้าเมมเบรน แต่ก็ลดการสะสมหรืออุดตันได้ระดับหนึ่งเท่านั้น อีกวิธีที่กล่าวถึงกันอยู่เสมอคือ การขูดชั้นที่สะสมออกจากผิวหน้าเมมเบรนด้วยฟองน้ำที่มีลักษณะเป็นลูกกลมๆ (sponge balls) ใช้กับเมมเบรนแบบท่อ โดยการใส่ก้อนฟองน้ำที่มีขนาดใกล้เคียงกับเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อเข้าไปในน้ำหรือสารละลายที่ปล่อยให้ไหลผ่านเมมเบรนเพื่อให้ก้อนฟองน้ำขูดชั้นแค้กที่สะสมออก วิธีทางกายภาพที่ใช้กันแพร่หลาย คือ การล้างกลับทาง (backwashing) ทำได้โดยการป้อนสารละลายภายใต้ความดันเข้าทางด้านเพอมีเอท ซึ่งจะทำให้สารละลายดันสารอุดตันหลุดออกจากเมมเบรน แรงดันในการล้างกลับทางควรมีค่ามากกว่าสองเท่าของแรงดันที่ใช้ในการเดินระบบเพื่อรักษาให้ฟลักซ์มีค่าสูง และคงที่ (Nakatsuka, et al., 1996) การล้างกลับทางอาจทำระหว่างการกรองหรืออาจทำเมื่อเสร็จสิ้นการกรองคือล้างกลับทางด้วยน้ำหรือสารทำความสะอาด

วิธีทางกายภาพใช้ได้ผลดีในกรณีที่มีการสะสมที่ผิวหน้าเมมเบรนมากกว่าการอุดตันภายในรูพรุน หลังจากการล้างกลับฟลักซ์อาจมีค่าเพิ่มขึ้นอยู่ในระดับที่น่าพอใจขึ้นอยู่กับชนิดของสารอุดตัน แต่ในระยะยาวแล้วก็อาจพบว่าฟลักซ์ยังคงลดลงอยู่ ดังนั้นการล้างด้วยวิธีทางเคมีจึงมีความจำเป็น และเป็นที่ยอมรับเนื่องจากเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพดีกว่า

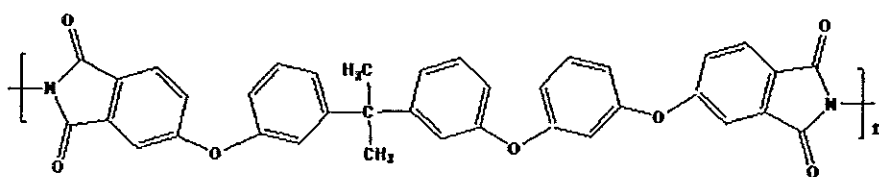
- วิธีทางเคมี (chemical methods) การทำความสะอาดเมมเบรนด้วยวิธีเคมี สารเคมีอาจช่วยให้มีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ โดยสารเคมีอาจทำให้สารอุดตันพองตัว หดตัว ละลายเกิดการหลุดออก หรือสารเคมีที่ใช้อาจทำปฏิกิริยากับสารอุดตัน เช่น ทำให้เกิดไฮโดรไลซิส การย่อยสลายพันธะเปปไทด์ของโปรตีน และการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (รัตนจิระรัตนานนท์, 2543) เป็นต้น

สารเคมีที่ใช้ควรมีคุณสมบัติดังนี้

- สามารถละลายสารอุดต้นหรือทำให้สารอุดต้นเกาะตัวกันน้อยลงด้วยกลไกทางกายภาพหรือทางเคมี
- รักษาสภาพการกระจายตัวของสารอุดต้นไม่ให้กลับไปสะสมอีก
- ไม่เป็นสารที่ก่อให้เกิดการอุดต้นเสียเอง
- ไม่ทำให้เมมเบรนเสื่อมสภาพ

2.6 โครงสร้างและลักษณะของพอลิอีเทอร์อีไมด์

พอลิอีเทอร์อีไมด์จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีสมบัติเด่นด้านทนทานต่อความร้อน ทนทานต่อสารเคมี และเป็นพลาสติกที่มีความแข็งแรงสูงดังนั้นจึงมีการใช้งานที่แพร่หลายในด้านวิศวกรรม ในด้านเทคโนโลยีเมมเบรนมีการประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ชนิดนี้ในการเตรียมเมมเบรนสำหรับแยกก๊าซ เมมเบรนสำหรับกระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน (แยกน้ำกับน้ำมัน, แยกสารประกอบพวกโปรตีน, การทำน้ำให้บริสุทธิ์) ไมโครฟิลเตรชัน (การบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม, แยกโปรตีนขนาดใหญ่ ไวรัส แบคทีเรีย และในการแยกของแข็งที่แขวนลอยอยู่ในน้ำ (รัตน จิระรัตนานนท์, 2543) เป็นต้น โดยโครงสร้างทางเคมี (แสดงในรูปที่ 2.11) และสมบัติทางกายภาพสามารถสรุปได้ในตารางที่ 2.1 ซึ่งโดยทั่วไปแล้วลักษณะทั่วไปของพอลิอีเทอร์อีไมด์จัดเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำ ดังนั้นเมื่อนำพอลิเมอร์ชนิดนี้มาเตรียมเป็นเมมเบรน เมมเบรนที่เตรียมได้จึงมีลักษณะที่ไม่ชอบน้ำเช่นกัน และการความที่เมมเบรนมีลักษณะที่ไม่ชอบน้ำจึงทำให้ผิวของเมมเบรนสามารถที่จะจับกับสารที่แขวนลอยอยู่ในสารละลายได้ เนื่องจากอนุภาคที่แขวนลอยนั้นมักมีลักษณะที่ไม่มีขั้วจึงสามารถที่จับกับผิวของเมมเบรนที่เตรียมจากพอลิอีเทอร์อีไมด์ได้ จึงก่อให้เกิดปัญหาการ อุดต้นขึ้นได้




รูปที่ 2.11 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอีเทอร์อีไมด์

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของพอลิเอทีเออร์อีไมด์

สมบัติ	ค่า
Glass transition temperature	216 °C
Density	0.950 - 1.68 g/cc
Water Absorption	0.000 - 0.540 %
Melt Flow	1.40 - 113 g/10 min
Tensile Strength, Ultimate	25.0 - 241 MPa
Tensile Strength, Yield	20.0 - 255 MPa
Elongation at Break	0.500 - 400 %
Elongation at Yield	0.700 - 15.0 %

2.7 พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly(vinyl alcohol), PVA)

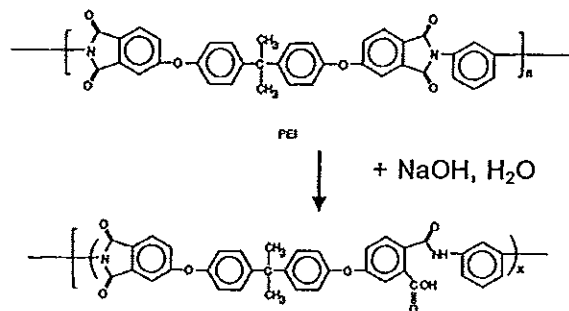
เนื่องจากภายในโครงสร้างของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ จะมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) อยู่ในสายโซ่จำนวนมาก จึงทำให้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีขั้ว สามารถที่จะละลายน้ำได้ ซึ่งโดยทั่วไปสมบัติของ PVA จะขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล สมบัติโดยทั่วไปสามารถที่จะสรุปได้ดังนี้

ชื่อทางเคมี	: พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly(vinyl alcohol), PVA)
สูตรโครงสร้าง	: 
สูตรโมเลกุล	: C ₂ H ₄ O
สถานะของพอลิเมอร์	: ของแข็ง สามารถละลายน้ำได้
ความหนืด	: ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล

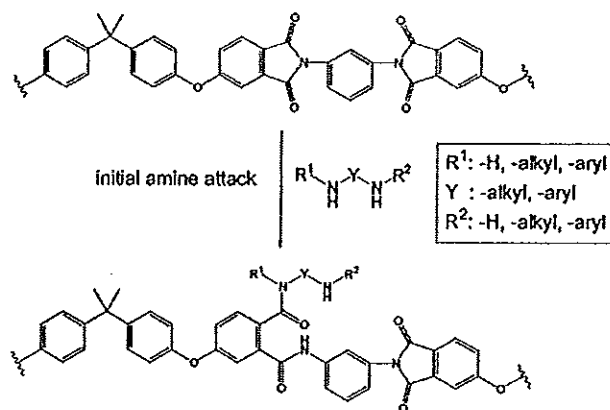
2.8 ปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องกับพอลิเอทีเออร์อีไมด์ (F.Santoso, et al., 2003)

เนื่องจากภายในโครงสร้างของพอลิเอทีเออร์อีไมด์ มีอีไมด์กรุป ซึ่งเป็นหมู่ที่มีลักษณะเป็นอิเล็กโตรฟิลิก (electrophilic) ซึ่งว่องไวต่อสารจำพวกนิวคลีโอฟิลิก (nucleophilic) เช่น แอมโมเนีย (NH₃) และไฮดรอกซิลกรุป (-OH) เป็นต้น ดังนั้นในการเกิดหมู่ฟังก์ชันบนโครงสร้างของพอลิเอทีเออร์อีไมด์เกิดโดยการที่สารจำพวกนิวคลีโอฟิลิกเข้าทำปฏิกิริยาตรงตำแหน่งของคาร์บอนในอีไมด์กรุป ซึ่งปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ การปรับสภาพผิวด้วยไฮเดียมคลอไรด์หรือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และปฏิกิริยาที่ 2 คือ การปรับสภาพผิวด้วย

สารประกอบพวกเอมีนหรือเรียกว่าปฏิกิริยาอะมิเนชัน ดังแสดงในรูปที่ 2.12 และ 2.13 ตามลำดับ



รูปที่ 2.12 การปรับผิวพอลิอีเทอร์อีไมด์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (In-Chul Kim, et al., 2004)

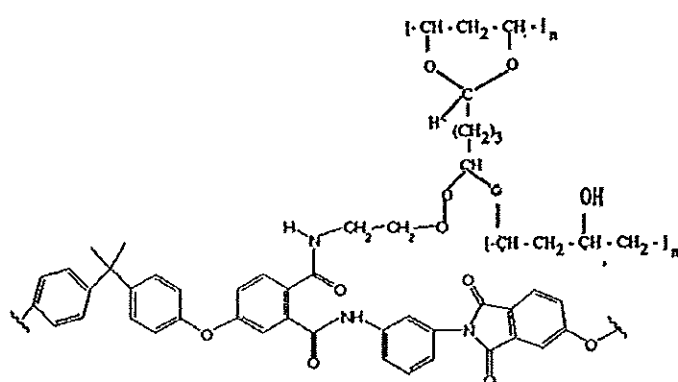


รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาอะมิเนชันของพอลิอีเทอร์อีไมด์ (F.Santoso, et al., 2003)

จากปฏิกิริยาของพอลิอีเทอร์อีไมด์ ทั้ง 2 ปฏิกิริยาพบว่าหมู่ฟังก์ชันใหม่เกิดขึ้นในโครงสร้าง ซึ่งในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส นั้น พบหมู่คาร์บอกซิลิก (-COOH) เกิดขึ้นในโครงสร้างของพอลิอีเทอร์อีไมด์ และในปฏิกิริยาอะมิเนชัน พบว่ามีหมู่เอมีน (-NH) เกิดขึ้นในโครงสร้างของพอลิอีเทอร์อีไมด์ หมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นนี้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันอื่น เช่น หมู่ไดไอโซไซยาเนต (-NCO) เป็นต้น

เมื่อทำการพิจารณาโครงสร้างของพอลิอีเทอร์อีไมด์ที่ได้ปรับปรุงโครงสร้างจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และปฏิกิริยาอะมิเนชัน พบว่ามีหมู่คาร์บอกซิลิก และหมู่เอมีน เกิดขึ้นภายในโครงสร้างของพอลิอีเทอร์อีไมด์ และเมื่อทำการพิจารณาโครงสร้างของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

(PVA) ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่จำนวนมากในโครงสร้างโมเลกุล เพราะฉะนั้นพอลิเอทีเธอร์อีไมด์ที่ได้ผ่านการปรับปรุงโครงสร้างแล้วสามารถที่จะเชื่อมขวางกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยพันธะโควาเลนต์โดยใช้สารละลายกลูตารอลดีไฮด์ (glutaraldehyde, GA) เป็นสารเชื่อมขวางระหว่างโครงสร้างของพอลิเอทีเธอร์อีไมด์ที่ทำการปรับปรุงโครงสร้างกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ โดยโครงสร้างที่คาดว่าจะเกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.14 โดยมีการใช้สารละลายกลูตารอลดีไฮด์ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของเมมเบรนที่ตัดแปรผิวกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์



รูปที่ 2.14 ปฏิกริยาที่คาดว่าจะเกิดการเชื่อมขวางของพอลิเอทีเธอร์อีไมด์ที่ทำการปรับสภาพผิวกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ โดยกลูตารอลดีไฮด์เป็นตัวเชื่อมขวาง

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.9.1 การตัดแปรผิวของเมมเบรน (Surface membrane modification) โดยการเตรียมเมมเบรนจากพอลิเมอร์ผสม

In-Chul Kim และคณะ (2004) ได้ทำการศึกษาผลของพอลิเอทีลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 200 (PEG 200) ที่มีต่อสมบัติเมมเบรนผสมที่เตรียมจาก PEI ผสมกับ PEG โดยมี NMP เป็นตัวทำละลาย จากการวิจัยพบว่าเมื่อปริมาณ PEG 200 ในพอลิเมอร์ผสมมีปริมาณมากขึ้นจะมีผลต่อค่าการกักกัน (Rejection) โดยสารละลายที่ใช้ในการทดสอบการกักกันคือ พอลิเอทีลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 600 (PEG 600) ซึ่งพบว่าเมื่อปริมาณของ PEG 200 ในเมมเบรนที่เตรียมได้มีปริมาณมากขึ้น ค่าการกักกัน (Rejection) จะมีค่ามากขึ้น และค่าฟลักซ์ของสารละลายที่ผ่านเมมเบรนจะมีค่าที่ลดลง ทั้งนี้เมื่อทำการตรวจสอบและเปรียบเทียบทางสัณฐานวิทยา (Morphology) ของเมมเบรนพบว่า ลักษณะของรูพรุนเมมเบรนที่เตรียมได้จะมีลักษณะที่แตกต่างกัน ในส่วนของเมมเบรนที่ทำการเตรียมจาก PEI พบว่าลักษณะของรูพรุนเมมเบรนมีลักษณะที่คล้ายกับนิ้วมือ (Finger-like pore) ในส่วนของพอลิเมอร์

ผสมที่มีการผสม PEG 200 พบว่าลักษณะของรูเมมเบรนจะเปลี่ยนแปลง โดยที่รูของเมมเบรนจะมีลักษณะคล้ายกับฟองน้ำ (Sponge-like pore)

Khayet (2004) ได้ทำการปรับปรุงสภาพผิวของเมมเบรนที่ทำการเตรียม PEI โดยการผสม PEI กับ โอลิโกเมอร์ฟลูออโรพอลิเมอร์ (Oligomeric fluoropolymer) โดยเรียกสารนี้ว่า สารปรับสภาพผิว (Surface modifying macromolecules, SMMs) ในการเตรียมเมมเบรนจะใช้เทคนิคที่เรียกว่า เฟสอินเวอร์ชัน โดยส่วนประกอบของสารละลายพอลิเมอร์จะประกอบด้วยของ SMMs 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ PEI 15 % โดยน้ำหนัก เมมเบรนที่ได้จะมีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ ซึ่งผลที่ได้แสดงให้เห็นถึงการปรับปรุงสภาพผิว เมื่อทำการตรวจสอบเมมเบรนที่ทำการเตรียมได้ด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy) พบว่ามีฟลูออรีนปรากฏอยู่มากใน เมมเบรนที่ทำการปรับปรุงสภาพผิวซึ่งฟลูออรีนที่ปรากฏนั้นมาจากโอลิโกเมอร์ฟลูออโรพอลิเมอร์ และเมื่อทำการวัดมุมสัมผัส (Contact angle) พบว่ามีค่ามากกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ทำการปรับปรุงสภาพผิว เนื่องจากฟลูออรีนในสาร SMMs ที่มีลักษณะไม่ชอบน้ำจึงทำให้ค่ามุมสัมผัสที่วัดได้มีค่าสูงกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ปรับสภาพผิว

Bowen และคณะ (2005) ได้ทำการเตรียม และศึกษาลักษณะเฉพาะของเมมเบรนผสมที่ทำการเตรียมจากการผสม PEI และซัลโฟนาเตดพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน (Sulfonated poly(ether ether ketone), SPEEK) โดยรายงานว่าเมมเบรนที่ทำการเตรียมจาก PEI และ SPEEK จะมีความชอบน้ำที่มากขึ้น ซึ่ง SPEEK จะทำให้เมมเบรนที่ทำการเตรียมได้มีความชอบน้ำเพิ่มมากขึ้น และฟลักซ์ของน้ำบริสุทธิ์มีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นการกักกันของโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และพอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 1500 (PEG 1500) เพิ่มขึ้น เมื่อทำการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา (Morphology) เมมเบรนที่ทำการเตรียมได้จะประกอบไปด้วย ชั้นด้านบน (Top layer) มีลักษณะที่คล้ายกับฟองน้ำ และบริเวณชั้นรองรับ (Support layer) มีลักษณะที่คล้ายกับนิ้วมือ

Li-Qiang Shen และคณะ (2006) ได้ทำการเตรียมเมมเบรนผสม และตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเมมเบรนผสมที่เตรียมจากซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีไมด์ (Sulfonated Poly(ether-imide), SPEI) กับ PEI ซึ่ง SPEI ถูกเตรียมได้จากปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน โดยการนำ PEI ทำปฏิกิริยากับกรดคลอโรซัลโฟนิก (Chlorosulfonic acid, CSA) ใน 1,2 ไดคลอโรอีเทน (1,2-dichloroethane) พบว่า เมื่อระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น อัตราส่วนของ CSA/PEI ในหน่วยซ้ำของ SPEI ก็จะมีมากขึ้น ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ SPEI ในพอลิเมอร์ผสมที่ทำการเตรียมจาก SPEI/PEI จะทำให้ขนาดของรูเมมเบรนเพิ่มขึ้น และเมมเบรนที่ทำการเตรียมได้มีความชอบน้ำมากขึ้นทั้งนี้เพราะซัลโฟเนตกรุป (Sulfonated group) ที่เกิดขึ้นบนสายโซ่หลักของ PEI

Yan-qiang Wang และคณะ (2006) ได้ทำการศึกษาความต้านทานการดูดซับโปรตีน และสมบัติการซึมผ่านของเมมเบรนที่ทำการเตรียมจาก พอลิอีเทอร์ซัลโฟน (PES) และ ซอยบีนฟอสฟาติลโคลีน (Soybean phosphatidylcholine, SPC) ที่มีลักษณะเป็นอัลตราฟิลเตรชันเมมเบรน โดยใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชันในการเตรียมเมมเบรน จากงานวิจัยพบว่าเมื่อเติม SPC มากขึ้น มุมสัมผัสลดลง เมมเบรนมีค่าการดูดซับโปรตีนลดน้อยลง ซึ่งบ่งบอกว่าเมมเบรนที่ทำการเตรียมจะมีสมบัติต้านทานการดูดซับโปรตีน แต่ค่าฟลักซ์ของเมมเบรน PES ที่ผสม SPC ที่ได้มีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่เตรียมจาก PES ที่ไม่มีการผสม SPC

Yong Fang Liang และคณะ (2007) ได้ทำการสังเคราะห์ และทำการศึกษาการสมบัติกายภาพของ เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตรอน (Acid-base proton exchange membranes) ที่เตรียมจากซัลโฟเนตพอลิเมอร์ และ PEI โดย เมมเบรนที่เตรียมได้จะประกอบไปด้วยสองส่วน คือส่วนที่เป็นกรด และส่วนที่เป็นเบส โดยซัลโฟเนตพอลิเมอร์มีลักษณะเป็นกรด ส่วน PEI มีลักษณะเป็นเบส ในการเตรียมเมมเบรนจะใช้ NMP เป็นตัวทำละลาย แล้วทำการเทสารละลายพอลิเมอร์ลงบนแผ่นกระจก และปาดด้วยใบมีด (Hand-casting knife) และอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง เพื่อให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีความเหนียวเพิ่มมากขึ้น และสมบัติทางกายภาพที่ดีขึ้น เมมเบรนที่เตรียมได้จะมีสมบัติต้านทานต่อการบวมตัวดีเยี่ยม เสถียรทางความร้อน มีความเสถียรทางความร้อน และมีค่าการแลกเปลี่ยนประจุ (Ion-exchange capacity, IEC) ที่สูง

Alayse และคณะ (2007) ได้ทำการเตรียมอัลตราฟิลเตรชันเมมเบรนโดยใช้พอลิอะไคริลอีนไคริลิกกราฟท์กับพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PAN-g-PEO) ที่มีลักษณะเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างคล้ายหวี (Comb copolymer) ผสม PAN เมมเบรนซึ่งเป็นเมมเบรนฐาน จากการศึกษาพบว่าเมื่อทำการเติม Comb copolymer มากขึ้น ค่า ฟลักซ์มีค่าเพิ่มขึ้น แต่ค่าการกักกันโปรตีนไม่แตกต่างกันมากนัก โดยพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุด คือ PAN-g-PEO ต้องมีโครงสร้างที่คล้ายหวีประมาณ 20% และต้องประกอบด้วย PEO 39% ซึ่งสภาวะนี้สามารถที่จะลดการเกิดการอุดตัน และทำความสะอาดของเมมเบรนได้ดี และง่ายที่สุด

ในงานวิจัยการดัดแปรผิวของเมมเบรน โดยการผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นจะพบว่าจะทำให้เมมเบรนที่มีการปรับปรุงสภาพผิวมีความชอบน้ำที่มากขึ้น ซึ่งสังเกตได้จากค่ามุมสัมผัส นอกจากนั้น จะมีค่าฟลักซ์ที่มากขึ้น และค่าเปอร์เซ็นต์การกักกันของเมมเบรนมีค่าที่เพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของเมมเบรนขึ้นอยู่กับ การเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ และปริมาณพอลิเมอร์ที่ผสมกัน นอกจากนั้นอาจมีพอลิเมอร์บางส่วนหลุดออกจากเนื้อเมมเบรนในระหว่างการแยกด้วย

2.9.2 การตัดแปรผิวของเมมเบรนโดยการทำให้เกิดหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีบนผิวเมมเบรน

NAW-WUN และคณะ(2000) ได้ทำการเตรียมเมมเบรนชนิดนาโนฟิลเตรชันจากพอลิอะไคลโรไนไต์ (PAN) ซึ่งใช้ NMP เป็นตัวทำละลาย โดยทำการเตรียมในอัตราส่วนระหว่าง PAN และ NMP คือ 10/90, 15/85 และ 20/80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ ในการปรับปรุงสภาพผิวของเมมเบรน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR พบคาร์บอกซิลกรุ๊ปอยู่บริเวณผิวของเมมเบรนที่ทำการปรับสภาพผิว ซึ่งการปรับสภาพผิวของเมมเบรนนี้จะส่งผลกระทบต่อสัณฐานวิทยาของเมมเบรน และลักษณะความชอบน้ำของเมมเบรนโดยเมมเบรนที่ทำการปรับสภาพผิวแล้วมีลักษณะความชอบน้ำมากขึ้น รวมทั้งบริเวณผิวของเมมเบรน จะมีการเปลี่ยนแปลงซึ่งจะมีลักษณะสีเหลืองเมื่อนำไปทดสอบฟลักซ์ และค่าการกักกันพบว่ามีความเพิ่มขึ้น

Lori E. และคณะ (2000) ได้ทำการศึกษากลไกการไฮโดรไลซิสผิวของ PEI จากสารแอลคาไลด์ โดยในการไฮโดรไลซิสมีการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ และกรดอะซิติก ซึ่งเมมเบรนที่ทำการเตรียมจากพอลิอิมิดจะทำการเคลือบด้วยพอลิเอมิคเอซิก (Poly(amic-acid)) ซึ่งจากการทดลองพบว่า เมื่อทำการจุ่มเมมเบรนที่เตรียมได้ลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.02 โมลาร์ เป็นเวลา 40 นาที ร่วมกับการจุ่มลงใน กรดอะซิติก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 30 นาที พบหมู่คาร์บอกซิลปรากฏอยู่บนผิวมากที่สุด และเมื่อทำการวัดมุมสัมผัสพบว่า มุมสัมผัสที่วัดได้มีค่าลดลงเมื่อทำการเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยา

NAM-WUN และคณะ (2001) ได้ทำการเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบชนิดนาโนฟิลเตรชันจาก พอลิอะไคลโรไนไต์ (PAN) ซึ่งเป็นชั้นรองรับ และพอลิเอไมด์ (Polyamide, PA) เมมเบรนที่ทำการเตรียมได้มี PA เป็นชั้นที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทำการเชื่อมต่อกับชั้นรองรับโดยด้วยพันธะไอออนิก ซึ่งสามารถเตรียมได้จากไพเพอราซีน (Piperazine, PIP) ร่วมกับไตรเมทโซออลคลอไรด์ (Trimesoyl chloride, TMC) บนผิวของ PAN ที่มีคาร์บอกซิลิกอยู่บนผิวของ PAN ซึ่งสามารถสร้างพันธะไอออนิกได้จากปฏิกิริยาระหว่าง เอมีนกับคาร์บอกซิลิก จากผลการทดลองพบว่าเมมเบรนเชิงประกอบที่ทำการเตรียมได้จะมีผลต่อค่าฟลักซ์ และค่าการกักกัน ถ้าเป็นเมมเบรนแบบมัลติวาเลนไอออน (Multivalent ions) จะให้ค่าฟลักซ์ และค่าการกักกันที่สูงแต่ถ้าเป็น โมโนวาเลนไอออน (Monovalent ions) จะให้ค่า ฟลักซ์ที่สูง และค่าการกักกันที่ต่ำ

Li Na และคณะ (2000) ได้ทำการเตรียม และศึกษาลักษณะเฉพาะของอัลตราฟิลเตรชันเมมเบรนที่สามารถลดการอุดตันได้ โดยการใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) เคลือบเมมเบรนฐานที่เตรียมจาก พอลิอะไคลโรไนไต์ (PAN), พอลิไวนิลลิดีนฟูออไรด์ (PVDF), ไนลอน 6 (Nylon 6) จากผลการวิจัยพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย PVA และระยะเวลาใน

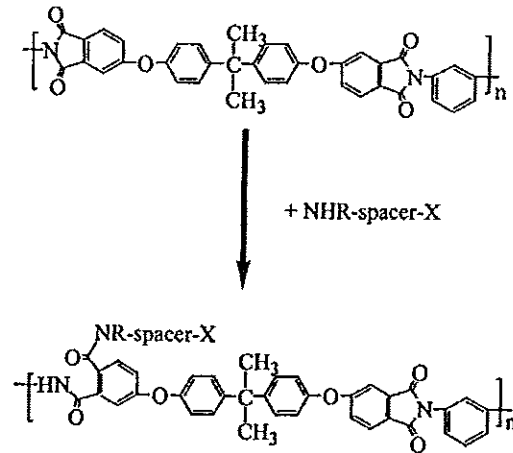
การเคลือบสารละลาย PVA บนเมมเบรนนานขึ้น ค่าฟลักซ์ของน้ำมีค่าลดลง แต่ค่าป้องกันการเกิดการอุดตันมีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ทำการเคลือบ PVA

Weixing Yu และคณะ (2001) ได้ทำการปรับปรุงสภาพผิวพอลิไบฟีนิลไดแอนไฮไดรด์ (Poly(biphenyl dianhydride - *p* - phenylene diamine)) โดยใช้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และที่ใช้ในการปรับสภาพผิวเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยนำแผ่นเมมเบรนที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยากับ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที หลังจากนั้นจุ่มในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง จากผลการทดลองพบว่า ด้วยเทคนิค FTIR พบว่าบริเวณผิวของเมมเบรนได้ปรากฏหมู่คาร์บอกซิลิก และข้อมูลจากการทดสอบด้วย XPS และ AFM พบว่าผิวของเมมเบรนไม่เรียบโดยที่ผิวที่ขรุขระจะมีความลึกอยู่ที่ 20-50 นาโนเมตร

Peng Wang และคณะ (2002) ได้ทำการเตรียมเมมเบรนผสมจาก พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) และพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) โดยการใช้เทคนิคพลาสมา โดยมี PVDF เป็นเมมเบรนฐานแล้วทำการเคลือบกับ PEG โดยนำเมมเบรนฐานไปจุ่มในสารละลาย PEG แล้วทำการฉายอาร์กอนพลาสมาลงบนแผ่นเมมเบรน ผลการทดลองพบว่าค่าฟลักซ์ลดลงเมื่อปริมาณ PEG บนผิวของเมมเบรนเพิ่มมากขึ้นแต่เมื่อทำการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM พบว่าขนาดของรูเมมเบรนไม่มีการเปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณ PEG ที่บนแผ่น PVDF มากขึ้น ค่า ฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนหลังนำเมมเบรนจุ่มลงในสารละลายโปรตีนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง มีค่าใกล้เคียงกับค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนก่อนจุ่มเมมเบรนลงในสารละลายโปรตีน ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนที่มีการดัดด้วย PEG สามารถลดการอุดตันของโปรตีนที่ผิวหรือรูของเมมเบรนได้

Jianxin Tang และคณะ (2003) ได้ปรับปรุงผิวของเมมเบรนพอลิเอไมด์ 6 ซึ่งทำการไฮโดรไลซิสพอลิเอไมด์ 6 โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.02 โมลาร์ และเมทานอลความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ในการไฮโดรไลซิสพอลิเอไมด์ 6 และทำการรีฟลักซ์ (Refluxing) เป็นเวลา 36 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการเคลือบผิวของเมมเบรนที่ทำการไฮโดรไลซิสด้วยโอลิโกนิวคลีโอไทด์ (Oligonucleotides) เมื่อทำการทดสอบด้วยเทคนิค ATR-FTIR พบหมู่เอมีน (-NH₂) ปรากฏอยู่บริเวณผิวของเมมเบรนที่ทำการปรับปรุงสภาพผิว

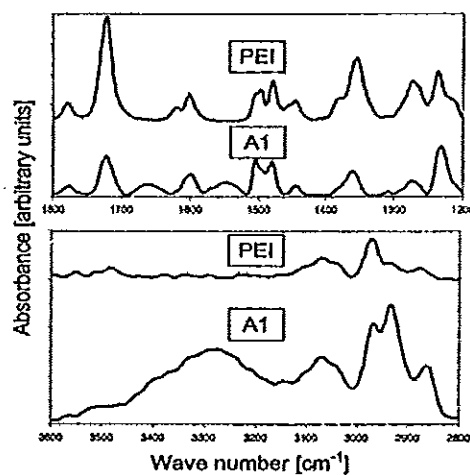
Wolfgang Albrecht และคณะ (2003) ได้ทำการแตกวงแหวนอีไมด์โดยการใช้สารประกอบเอมีน (Amines) ซึ่งเรียกว่า "กระบวนการอะมิเนชัน (Amination Process)" ทำให้ได้หมู่เอไมด์ (-C(=O)-NH-) บนสายโซ่หลักของ PEI ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ปฏิกริยาระหว่าง PEI และสารประกอบเอมีน (Anionic modification) ที่ประกอบด้วย หมู่แสดงสมบัติเฉพาะ X

จากการวิเคราะห์ด้วย ATR-FTIR ดังแสดงในรูปที่ 2.16 แสดงให้เห็นว่าการอะมิเนชันทำให้ PEI มีการเชื่อมต่อกับ Aminic modifier ด้วยพันธะโควาเลนต์ทำให้เมมเบรนที่ได้มีสมบัติชอบน้ำมากขึ้น (Strong hydrophilicity)

รูปที่ 2.16 แสดงสเปกตรัมของเมมเบรน PEI ก่อน และหลังดัดแปรผิวด้วยสารประกอบเฮกซะเมทิลีนไดเอมีน (Hexamethylene diamine) โดยใช้เทคนิค ATR-FTIR เพื่อยืนยันการเกิดปฏิกริยาระหว่างเมมเบรน PEI และเฮกซะเมทิลีนไดเอมีน



รูปที่ 2.16 อินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเอทีเออร์อีไมด์ (PEI) และพอลิเอทีเออร์อีไมด์ที่ทำการปรับสภาพผิวด้วยเฮกซะเมทิลีนไดเอมีน (A1)

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบสเปกตรัมระหว่างเมมเบรน PEI และเมมเบรน PEI ที่มีการดัดแปรผิวด้วยเฮกซะเมทิลีนไดเอมีน (A1) พบว่าสเปกตรัมของ A1 ปรากฏพีคที่เลขคลื่น 1660 cm^{-1} ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่แสดงการยืดของหมู่คาร์บอนิลของหมู่เอไมด์ ($\text{C}=\text{O}$ ใน $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}-$) และ 1550 cm^{-1} ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่แสดงการยืดของพันธะ N-H ของหมู่เอไมด์ จากอินฟราเรดสเปกตรัมสามารถสรุปได้ว่าเฮกซะเมทิลีนไดเอมีน สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ PEI ได้ในตำแหน่งวงแหวนเอไมด์

F.Santoso และคณะ(2003) ได้ทำการศึกษาการเตรียมอะมิเนตพอลิเอไมด์ (Aminated polyimide) จากเมมเบรน PEI ซึ่งมีลักษณะเป็นแบบอัลตราฟิลเตรชัน และเมื่อทำการดัดแปรผิวของเมมเบรน PEI ด้วยปฏิกิริยาอะมิเนชันเมมเบรนที่ได้มีลักษณะเป็นแบบไมโครฟิลเตรชัน และจากการทดลองเมื่อทำการวัดมุมสัมผัสของผิวเมมเบรน พบว่ามุมสัมผัสของเมมเบรนที่ทำปฏิกิริยาอะมิเนชันมีค่าลดลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาอะมิเนชันนานขึ้น และเริ่มคงที่เมื่อระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า 30 นาที และเมื่อทำการวัดอัตราการซึมผ่านของน้ำ (water permeate) พบว่าเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นค่าการซึมผ่านของน้ำมาก

Wolfgang Albrecht และคณะ(2004) ได้เตรียมเมมเบรนเชิงประกอบระหว่างพอลิเอทีเอรีเอไมด์ที่เป็นขั้นฐาน และมีชั้นของพอลิเอทิลีนไดเอมีน (Poly (ethylene diamine), Pei) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชอบน้ำ ทำการเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์ เพราะว่า Pei ประกอบด้วยเอมีนที่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ ทำให้สามารถเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบชนิดใหม่ที่มีค่า ฟลักซ์สูง และสามารถลดปัญหาที่เกิดจากการอุดตันได้ พร้อมทั้งสามารถนำมาใช้กระบวนการแยกที่สภาวะรุนแรง

Jin-Sek Do และคณะ(2004) ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเอไมด์เมมเบรนที่มีขนาดรูในระดับนาโนเมตร ซึ่งเตรียมจากการนำพอลิโพรพิลีนไกลคอล (Poly (propylene glycol), PPG) กับพอลิเอไมด์ ซึ่งเรียกว่าพอลิเอมิคเอซิดโคเอมิคเอสเทอร์ (Poly (amic acid)- co -(amic ester) โดยเตรียมจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification) โดยในงานวิจัยนี้ พบว่าเมื่อทำการตรวจสอบด้วยเทคนิค TEM ขนาดของรูเมมเบรนที่เตรียมได้จะมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร คืออยู่ระหว่าง 20-30 นาโนเมตร

Yuzhong Zang และคณะ(2006) ได้ทำการเตรียม และศึกษาอัลตราฟิลเตรชันเมมเบรนโดยการเตรียมเมมเบรนจาก PVA ที่ทำการปรับสภาพแล้ว โดยในการวิจัยใช้สารละลายโซเดียมซัลเฟตเป็นสารจับตัว จากงานวิจัยพบว่าเมมเบรนที่เตรียมได้มีความเป็นขั้วมากขึ้น และเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมซัลเฟต ลงในอ่างจับตัว ค่าฟลักซ์ และค่าการกักกันมีค่าเพิ่มสูงขึ้น เมื่อทำการวัดมุมสัมผัสพบว่าจะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมซัลเฟตเพิ่มมากขึ้น

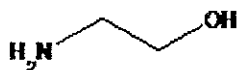
P. Srinivasa Rao และคณะ(2007) ได้ทำการศึกษาการเตรียมเมมเบรนผสมระหว่าง PVA และ PEI เพื่อใช้แยก 1, 4 ไดออกเซน(1,4 dioxane) ในการทดลองจะทำการเปรียบเทียบระหว่างเมมเบรนผสมที่ทำการเติมสารกลูตารอลดีไฮด์ (Glutaraldehyde, GA) ที่ทำหน้าที่เชื่อมระหว่าง PVA กับ PEI กับเมมเบรนผสมที่ไม่ได้ทำการเติม GA พบว่าเมมเบรนผสมที่ทำการเติม GA มีค่าฟลักซ์ และการคัดเลือกสารที่ผ่าน(Selectivity) ที่ต่ำกว่าเมมเบรนผสมที่ไม่ได้ทำการเติม GA

Nidal Hilal และคณะ(2004) ได้ทำการปรับสภาพผิวเมมเบรนที่ทำจากพอลิเมอร์เพื่อลดการอุดตันทางชีวภาพ (Bio-fouling) ซึ่งใช้ตัวทดสอบคือแบคทีเรียอีโคไลด์ (E.Coli) ในงานวิจัยนี้ทำการพอลิไวลินิดีนฟูออไรด์กับควอเทอร์ไนซ์ไดเมทิลอะมิโนเมทาคริเลต Quaternized 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate, (qDMAEM) จากผลการวิจัยพบว่าเมมเบรนที่ทำการปรับสภาพผิวสามารถลดการอุดตันที่เกิดจากแบคทีเรียได้ เพราะเมมเบรนที่ทำการปรับสภาพผิวพบประจุบวกอยู่บริเวณผิวของเมมเบรน

งานวิจัยมีวัตถุประสงค์ที่จะทำการเตรียมเมมเบรนพอลิอีเทอร์อีไมด์ (PEI) ให้มีความชอบน้ำ เพื่อสามารถป้องกันการเกิดการอุดตันของเมมเบรน (fouling) สาเหตุที่เลือกใช้ PEI เนื่องจากว่าพอลิเมอร์ชนิดนี้มีความแข็งแรงเชิงกลที่ดี มีความทนทานต่อความร้อน และเคมีได้เป็นอย่างดี และพอลิเมอร์ชนิดนี้มีหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างโมเลกุลที่สามารถปรับปรุงทางด้านเคมี (Chemical modification) เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติให้ชอบน้ำได้ หรือให้สามารถเกิดปฏิกิริยาและเชื่อมต่อดัวยพันธะเคมีกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่ชอบน้ำ

NMP ถูกเลือกใช้เป็นตัวทำละลายเนื่องจาก เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้วสูงสามารถละลาย PEI ได้เป็นอย่างดี (รัตนา จิระรัตนานนท์. 2543) และสามารถเข้ากันได้ดีกับน้ำ (Wu, et al., 2006) ซึ่งถูกใช้เป็นสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายทำให้การเตรียมเมมเบรนด้วยเทคนิคเฟสเกิดขึ้นได้ง่าย

- เอทานอลาไมด์ (Ethanalamine, AEOH) ผลิตโดยบริษัท CARLOERBA Quality Since 1853. มีจุดเดือด 170°C น้ำหนักโมเลกุล 61.08 มีความต่างจำเพาะ 1.07 g/cm^3



รูปที่ 3.4 เอทานอลาไมด์ (Ethanalamine, AEOH)

- โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, NaCl) ผลิตโดยบริษัท Lab-Scan Co., Ltd
- ไดโซเดียมไฮโดรเจนออร์โธฟอสเฟส (Di-Sodium hydrogen orthophosphate, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ผลิตโดยบริษัท UNILAB Co., Ltd
- โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride, KCl) ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem
- โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟส (Potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4) ผลิตโดยบริษัท OR&C™
- กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ความเข้มข้น 37% ผลิตโดยบริษัท Lab-Scan Co., Ltd
- กลูตาโรลดีไฮด์ (Glutaraldehyde, GA) ความเข้มข้น 50% ผลิตโดยบริษัท Fluka Co., Ltd
- โบวีนซีรัมอัลบูมิน (Bovine Serum albumin, BSA) ผลิตโดยบริษัท Fluka Co., Ltd
- น้ำกลั่น
- น้ำมันพืช

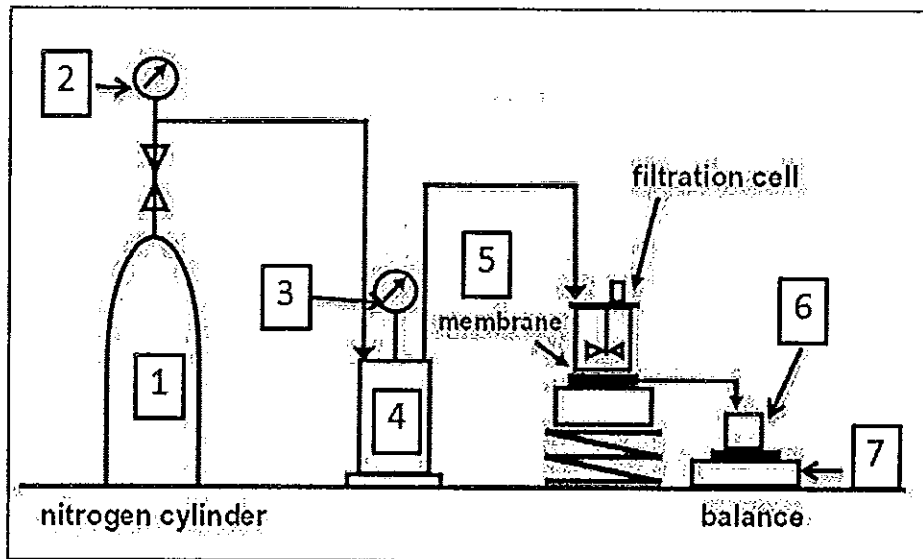
3.2 อุปกรณ์การวิจัย

- บีกเกอร์
- ปีเปต
- แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar)
- หลอดหยด
- ช้อนตักสารเคมี
- แผ่นพาราฟิล์ม
- แท่งแก้ว
- กระจกตวง
- เครื่องบดผสม ผลิตโดยบริษัท PUMA
- ตู้ควบคุมความชื้น

- แผ่นกระจกสำหรับรีดเยื่อ
- อ่างสำหรับจุ่มเมมเบรน
- ไบมีดรีดแผ่นฟิล์ม
- เครื่องกวนแบบให้ความร้อน (hot plate stirrer) ผลิตโดย Heidolph รุ่น MR3001
- นาฬิกาจับเวลา ผลิตโดย Casio รุ่น HS-3
- เทอร์โมมิเตอร์
- เครื่องชั่งความละเอียด 4 และ 2 ตำแหน่ง ผลิตโดย Mettler
- เครื่องวัดความหนา (digimatic thickness gage) ความละเอียด 0.01 mm ผลิตโดย Mitutoyo รุ่น 547-401
- เครื่องวัดอุณหภูมิ และความชื้นสัมพัทธ์
- ตู้อบความร้อน ผลิตโดยบริษัท Memmert
- ตู้อบสุญญากาศ ผลิตโดยบริษัท Precision

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

- เครื่องทดสอบสมบัติแรงดึง (tensile testing machine) ผลิตโดยบริษัท LLOYD รุ่น LR10K
- เครื่องตัดชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ ตามมาตรฐาน ASTM D412 แบบ Die C
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) ผลิตโดย JEOL Co., Ltd รุ่น JSM 5200
- เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (fourier transform infrared spectrometer, FTIR) ผลิตโดย Bruker รุ่น EQUINOX 55
- อ่างน้ำร้อน (water bath) ผลิตโดยบริษัท MERIT TECH
- เครื่องทดสอบประสิทธิภาพการกรองเมมเบรนแบบปิดตาย (Dead-end Testing Unit) ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ชุดกรองแบบปิดตาย (dead-end stirred cell)

1. ถังก๊าซไนโตรเจน
2. วาล์วปรับความดัน
3. เกจวัดความดัน
4. ถังสารละลายป้อน
5. เซลล์สำหรับบรรจุเมมเบรน
6. เพอมีเอท
7. เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่ง

ซึ่งเครื่องทดสอบประสิทธิภาพการกรองเมมเบรนแบบปิดตาย (Dead-end Testing Unit) สามารถทำการทดสอบอัตราการไหลของน้ำผ่านเมมเบรนได้ดังนี้

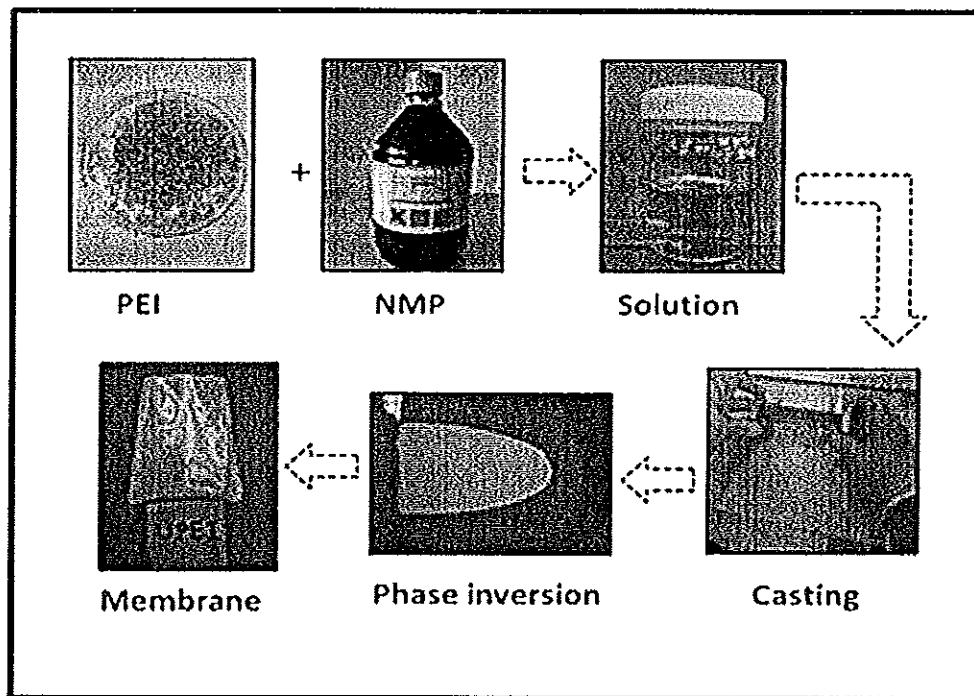
1. นำเมมเบรนตัดเป็นแผ่นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.10 เซนติเมตร วางบนแผ่นรองเมมเบรนแบบปิดตาย (ชั้นที่ 5 รูปที่ 3.5) ประกอบเข้ากับคอลัมน์ที่ใช้กรอง
2. นำคอลัมน์ที่ใช้กรองต่อกับคอลัมน์เก็บสารป้อน (ชั้นที่ 4 รูปที่ 3.5) โดยใช้ก๊าซไนโตรเจน 99.99% เป็นแรงขับเคลื่อนในการกรอง
3. ถังก๊าซมีวาล์วปรับความดันละเอียด และวาล์วปรับความดันในถังก๊าซ ซึ่งติดตั้งอยู่กับตัวถัง ดังนั้น ในขั้นตอนการปล่อยความดันสู่คอลัมน์เก็บสารป้อนใหญ่ อ่านระดับความดันจากเกจวัดความดันที่ติดอยู่กับสารป้อน (ชั้นที่ 3 รูปที่ 3.5) เป็นหลักซึ่งเป็นวาล์วปรับความดันแบบละเอียด
4. ค่อย ๆ ปล่อยความดันเข้าสู่คอลัมน์ที่ใช้กรองสารป้อนจะไหลเข้าสู่คอลัมน์ที่ใช้กรองจนกว่าเพอมีเอทไหลออกจากคอลัมน์ที่ใช้กรอง

5. เก็บเพอิมิเอทโดยซั่งน้ำหนักพร้อมกัับจับเวลา
6. การทดสอบการกรองที่ความดันค่าหนึ่งๆ ต้องรอให้ความดันคงที่จึงจะทำการซั่งน้ำหนักเพอิมิเอท โดยซั่งน้ำหนักเพอิมิเอทภายในเวลาที่กำหนด

3.4 วิธีการวิจัย

3.4.1 การเตรียมเมมเบรนแบบเปียก (Membrane preparation)

การเตรียมเมมเบรนฐานในงานวิจัยนี้ สามารถทำได้โดยการเตรียมเมมเบรนแบบเปียก (immersin precipitation) โดยสามารถทำได้ดังนี้



รูปที่ 3.6 การเตรียมเมมเบรนโดยเทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน

1. เตรียมสารละลายพอลิอีเทอร์อีไมด์ความเข้มข้น 14,15 และ 16 wt% ตามลำดับโดยใช้ตัวทำละลาย NMP และให้ความร้อนแก่สารละลายพอลิอีเทอร์อีไมด์ $40 \pm 3^{\circ}\text{C}$ จนสารละลายมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน
2. เทสารละลายพอลิอีเทอร์อีไมด์ลงบนแผ่นกระจกในตู้ที่ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ $50 \pm 5\%$ RH และทำให้สารละลายเป็นแผ่นที่สม่ำเสมอโดยการแผ่ด้วยมีดปาดฟิล์ม (doctor blade)
3. จุ่มสารละลายที่ทำการปาดลงในอ่างน้ำกลั่นทันที และทำการจุ่มเป็นเวลา 15 นาที จะได้แผ่นฟิล์มที่มีลักษณะเป็นเมมเบรนสีขาวขุ่น
4. นำเมมเบรนที่เตรียมได้จุ่มในอ่างน้ำร้อนเพื่อกำจัดตัวทำละลายที่อยู่ในเมมเบรน ที่มีการควบคุมอุณหภูมิ $70 \pm 3^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. จุ่มเมมเบรนในอ่างน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง $32 \pm 2^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดตัวทำละลายออกให้หมด

3.4.2 การดัดแปรผิวของเมมเบรน (Surface modification of membrane)

ในการดัดแปรผิวของเมมเบรน สามารถทำได้โดยนำเมมเบรนที่เตรียมได้จากข้อที่ 3.4.1 มาทำปฏิกิริยาอะมิเนชัน (amination reaction) โดยการใช้สารละลายเอทานอลาไมด์ ซึ่งสามารถทำได้ดังนี้

1. นำเมมเบรนที่เตรียมได้มาทำการดัดแปรสภาพผิว โดยการนำเมมเบรนจุ่มในสารละลายเอทานอลาไมด์ ที่มีความเข้มข้น 4, 6 และ 8 wt% ตามลำดับ โดยอุณหภูมิ $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 10 และ 20 นาที
2. นำเมมเบรนที่ทำการดัดแปรสภาพผิวมาล้างด้วยน้ำกลั่น 4-5 ครั้ง เพื่อทำการล้างสารละลายเอทานอลาไมด์ที่เหลือออกจากเมมเบรน
3. นำเมมเบรนที่ทำการล้างเรียบร้อยแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.4.3 การเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบ (Preparation composite membrane)

ในการเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบสามารถทำได้โดย การนำพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ มาเคลือบลงบนผิวของเมมเบรนที่การดัดแปรสภาพผิวแล้ว โดยกลูตาโรลดีไฮด์เป็นตัวเชื่อมขวาง ซึ่งสามารถทำได้ดังนี้

1. นำเมมเบรนที่ทำการดัดแปรผิวมาจุ่มลงใน สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่มีความเข้มข้น 3, 5 และ 10 wt% และมีการผสมกลูตาโรลดีไฮด์ เข้มข้น 25 wt% (อัตราส่วนผสม 4:1) เป็นเวลา 15-20 นาที
2. นำเมมเบรนที่ทำการเคลือบแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง ตามลำดับ

3.5 การตรวจสอบคุณลักษณะของเมมเบรน

3.5.1 การทดสอบฟลักซ์น้ำกลั่น

1. นำเมมเบรนที่เตรียมได้ในข้อ 3.3 ตัดเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 4.10 cm
2. วัดความหนาเมมเบรนด้วยไมโครมิเตอร์ เพื่อหาความหนาเฉลี่ยของเมมเบรน
3. ประกอบเมมเบรนเข้ากับชุดกรองแบบปิดตาย และทำการเติมสารป้อนในคอลัมน์เก็บสารป้อน
4. คำนวณค่าฟลักซ์น้ำกลั่น โดยการชั่งน้ำหนักของเพอมีเอทต่อเวลาค่าหนึ่งที่มีความดันคงที่ต่อหน่วยพื้นที่เมมเบรน ซึ่งสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 1 ดังนี้

$$J_w = \frac{Q}{A\Delta t} \quad (1)$$

เมื่อ J_w คือ ฟลักซ์ ของเพอมีเอท ($L/m^2 \cdot h$)

Q คือ ปริมาณเพอมีเอทที่ผ่านเมมเบรน (L)

A คือ พื้นที่ผิวของเมมเบรนที่ตั้งฉากกับทิศทางการไหล (m^2)

Δt คือ เวลาที่เก็บเพอมีเอท (h)

5. ทำการทดสอบการกรอง 3 ครั้ง ต่อ 1 การทดลองโดยการเปลี่ยนเมมเบรนใหม่ต่อ 1 ครั้ง รายงานผลค่าเฉลี่ยการทดสอบ ฟลักซ์แต่ละครั้ง ชั่งน้ำหนักเพอมีเอททุกเวลาตามที่กำหนดในแต่ละการทดลอง

3.5.2 สภาพการยอมให้น้ำผ่าน

เมมเบรนของกระบวนการแยกในระดับต่างๆ จะมีค่าการยอมให้น้ำผ่าน (hydraulic permeability, L_p) ที่แตกต่างกัน แสดงดังตารางที่ 3.1 ทั้งนี้ค่า L_p ยังขึ้นอยู่กับขนาดรูพรุน ของเมมเบรนซึ่งจะมีผลต่อค่าฟลักซ์ของน้ำกลั่นที่ผ่านเมมเบรนเทียบกับความดันตั้งสมการที่ 2 โดยสามารถหา L_p ได้จากความชันของกราฟระหว่าง J กับ ΔP หน่วยของ L_p ที่นิยมใช้ คือ $m \ s^{-1} \ Pa^{-1}$ หรือ $m^3 \ N^{-1} \ S^{-1}$ หรือเรียกสัมประสิทธิ์การนำน้ำของเมมเบรน

$$J_w = L_p \Delta P \quad (2)$$

เมื่อ J_w คือ ฟลักซ์ ของเพอมีเอท
 L_p คือ ค่าการยอมให้น้ำผ่าน
 ΔP คือ ความดัน

ตารางที่ 3.1 สภาพการยอมให้น้ำผ่านเมมเบรน (A.J. Asenjo, 1990)

ชนิดเมมเบรน	สัมประสิทธิ์การซึมผ่าน ($S.m^{-1}.Pa^{-1}$)
ไมโครฟิลเตรชัน	$1.38 \times 10^{-10} - 5.54 \times 10^{-10}$
อัลตราฟิลเตรชัน	$2.6 \times 10^{-11} - 4.0 \times 10^{-10}$
นาโนฟิลเตรชัน	$9.23 \times 10^{-13} - 4.94 \times 10^{-12}$
ออสโมซิสผันกลับ	$2.77 \times 10^{-14} - 3.95 \times 10^{-13}$

3.5.3 การทดสอบการกักกัน

1. ทำการทดลองเหมือนข้อ 3.4 โดยแทนที่น้ำกลั่นโดยการใช้สารละลาย BSA ที่มีความเข้มข้น 1g/L ในสารละลายบัฟเฟอร์ และมีการใช้ความดันคงที่ 1 Bar (100KPa) ซึ่งสารละลาย BSA สามารถเตรียมได้ดังนี้

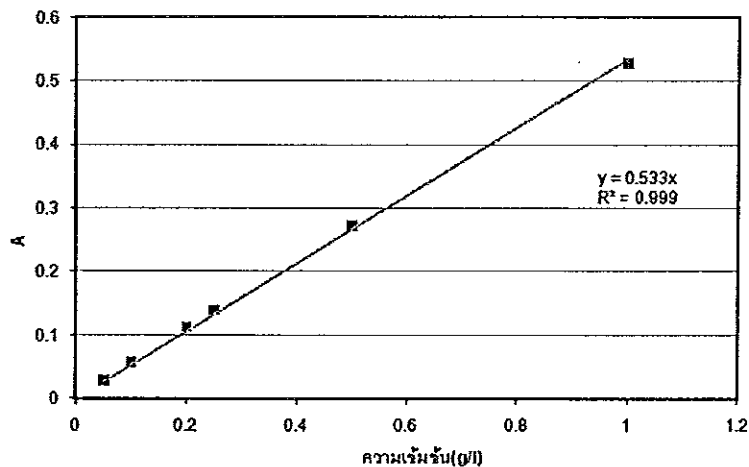
ตารางที่ 3.2 การเตรียมสารละลาย BSA ในสารละลายบัฟเฟอร์ ที่มีความเข้มข้น 1g/L

สารเคมี	ปริมาณ (กรัม)
BSA	1
NaCl	8
KCl	0.2
$Na_2HPO_4.H_2O$	1.44
$K_2H_2PO_4$	0.24

หมายเหตุ เดิมงานนี้มีปริมาตร 1ลิตร และปรับ pH ให้ได้ 7.4 ด้วย HCl

2. ทำการทดสอบ 3 ครั้ง ต่อ 1 การทดลอง และรายงานผลเป็นค่าเฉลี่ยการกักกันสาร

3. นำสารละลาย BSA ที่ผ่านเมมเบรนไปทำการวัดความเข้มข้น โดยใช้เครื่อง UV ในการหา calibration curve ซึ่งจากค่าความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าการดูดกลืน (Absorbance) และความเข้มข้นสามารถนำไปคำนวณหาค่า C_p ได้



รูปที่ 3.7 ตัวอย่าง calibration curve ซึ่งจากค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืน (Absorbance) และความเข้มข้น

4. คำนวณค่าการกักกันสารของเมมเบรน ซึ่งทำการเปรียบเทียบเป็นอัตราส่วน เป็นความเข้มข้นของสารละลาย BSA ที่ผ่านเมมเบรนต่อสารละลาย BSA ที่ไม่ผ่านเมมเบรน ซึ่งคำนวณได้ดังสมการที่ 3

$$R = ((1 - (C_p - C_f)) \times 100) \quad (3)$$

เมื่อ R คือ ค่าการไม่ยอมรับ

C_p คือ ความเข้มข้นของสารละลายในพหุมิเอท

C_f คือ ความเข้มข้นของสารละลายในสารละลายที่ป้อน

3.5.4 การทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง (tensile properties testing)

ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412 โดยทำการตัดชิ้นทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.8 ตามแนวการรีดเมมเบรนใช้ความเร็วในการทดสอบ 5 mm/min โดยตัวอย่าง 1 สูตรจะใช้ชิ้นตัวอย่างในการทดสอบอย่างน้อย 3 ชิ้น ทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง ($25 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$) และความชื้นสัมพัทธ์ $50 \pm 5\%$ ซึ่งสามารถคำนวณค่าความต้านทานต่อแรงดึง (tensile strength) ดังสมการที่ 4 และค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด (elongation at break) ดังสมการที่ 5

$$\text{Tensile strength (MPa)} = F / A \quad (4)$$

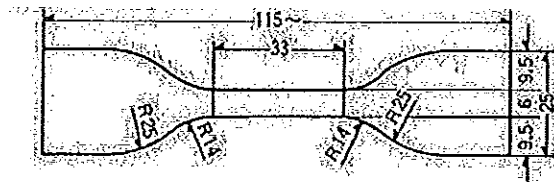
เมื่อ F คือ แรงที่ใช้ยืดจนขาด (N)

A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบขณะไม่ยืด (m^2)

$$\text{Elongation at break (\%)} = \left(\frac{L - L_0}{L_0} \right) \times 100 \quad (5)$$

เมื่อ L คือ ระยะที่ชิ้นทดสอบสามารถยืดตัวได้จนขาด (mm)

L_0 คือ ระยะที่กำหนดก่อนการทดสอบ (mm)



รูปที่ 3.8 ชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ (Die C) สำหรับการทดสอบความทนต่อแรงดึง

3.5.5 การตรวจหาการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

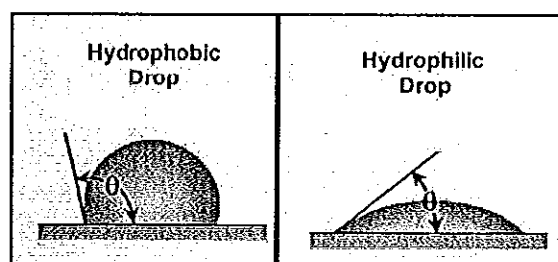
ทำการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของเมมเบรนที่ทำการดัดแปรผิว และการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นหลังจากทำเตรียมเป็นเมมเบรนเชิงประกอบ โดยนำตัวอย่างขนาด $2 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ มาทำการทดสอบในช่วงคลื่น $600\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ สแกนจำนวน 32 ครั้ง ใช้เทคนิคการทดสอบ โดยการใช้เทคนิค ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared)

3.5.6 การตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microcopy, SEM)

การเตรียมตัวอย่างของเมมเบรนทำโดยการตัดชิ้นงานให้มีความกว้างประมาณ 1 cm และยาว 5 cm จุ่มชิ้นตัวอย่างในไนโตรเจนเหลวประมาณ 6 ชั่วโมง และทำการหักทันที แล้วติดบนแท่งทองเหลือง เคลือบด้วยทอง และนำไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (รุ่น JSM – 5200LV, JEOL)

3.5.7 การทดสอบมุมสัมผัส

การเตรียมตัวอย่างของเมมเบรนโดยการตัดชิ้นงานให้มีความกว้างประมาณ 2 cm และยาว 3 cm นำชิ้นงานที่เตรียมได้ติดลงบนแผ่นกระจก และนำไปทดสอบมุมสัมผัส โดยใช้เครื่องวัดมุมสัมผัส รุ่น Dataphysics ซึ่ง 1 ชิ้นงานจะทำการวัดมุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับผิวเมมเบรน 5 ตำแหน่ง และหาค่าเฉลี่ย โดยเมมเบรนที่มีความชอบน้ำจะมีมุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำ และผิวเมมเบรน น้อยกว่าเมมเบรนที่ไม่มี ความชอบน้ำ ดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 ลักษณะการวัดมุมสัมผัส

3.5.8 การทดสอบความสามารถในการดูดซับน้ำ (water absorption test)

ดำเนินการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D570-98 โดยการตัดชิ้นตัวอย่างให้มีความกว้างประมาณ 2 cm และยาว 2 cm นำชิ้นตัวอย่างไปอบในตู้อบสุญญากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักชิ้นตัวอย่างโดยใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียด 4 ตำแหน่ง (W_d) แล้วนำชิ้นทดสอบไปจุ่มในน้ำ เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำชิ้นตัวอย่างมาชั่งน้ำหนักส่วนเกินออกจากผิวตัวอย่างด้วยกระดาษกรอง ชั่งน้ำหนักทันที (W_w) ทำการทดลองที่อุณหภูมิ $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ และมีความชื้นสัมพัทธ์ $80 \pm 5\%$ คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ในการดูดซับน้ำโดยใช้สมการที่ 6

$$\% \text{ Water absorption} = ((W_w - W_d) / W_d) \times 100 \quad (6)$$

เมื่อ W_d คือ น้ำหนักก่อนจุ่มน้ำ

W_w คือ น้ำหนักหลังจุ่มน้ำ

3.5.9 การหาเปอร์เซ็นต์การเชื่อมขวางของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์บนผิวเมมเบรนรองรับ

ในการหาเปอร์เซ็นต์การเชื่อมขวางสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์บนผิวของเมมเบรนสามารถทำได้ดังนี้

1. ชั่งน้ำหนักเมมเบรนก่อนเคลือบด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ โดยมีการผสมกลูตาโรลดีไฮด์ความเข้มข้น 25 wt% ไว้แล้ว
2. นำเมมเบรนมาเคลือบด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ตามหัวข้อ 3.4.3 แล้วทำการชั่งน้ำหนัก
3. นำเมมเบรนที่เตรียมได้ในข้อ 2 ไปแช่น้ำกลั่น 24 ชั่วโมง แล้วนำไปอบให้แห้ง ชั่งน้ำหนัก
4. ทำการคำนวณตามสมการที่ 7

$$\% \text{Crosslink} = \frac{((W_2 - W_1) - (W_3 - W_1))}{(W_2 - W_1)} \times 100 \quad (7)$$

เมื่อ W_1 คือ น้ำหนักเมมเบรนแห้งก่อนเคลือบสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

W_2 คือ น้ำหนักเมมเบรนที่เคลือบด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

W_3 คือ น้ำหนักเมมเบรนที่เคลือบด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ หลังทำการแช่น้ำ 24 ชั่วโมงแล้วนำไปอบให้แห้ง

3.5.10 การทดสอบความต้านทานการอุดตัน

นำเมมเบรนในที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.1, 3.4.2 และ 3.4.3 มาทำการทดสอบการเกิดการอุดตันซึ่งสามารถทำการทดสอบได้โดย

1. วัดอัตราการไหลของน้ำผ่านเมมเบรนจนได้ค่าฟลักซ์ของน้ำกลั่นคงที่ (J_{so}) โดยใช้เครื่องมือทดสอบในรูปที่ 3.5
2. วัดเช่นเดียวกับข้อ 1 แต่ทำการเปลี่ยนจากน้ำกลั่นเป็นสารละลายโปรตีน BSA (J_p)

3. ล้างเมมเบรนที่ผ่านการกรองสารละลายโปรตีนในน้ำกลั่นที่ไม่มีประจุ (De-ionized water) เป็นเวลา 5 นาที แล้วทดสอบอัตราการไหลของน้ำกลั่นซ้ำอีกครั้งหนึ่ง (J_{w1})
4. คำนวณประสิทธิภาพของเมมเบรนที่นำกลับมาใช้ใหม่ (% Recovery) โดยใช้สมการที่ 8

$$FRR (\%) = \left(\frac{J_{w1}}{J_{w0}} \right) \times 100 \quad (8)$$

- เมื่อ $FRR(\%)$ คือ ประสิทธิภาพของเมมเบรนที่นำกลับมาใช้ใหม่
 $J_{w0} (L/h.m^2)$ คือ ฟลักซ์เมมเบรนในตอนเริ่มต้นก่อนทำการกรองโปรตีน
 $J_{w1} (L/h.m^2)$ คือ ฟลักซ์เมมเบรนหลังจากนำเมมเบรนกรองโปรตีนไปทำความสะอาด

5. คำนวณหาความต้านทานรวมในการไหล (total fouling layer resistance, m^{-1}) ซึ่งเป็นผลรวมของความต้านทานในการไหลที่สามารถผันกลับได้ (R_r , = reversible fouling layer resistance, m^{-1}) และความต้านทานในการไหลที่ไม่สามารถผันกลับได้ (R_{ir} , = irreversible fouling layer resistance, m^{-1}) ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังนี้ (รัตนา จิระรัตนานนท์, 2543)

$$R_f = R_r + R_{ir} = \frac{\Delta P}{\eta_w J_p} - \frac{\Delta P}{\eta_w J_{w0}} \quad (9)$$

$$R_{ir} = \frac{\Delta P}{\eta_w J_{w1}} - \frac{\Delta P}{\eta_w J_{w0}} \quad (10)$$

- เมื่อ R_r คือ ผลรวมของความต้านทานในการไหลที่สามารถผันกลับได้
 R_{ir} คือ ความต้านทานในการไหลที่ไม่สามารถผันกลับได้
 ΔP คือ ผลต่างของความดันที่ให้กับสารละลาย (trans-membrane pressure, Pa)

η_w คือ ความหนืดของสารละลายที่ผ่านเยื่อแผ่น (viscosity of the permeate) มีค่าเท่ากับ 0.89×10^{-3} Pa s สำหรับน้ำที่ อุณหภูมิ 25°C

J_{w0} คือ ค่าฟลักซ์ของน้ำเมื่อเมมเบรนยังไม่ผ่านการกรองสารละลายโปรตีน

J_{w1} คือ ค่าฟลักซ์ของน้ำหลังการล้างเมมเบรนที่กรองโปรตีนแล้วล้างด้วยน้ำ

J_p คือ ค่าฟลักซ์ของสารละลายโปรตีน

6. ทำการทดสอบเช่นเดียวกับข้อ 1-3 แต่เปลี่ยนสารทดสอบเป็นน้ำมันที่แขวนลอยในน้ำ ซึ่งน้ำมันสามารถเตรียมได้โดย การผสมน้ำมันกับโซเดียม-ลอริลซัลเฟตในอัตราส่วน 9:1 แล้วนำไปผสมน้ำกลั่น 500 ml

บทที่ 4

ผลการทดลองวิจารณ์ผลการทดลอง

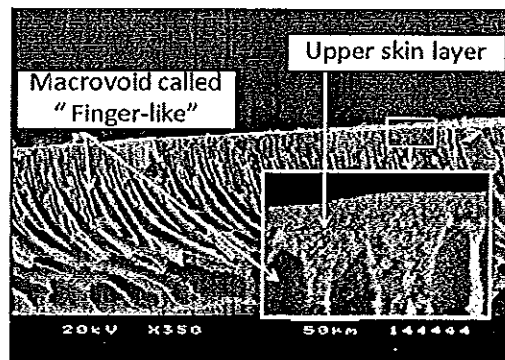
งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อต้องการเตรียมเมมเบรนรองรับจากพอลิเอเทอร์อีไมด์ (poly(ether-imide), PEI) ซึ่งเป็นเมมเบรนที่ไม่ชอบน้ำ ปรับปรุงให้มีความชอบน้ำมากขึ้น โดยการเตรียมเป็นเมมเบรนเชิงประกอบระหว่างเมมเบรนรองรับ PEI และชั้นว่องไว (active layer) จากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (poly(vinyl alcohol), PVA) ซึ่งสามารถเตรียมได้โดยใช้วิธีการตัดแปรรผิวของเมมเบรนรองรับร่วมกับการเคลือบด้วยสารละลาย PVA โดยใช้สารละลายกลูตารอลดีไฮด์ (glutaraldehyde, GA) เป็นสารเชื่อมขวางระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวเมมเบรนที่ตัดแปรรแล้วกับหมู่ไฮดรอกซิลของ PVA เพื่อเพิ่มเสถียรภาพระหว่างชั้นของเมมเบรนรองรับและชั้นว่องไว PVA เพื่อให้ได้เมมเบรนที่มีความชอบน้ำ และมีความแข็งแรงในการนำไปใช้งานภายใต้ความดัน ซึ่งวิธีการนี้เป็นวิธีที่ง่าย ราคาถูก อีกทั้งปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้โดยตรงโดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งหรือสารเติมแต่งใดๆ งานวิจัยนี้ได้แบ่งเป็น ขั้นตอนหลัก คือ ตอนที่ 1 การเตรียมเมมเบรนรองรับจาก PEI โดยใช้เทคนิคแยกเฟส (Phase inversion) และนำเมมเบรนที่ได้มาตัดแปรรด้วยสารละลาย AEOH เพื่อเพิ่มหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัวที่คาดว่าจะสามารถทำปฏิกิริยากับ PVA ได้ และตอนที่ 2 คือการเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบของ PEI และ PVA โดยมีรายละเอียดดังนี้

4.1 เตรียมเมมเบรนรองรับแบบมีรูพรุนจากสารละลายพอลิเอเทอร์อีไมด์ (Poly(ether-imide) support membrane, PEI) ที่ไม่ผ่านการตัดแปรรผิว (Unmodified PEI support membrane :UPEI)

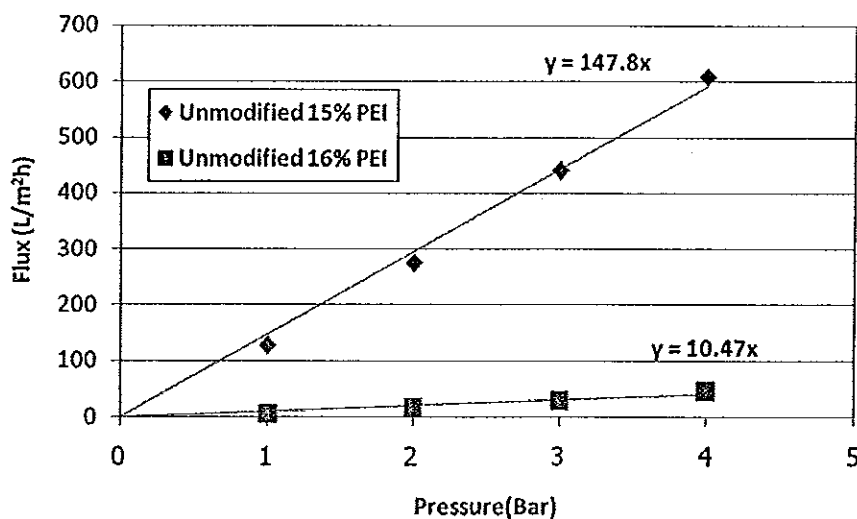
ในงานวิจัยนี้ต้องการเตรียมเมมเบรนฐานในระดับอัลตราฟิลเตรชัน ซึ่งเป็นเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดเล็กประมาณ 2-20 นาโนเมตร และแรงขับเคลื่อนที่ใช้ในการแยกสาร คือ 100-1,400 กิโลปาสคาล หรือ 1-14 Bar ใช้เพื่อแยกอนุภาคหรือตัวถูกละลายที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 1,000 – 500,000 ดาลตัน ไม่ให้ผ่านเมมเบรนออกไป เมมเบรนชนิดอัลตราฟิลเตรชันมักมีโครงสร้างแบบไม่สมมาตร (asymmetric structure) โดยประกอบด้วยผิวชั้นบนที่รองรับด้วยชั้นรองรับ (support layer) ที่มีขนาดใหญ่กว่าชั้นผิวอย่างมากดังแสดงในรูปที่ 4.1

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ PEI ละลายในตัวทำละลายเมทิลไพโรลิโดน (1-methyl-2-pyrrolidone, NMP) โดยเตรียมที่ความเข้มข้น 15 และ 16 % โดยน้ำหนัก และใช้น้ำเป็นสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย การเตรียมเมมเบรนได้ใช้เทคนิคการแยกเฟส (phase inversion) และทำการเตรียมเมมเบรนแบบเปียก (immersion precipitation) โดยทั่วไปการเตรียมเมมเบรนโดยใช้เทคนิคนี้จะได้

เมมเบรนชนิดไม่สมมาตรที่มีผิวชั้นบน (skin upper layer) และใต้ผิวนี้มีรูพรุนขนาดใหญ่ (Macrovoid) ทรงกระบอกคล้ายนิ้วมือ ซึ่งเรียกว่า "Finger-like structure" (Wu, et al., 2006) ซึ่งเป็นชั้นรองรับผิวชั้นบน ดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ภาพตัดขวางเมมเบรน PEI ที่เตรียมโดยใช้เทคนิค Immersion Precipitation กำลังขยาย 350 เท่า



รูปที่ 4.2 ฟลักซ์น้ำกลั่นของเมมเบรนที่เตรียมจากสารละลายพอลิอีเทอร์อิมิตต์ความเข้มข้น 15 wt% และ 16wt% ที่ความดันในการทดสอบ 1, 2, 3 และ 4 Bar

การเกิดช่องว่างขนาดใหญ่คล้ายนิ้วมือเนื่องจากระหว่างที่ฟิล์มของสารละลาย PEI และ NMP ถูกจุ่มลงไปในช่วงของสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้น้ำทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนกันอย่างรวดเร็วระหว่างตัวทำละลายคือ NMP และน้ำ เพราะว่า NMP และน้ำมีขั้ว

และเข้ากันได้เป็นอย่างดี (strong affinity) นอกจากนั้น NMP ยังมีสมบัติที่มีความชอบน้ำสูง (hygroscopic property) (Baker R.W, 2000)

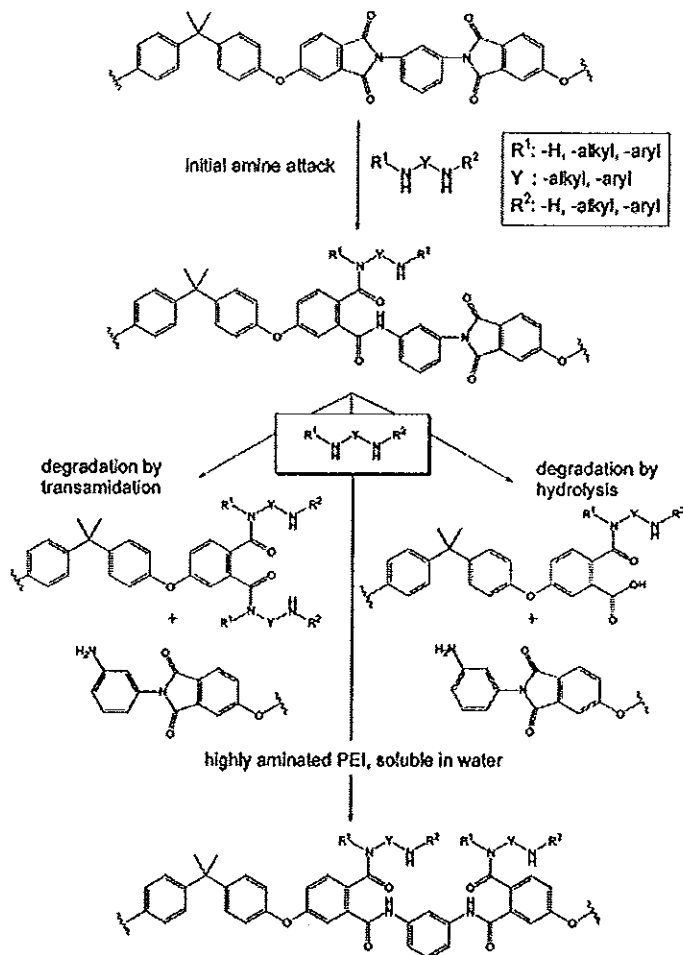
เมื่อนำเมมเบรนที่ยังไม่ผ่านการตัดแปรผิวที่เตรียมจากสารละลาย PEI ความเข้มข้น 15 และ 16 wt% มาวัดการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน ที่ความดันต่างๆ คือ 1, 2, 3 และ 4 Bar ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่ากราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าฟลักซ์ของน้ำ และความดันที่ใช้ในการทดสอบเมมเบรนทั้งสองชนิดเป็นแบบเส้นตรง ซึ่งหมายความว่าเมื่อให้ความดันในการทดสอบมากขึ้น การไหลของน้ำผ่านเมมเบรนก็มากขึ้นด้วยซึ่งลักษณะกราฟที่ได้เป็นลักษณะของเมมเบรนชนิดอัลตราฟิลเตรชัน และเมื่อนำมาคำนวณหาค่าการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (Water permeability, W_p , L/m^2 -h-Bar) ซึ่งสามารถหาได้จากความชันในกราฟของรูปที่ 4.2 จากการคำนวณพบว่าค่าการ $W_p = 147.8 L/m^2$ -h-Bar และ $10.47 L/m^2$ -h-Bar สำหรับเมมเบรนเตรียมจากสารละลาย PEI 15 และ 16 wt% ตามลำดับ

การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนจาก PEI ที่มีความเข้มข้น 15 และ 16 wt% แตกต่างกันเนื่องจากความหนืดของสารละลายที่แตกต่างกัน สารละลายที่มีความหนืดมากกว่า ทำให้การแลกเปลี่ยนเฟสระหว่างตัวทำละลายในสารละลายพอลิเมอร์ และน้ำซึ่งเป็นสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายเกิดขึ้นได้ช้า ทำให้เมมเบรนที่เตรียมได้จึงมีความหนาแน่นมากกว่า ส่งผลให้การไหลซึมผ่านของน้ำกลับลดลงเมื่อสารละลายพอลิเมอร์มีความเข้มข้นมากขึ้น ความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ที่สูงขึ้นมีผลต่อประสิทธิภาพการกรองว่า การพันกันของสายโซ่โพลีเมอร์มากขึ้น มีการขยายตัวและหดตัวได้น้อยลง ส่งผลให้เกิดการแลกเปลี่ยนระหว่างตัวทำละลายและสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายเกิดขึ้นช้าลงส่งผลให้ผิวหน้า และผนังรูพรุนของเมมเบรนมีความหนาขึ้น และผนังรูพรุนจะทะลุถึงกันได้ยากขึ้น ทำให้รูพรุนภายในเมมเบรนมีขนาดเล็กลงส่งผลให้เกิดความต้านทานต่อน้ำกลับที่ไหลผ่านเมมเบรน

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกเมมเบรนที่เตรียมจากสารละลาย PEI เข้มข้น 15 wt% เนื่องจากมีค่าการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน และค่าฟลักซ์มากกว่าเมมเบรนที่เตรียมจากสารละลาย PEI ความเข้มข้น 16wt%

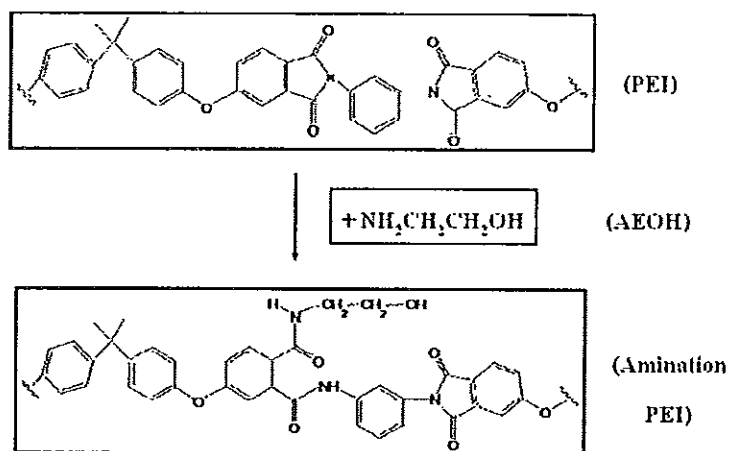
4.2 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง PEI และสารละลายเอทานอลไมด์ (AEOH solution)

เนื่องจากภายในโครงสร้างของ PEI มีหมู่อิมิด (imide group) โดย หมู่อิมิดเป็นกลุ่มที่ขาดแคลนอิเล็กตรอน หรืออิเล็กโตรฟิลิก (electrophilic group) ที่สามารถทำปฏิกิริยากับสารที่อุดมไปด้วยอิเล็กตรอน หรือสารจำพวกนิวคลีโอฟิลิก (nucleophilic reagent) เช่น สารประกอบเอมีน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเรียกว่า "อะมิเนชัน" (amination reaction) และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปทำให้ PEI เกิดการเสื่อมสภาพได้ทำให้สายโซ่โพลีเมอร์สั้นลง โดยการเสื่อมสภาพสามารถเกิดได้ 2 แบบ ตามที่ F.Sataso และคณะเสนอ คือ degradation by transamidstion และ degradation by hydrolysis ดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ปฏิกิริยาระหว่าง PEI และสารประกอบเอมีน (anilinic modification) ที่ประกอบด้วยหมู่แสดงสมบัติเฉพาะ X (F.Satosa, et al., 2003)

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้สารละลาย AEOH เป็นสารตัดแปรผิวเนื่องจากว่าสารละลาย AEOH ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลที่มีความชอบน้ำ และว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีต่อไปได้อีก และยังมีหมู่เอมีนที่คาดว่าเข้าไปทำปฏิกิริยาแทนที่แบบนิวคลีโอฟิลิกที่หมู่คาร์บอนิลของ PEI โดยตรง ทำให้วงแหวนอีไมด์แตกออก ได้หมู่เอไมด์เกิดขึ้น และได้หมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นอิสระดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่าง PEI และสารประกอบ AEOH

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้สารละลาย AEOH ที่มีความเข้มข้น 4, 6, และ 8 wt% ในการดัดแปรผิวของเมมเบรนที่เตรียมจากสารละลาย PEI 15 wt% และใช้เวลาในการดัดแปรผิวเท่ากับ 10, 20 และ 30 นาที ซึ่งสภาวะที่ได้ทำการศึกษาแสดงในตารางที่ 4.1

ตาราง 4.1 สภาวะที่ใช้ในการดัดแปรผิวเมมเบรน PEI

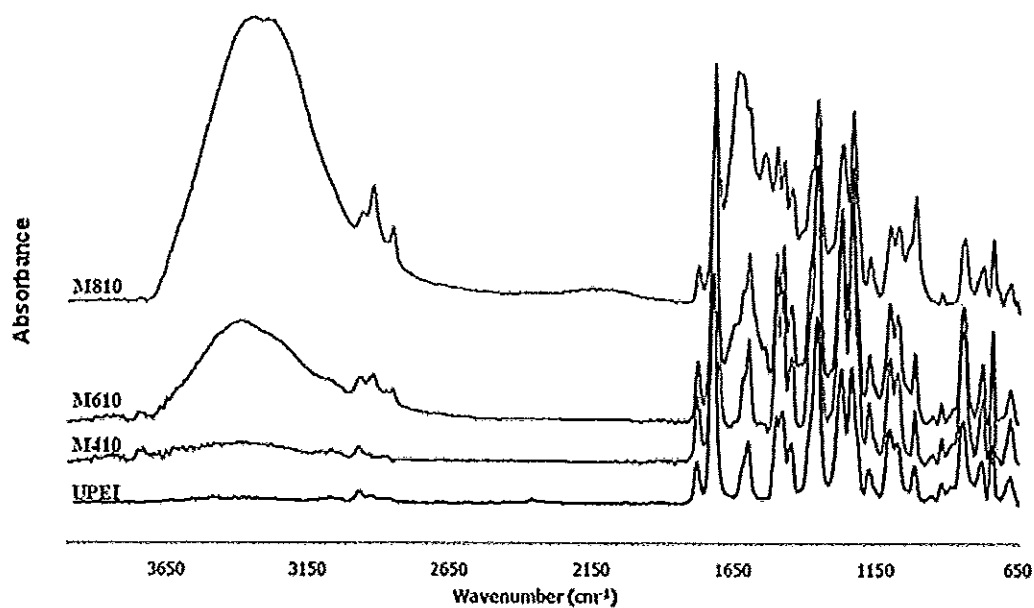
ตัวอย่าง	สภาวะในการดัดแปรผิวเมมเบรน	
	[AEOH], wt%	เวลาดัดแปรผิว, นาที
UPEI	-	-
M410	4	10
M420	4	20
M430	4	30
M610	6	10
M620	6	20
M630	6	30
M810	8	10

เพื่อยืนยันว่า AEOH ได้ทำปฏิกิริยากับเมมเบรน PEI ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิค ATR-FTIR ทำการวิเคราะห์ที่ผิวของเมมเบรน PEI ก่อน และหลังดัดแปรผิว ตารางที่ 4.2 สรุปแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏในโครงสร้างของ PEI ที่ยังไม่ดัดแปรผิว

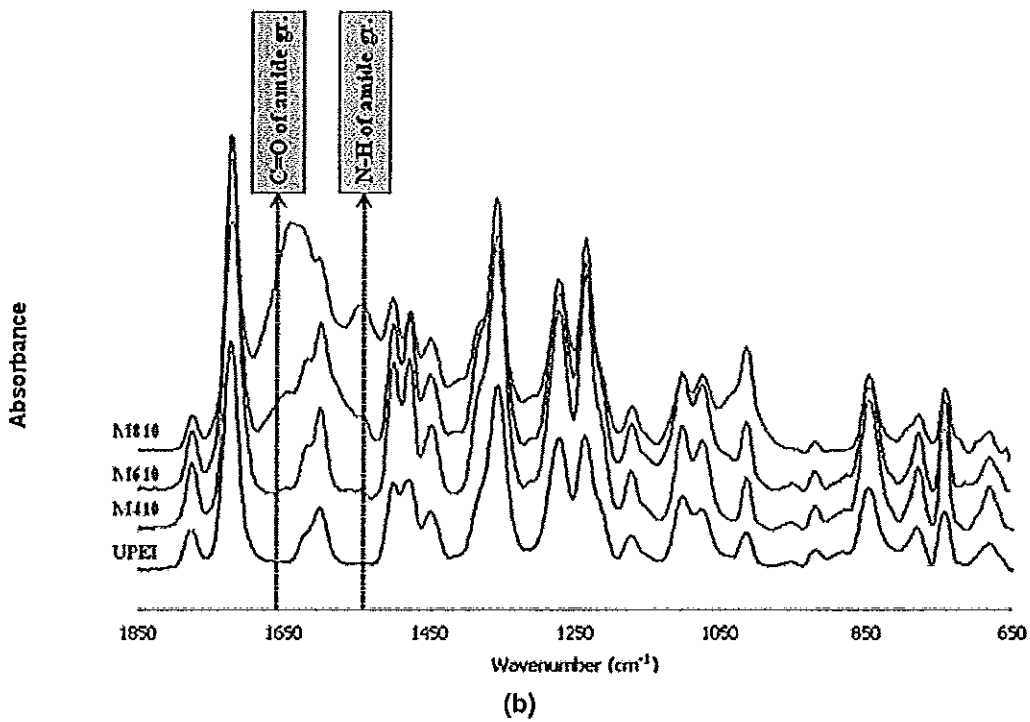
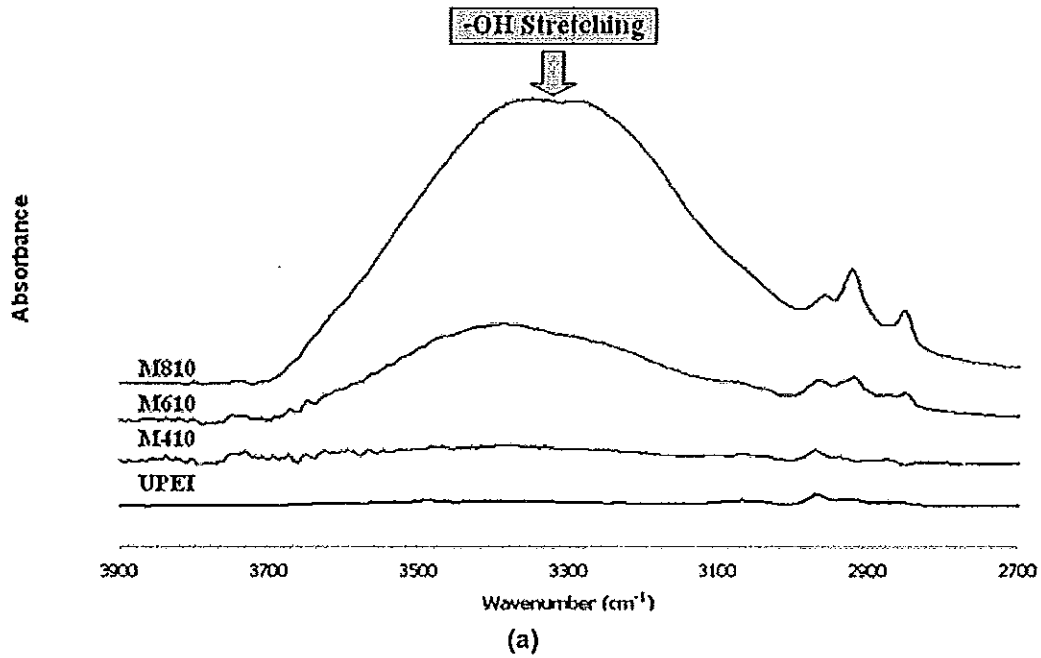
ตารางที่ 4.2 แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันของ PEI

เลขคลื่น (cm ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน
2968	เป็นการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ในหมู่เมทิลในสายโซ่หลัก
1777 และ 1720	การสั่นแบบยืดของหมู่คาร์บอนิล (C=O) ของวงแหวนอีไมด์
1356	การสั่นแบบยืดของ C-N ของวงแหวนอีไมด์
1236	การดูดกลืนของหมู่อีเทอร์

รูปที่ 4.5 และ 4.6 แสดง ATR-FTIR ของเมมเบรนที่ไม่ดัดแปรผิวและ เมมเบรนที่ทำการดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 4, 6 และ 8wt% เป็นเวลา 10 นาที



รูปที่ 4.5 ATR-FTIR ของ UPEI, M410, M610 และ M810



รูปที่ 4.6 ATR-FTIR ของ UPEI, M410, M610 และ M810 (a) การเปลี่ยนแปลงที่ตำแหน่ง 4,000-2,500 cm^{-1} (b) แสดงการเปลี่ยนแปลงที่ตำแหน่ง 1850-650 cm^{-1}

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบสเปกตรัมระหว่างเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรผิว และเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 4, 6 และ 8wt% ดังแสดงในรูปที่ 4.5 และ 4.6 แสดงให้เห็นว่าสเปกตรัมของเมมเบรนที่ดัดแปรผิว อินฟราเรดสเปกตรัมมีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด นั่นคือ

1. ความสูงของพีคที่ตำแหน่งระหว่าง $1780-1720\text{ cm}^{-1}$ ลดลง
2. ปรากฏพีคที่เลขคลื่นประมาณ 1660 cm^{-1} ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่แสดงการยืดของหมู่คาร์บอนิล C=O ของหมู่เอไมด์ และ 1550 cm^{-1} ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่แสดงการยืดของพันธะ N-H ของหมู่เอไมด์
3. ความสูงของพีคที่เลขคลื่นประมาณ 2935 cm^{-1} และ 2873 cm^{-1} สูงขึ้นเนื่องจากการยืดของ C-H ของ AEOH
4. ความสูงของพีคที่เลขคลื่นประมาณ 3600 cm^{-1} สูงขึ้นเนื่องจากการยืดของ -OH

ตารางที่ 4.3 สรุปแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันของ PEI ที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH

หมู่ฟังก์ชัน	เลขคลื่น (cm^{-1})
1550	เป็นการยืดของ N-H ในหมู่เอไมด์
1660	เป็นการยืดของ C=O ในหมู่เอไมด์
3600	เป็นการยืดของ OH

จากอินฟราเรดสเปกตรัมสามารถสรุปได้ว่าสารละลาย AEOH สามารถทำปฏิกิริยากับ PEI ได้ในตำแหน่งวงแหวนอีไมด์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิจัยของ Wolfgang Albrecht และคณะ ซึ่งใช้สารเอกซะเมทิลีนไดเอมีน เป็นสารดัดแปรผิว

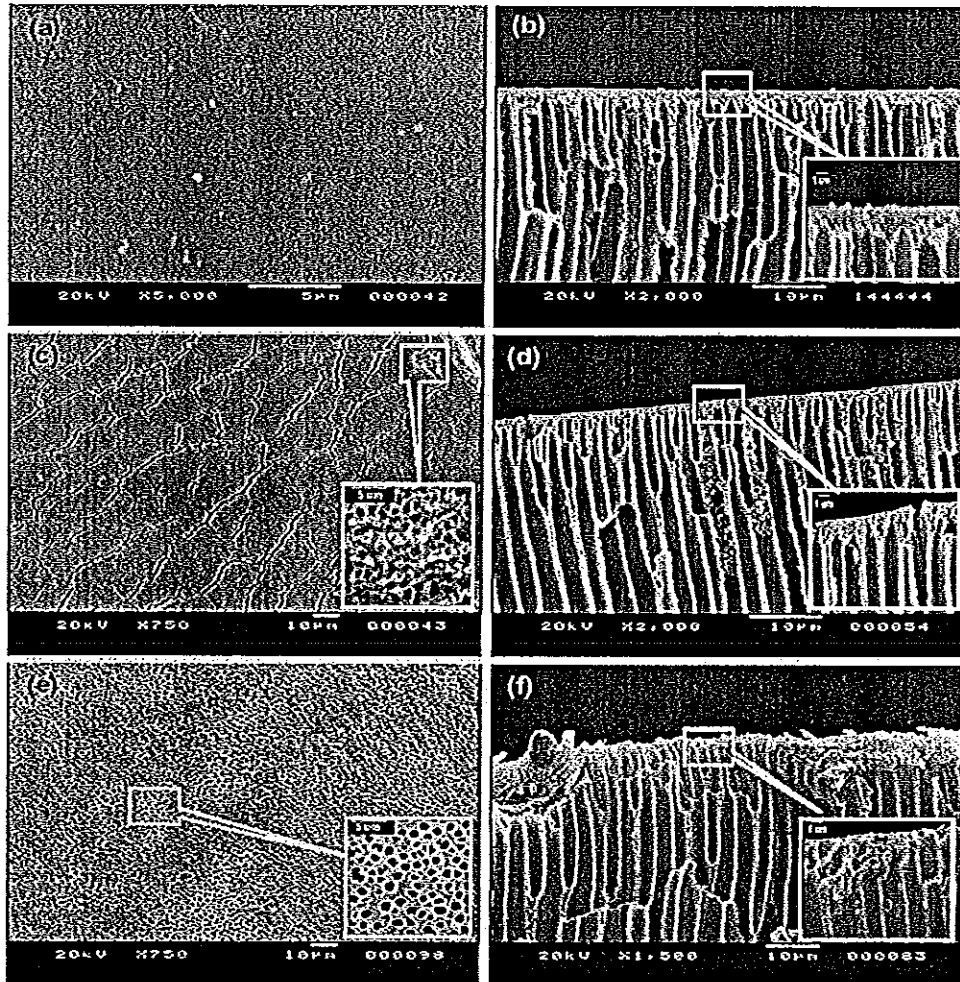
เมื่อพิจารณารูปที่ 4.5-4.6 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย AEOH สูงขึ้นการเปลี่ยนแปลงของพีคที่ตำแหน่งช่วง $1550 - 660\text{ cm}^{-1}$ และ 3600 cm^{-1} ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่แสดงลักษณะเฉพาะของหมู่เอไมด์ และหมู่ไฮดรอกซิลตามลำดับ แตกต่างกันเห็นได้ชัดนั่นคือความสูงของพีคที่ตำแหน่งบริเวณนี้มีความสูงมากขึ้น จากการเปลี่ยนแปลงสามารถสรุปได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย AEOH สูงขึ้น ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น

4.3 การศึกษาสมบัติของเมมเบรนรองรับ PEI ก่อนและหลังดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH

ในหัวข้อนี้ได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของเมมเบรนรองรับจาก PEI ก่อนและหลังดัดแปรด้วยสารละลาย AEOH เพื่อให้ได้เมมเบรนรองรับที่เหมาะสมในการนำไปเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบต่อไป สิ่งที่ต้องศึกษาคือปัจจัยที่มีผลต่อปฏิริยาระหว่าง PEI และ AEOH นั่นคือความเข้มข้นของสารละลาย AEOH และเวลาในการดัดแปร

4.3.1 สัณฐานวิทยาของเมมเบรน

ศึกษาสัณฐานวิทยาของเมมเบรนที่ทำการเตรียมได้โดยศึกษาที่ผิว และภาพตัดขวางของเมมเบรน โดยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดสามารถที่บ่งบอกถึงลักษณะภายในโครงสร้างของเมมเบรนที่เตรียมได้ ซึ่งสัณฐานวิทยาของเมมเบรนนั้นส่งผลต่อการประยุกต์ใช้งานของเมมเบรน การเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาที่ผิว และภาพตัดขวางของเมมเบรน PEI ที่ยังไม่ดัดแปรผิว และดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH สามารถทดสอบด้วยเทคนิค SEM แสดงในรูปที่ 4.7-4.8



รูปที่ 4.7 รูปถ่าย SEM ของเมมเบรนที่ตัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH 4wt% อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เมื่อ (a-b) เมมเบรนที่ไม่ได้ตัดแปรผิว (b-c) 20 นาที (c-f) 40 นาที

รูปที่ 4.7 แสดงการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาที่ผิว (ซ้าย) และภาพตัดขวางของเมมเบรน (ขวา) ที่ตัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 4 wt% ที่เวลาตัดแปรผิวต่างกัน สำหรับเมมเบรนที่ไม่ได้ตัดแปรผิว พบว่าที่ผิวมีลักษณะผิวเรียบไม่มีรูที่ผิว และเมื่อพิจารณาที่ภาพตัดขวาง พบว่าที่ผิวของเมมเบรนมีชั้นเนื้อแน่นมีความหนาเท่ากับ 1.89 ± 0.14 μm และ macrovoid ซึ่งลักษณะคล้ายนิ้วมือ (Finger like structure) มีความกว้างประมาณ 1.28 ± 0.25 μm เมื่อเมมเบรนถูกนำมาตัดแปรผิวเป็นเวลา 20 นาที พบว่าที่ผิวของเมมเบรนแตกออก และบริเวณใต้รอยแยกปรากฏรูที่มีขนาด 1.11 ± 0.22 μm เป็นจำนวนมาก และเมื่อพิจารณาภาพตัดขวางบริเวณใกล้ผิวเนื้อแน่นชั้นบนเหนือรูพรุนขนาดใหญ่คล้ายนิ้วมือพบว่า

ผิวชั้นบนบางลงเป็น $0.97 \pm 0.23 \mu\text{m}$ และเมื่อเวลาในการตัดแปรผิวนานขึ้นเป็น 40 นาที ไม่พบชั้นผิวเนื้อแน่นด้านบน (รูปที่ 4.7 (e)-(f) ซ้าย) แต่พบรูจำนวนมากที่ผิวมีขนาดใหญ่ประมาณ $1.10 \pm 0.25 \mu\text{m}$ ซึ่งมีขนาดเท่ากับความกว้างของรูพรุนขนาดใหญ่คล้ายนิ้วมือ ความหนาที่ลดลงและการหายไปของชั้นเนื้อแน่นด้านที่ผิวบนของเมมเบรนเมื่อเวลาในการตัดแปรผิวนานขึ้น เนื่องจากเกิดการเสื่อมสภาพบางส่วน (degradation) ซึ่ง Santosso และคณะอธิบายไว้ว่า การเสื่อมสภาพของ PEI สามารถเกิดได้สองแบบจากการตัดแปรด้วยสารประกอบเอมีน คือ การเสื่อมสภาพของสายโซ่พอลิเมอร์ที่และการเสื่อมสภาพเนื่องมาจากหมู่เอไมด์ในสายโซ่มากเกินไป จากผลการวิจัยอาจสรุปได้ตามที่ Santosso และคณะอธิบายไว้ ดังนี้ เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาหรือในการตัดแปรผิวของเมมเบรนด้วยสารละลาย AEOH เป็นระยะเวลาสั้น ๆ วนแหวนเอไมด์ของ PEI ได้เกิดปฏิกิริยากับหมู่เอมีนของ AEOH ทำให้วงแหวนเอไมด์แตกออกเกิดหมู่เอไมด์ และทำให้ได้หมู่ไฮดรอกซิลเกิดที่ผิวของเมมเบรน PEI ด้วย แต่เมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น ที่ผิวของเมมเบรน PEI เกิดการเสื่อมสภาพบางส่วนทำให้รูที่อยู่ชั้นใต้ผิวเนื้อแน่นชั้นบนถูกเปิดออก ส่งผลให้เมมเบรนลักษณะนี้ให้ค่าการซึมผ่านน้ำสูง และการกักกันโปรตีนชนิด BSA ต่ำ

เกิดปฏิกิริยา และการเสื่อมสภาพตัวเร็วขึ้นทำให้สัณฐานวิทยาของเมมเบรนที่ได้จากการตัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ที่มีความเข้มข้นต่างกันมีความแตกต่างกัน

เนื่องจากว่าเมมเบรนที่ถูกตัดแปรผิวด้วย AEOH 8 wt% เมื่อตัดแปรผิวได้มีการเสื่อมสภาพของผิวหน้าอย่างรวดเร็ว จึงไม่เหมาะกับการนำมาศึกษาต่อไป เนื่องจากเมมเบรนที่เตรียมได้ เปราะและแตกง่าย เมื่อนำไปทดสอบค่าการไหลผ่านของน้ำ แต่เมื่อพิจารณาถึงความเข้มข้น 4 และ 6 wt% มีลักษณะการเสื่อมสภาพไม่มากและการเปิดออกของผิวหน้าไม่มากนัก ดังนั้นในงานวิจัยในส่วนต่อไปจึงได้ทำการศึกษาความเข้มข้นของสารตัดแปรผิวโดยใช้ AEOH ความเข้มข้น 4 และ 6 wt%

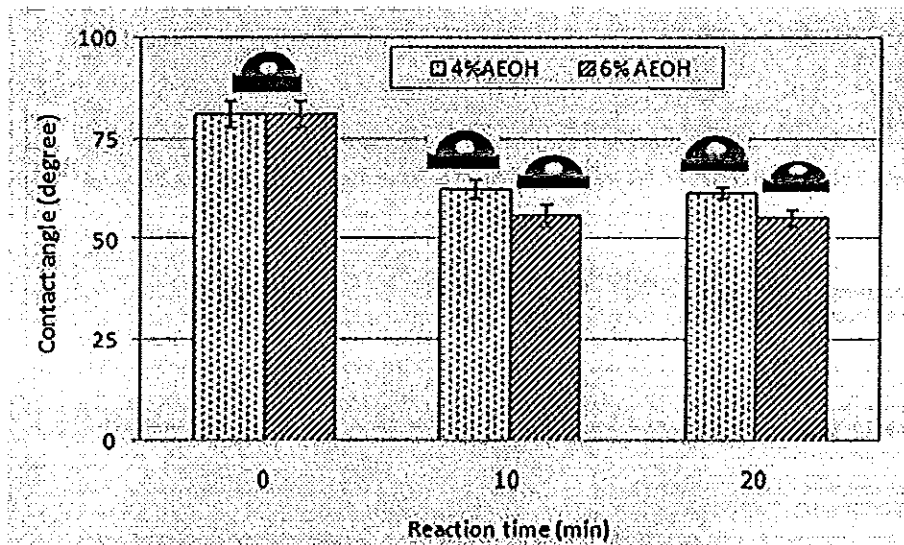
4.3.2 การศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรนรองรับก่อนและหลังการตัดแปรผิวด้วยสารละลายเอทานอลาไมด์

เนื่องจากว่างานวิจัยนี้ต้องการเตรียมเมมเบรนที่มีความชอบน้ำเพื่อลดการอุดตันของ เมมเบรนในระหว่างกระบวนการกรองสารจำพวกโปรตีน หรืออนุภาคที่ไม่ชอบน้ำแขวนลอยอยู่ในน้ำ เมื่อเมมเบรนมีความชอบน้ำจะทำให้โมเลกุลน้ำมารวมกันเกิดเป็นชั้นน้ำที่ผิวหน้าของเมมเบรนขณะเดียวกันจะผลักโมเลกุลของสารอื่นให้ห่างออกไปจากผิวหน้าของเมมเบรน จึงเกิดการถ่ายโอนเฉพาะโมเลกุลของน้ำผ่านเมมเบรนทางรูพรุน (ขันทอง, 2547)

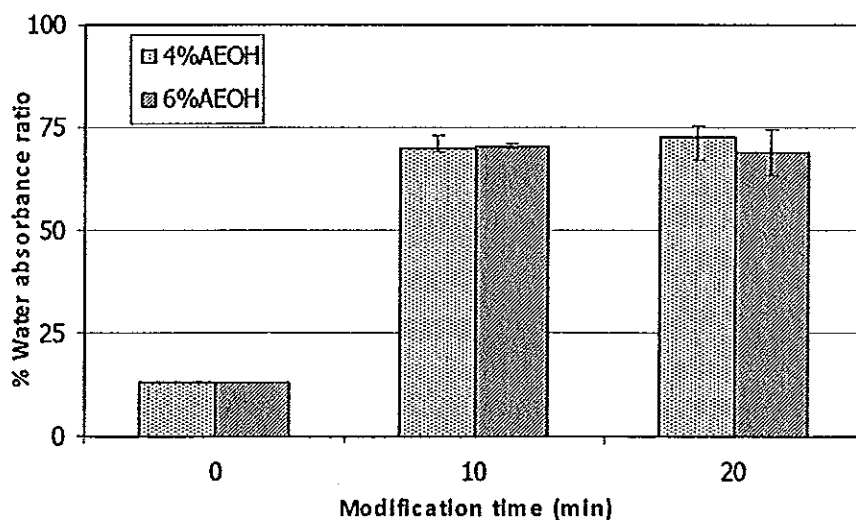
โดยทั่วไปวิธีการอย่างง่ายที่นิยมใช้ในการศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรน คือ การวัดมุมสัมผัส (contact angle, CA) ระหว่างผิวของเมมเบรน และผิวของหยดน้ำ แต่อย่างไรก็ตาม การวัดมุมสัมผัสก็ยังไม่สามารถบอกได้อย่างแท้จริงว่าที่ผิวของเมมเบรนที่มีรูพรุนมีความชอบน้ำหรือไม่ เนื่องจากแรงดูดซึมของรูพรุนของเมมเบรน (capillary force) ที่เกิดขึ้นในรูพรุนของเมมเบรน การหดตัวของเมมเบรนเมื่อเมมเบรนแห้ง (contraction in dried state) ความหยาบที่ผิวของเมมเบรน (roughness) เป็นต้น (Zhu L-P, et al., 2008) ดังนั้นในการศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรนแบบมีรูพรุนโดยการวัดมุมสัมผัสทำได้ยาก แต่ในงานวิจัยจำนวนไม่น้อย (Zhu L-P, et al, 2008, Thaniguchi Zhu L-P, et al 2001, Zao W Zhu L-P, et al, 2008) ยังคงใช้เทคนิคนี้ในการศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรนในเบื้องต้น นอกจากนั้นในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาอัตราส่วนของการดูดซับน้ำ (water absorbance ratio, WA) (Zhu L-P, et al, 2008, Arthanareeswaran, et al, 2009) ด้วยเพื่อเพิ่มความน่าเชื่อถือในการศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรน ดังรูปที่ 4.10

การวัดมุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำที่หยดลงบนผิวเมมเบรนสามารถบอกลักษณะเมมเบรนที่เตรียมได้ว่ามีความชอบน้ำมากน้อยเพียงใด ถ้าเมมเบรนที่เตรียมได้มีความชอบน้ำทำให้มุมสัมผัสที่วัดได้ระหว่างหยดน้ำและผิวของเมมเบรนนั้นมีค่าน้อยลง แต่ในทางกลับกันถ้ามุมสัมผัสที่วัดได้ มีค่ามากแสดงว่าเมมเบรนที่เตรียมได้นั้นมีความชอบน้ำน้อย รูปที่ 4.9 แสดงมุมสัมผัสของเมมเบรนที่ตัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 4 และ 6 wt% ในงานวิจัยนี้ พบว่าเมื่อตัดแปรผิวเมมเบรนนานขึ้น และใช้ความเข้มข้นของสารละลาย AEOH มาก

ขึ้น มุมสัมผัสที่วัดได้มีขนาดลดลง แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนที่เตรียมได้มีความชอบน้ำมากขึ้น ซึ่ง *F.Santoso* และคณะ ให้เหตุผลไว้ คือเมื่อตัดแปรผิวด้วยสารประกอบเอมีนทำให้เมมเบรน UPEI มีโครงสร้างทางเคมีเปลี่ยนไปโดยปรากฏหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัวทางเคมีที่มีความชอบน้ำมาก นอกจากนั้นบริเวณผิวหน้าของเมมเบรนที่เตรียมได้โดนเปิดออก ซึ่งปัจจัยเหล่านี้เป็นผลทำให้ มุมสัมผัสมีค่าลดลง



รูปที่ 4.9 มุมสัมผัสของเมมเบรนที่ตัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ที่มีความเข้มข้น 4 และ 6 wt%

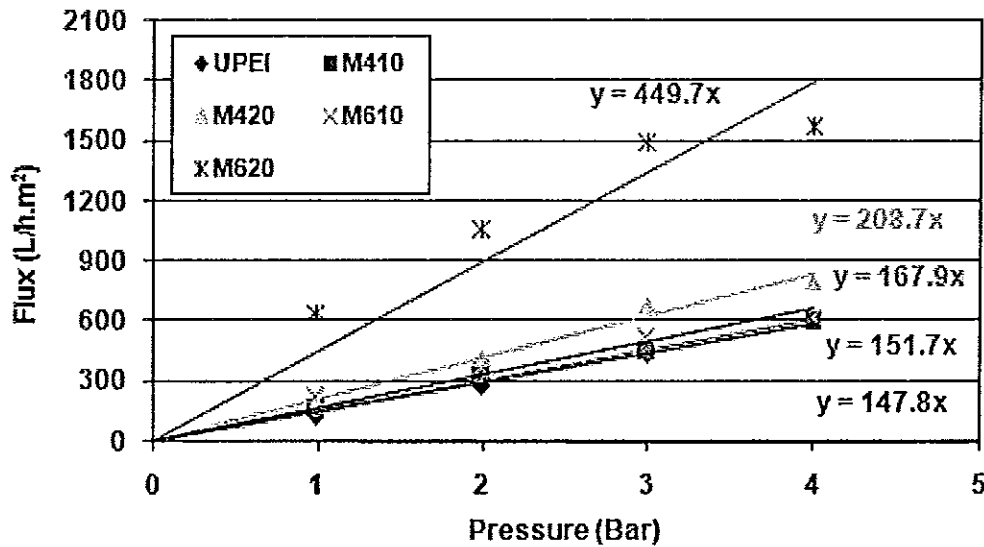


รูปที่ 4.10 การดูดซับน้ำเมมเบรนที่ตัดแปรผิวกับสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 4 และ 6 wt% เป็นเวลา 10 และ 20 นาที เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ตัดแปรผิว

รูปที่ 4.9-4.10 แสดงค่ามุมสัมผัส และการดูดซับน้ำของเมมเบรนที่ไม่ตัดแปรมีผิว และตัดแปรมีผิวแล้วด้วยสารละลาย AEOH ที่ความเข้มข้น 4 wt% และ 6 wt% ที่เวลาของการตัดแปรมีผิวต่างกัน จากกราฟแสดงให้เห็นว่าค่ามุมสัมผัสมีค่าลดลงจาก 81.34 ± 3.10 (สำหรับ UPEI) เป็น 62.72 ± 2.43 และ 56.23 ± 1.27 ในเวลาการตัดแปรมีผิว 10 นาที และมีค่าลดลงเป็น 61.77 ± 2.60 และ 47.38 ± 1.55 สำหรับเมมเบรนที่ตัดแปรมีผิวด้วยสารละลาย AEOH ที่ความเข้มข้น 4 wt% และ 6 wt% ตามลำดับ เมื่อเวลาในการตัดแปรมีผิวนานขึ้น ค่ามุมสัมผัสลดลงสำหรับเมมเบรนที่ตัดแปรมีผิวด้วย AEOH ทั้งสองความเข้มข้น แต่เมื่อเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของสารละลาย AEOH พบว่าเมมเบรนที่ตัดแปรมีผิวด้วยสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 6 wt% ให้ค่ามุมสัมผัสที่ต่ำกว่าเมมเบรนที่ตัดแปรมีผิวด้วยสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 4 wt% เพียงเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย AEOH สูงขึ้นทำให้อัตราในการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่า และบริเวณผิวถูกเปิดออกมากขึ้น เมมเบรนมีความชอบน้ำมากขึ้นนั่นเอง เมื่อพิจารณากราฟรูปที่ 4.10 พบว่าค่า WA สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ตัดแปรมีผิว และมีค่าค่อนข้างคงที่เมื่อเวลาในการตัดแปรมีผิวนานขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากว่าบริเวณผิวเมมเบรนที่ตัดแปรมีผิว มีหมู่ฟังก์ชันที่ที่ชอบน้ำเกิดขึ้นบริเวณผิว (หมู่ไฮดรอกซิล และหมู่เอไมด์) ซึ่งสามารถยืนยันได้จากการทดสอบ ATR-FTIR และนอกจากนี้พบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลาย AEOH มากขึ้น และระยะเวลาในการตัดแปรมีผิวนานขึ้น บริเวณผิวของเมมเบรนถูกเปิดออกมากขึ้น เป็นผลทำให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีดูดซับน้ำมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ตัดแปรมีผิว

4.3.3 การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (Water permeability, W_p)

การวัดการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนเป็นการบอกถึงคุณลักษณะของเมมเบรนซึ่งสามารถทำได้โดยการวัดฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนที่ความดันคงที่ และเมื่อเพิ่มความดันค่า ฟลักซ์จะเพิ่มขึ้นโดยแปรผันตรงกับความดันดังแสดงในรูปที่ 4.11 ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความดันที่มีต่อค่าฟลักซ์สำหรับเมมเบรน PEI ที่ถูกตัดแปรมีผิวด้วยสารละลาย AEOH ที่ความเข้มข้น 4 wt% และ 6 wt% เมื่อเวลาในการตัดแปรมีผิวต่างกัน ตามลำดับ เมื่อพิจารณากราฟในรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่อเวลาในการตัดแปรมีผิวเมมเบรน PEI ด้วยสารละลาย AEOH นานขึ้น ค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนมีค่ามากขึ้น และเมื่อพิจารณาความเข้มข้นของสารละลาย AEOH ที่ใช้ในการตัดแปรมีผิว พบว่าเมื่อใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นมากขึ้นกล่าวคือ ความเข้มข้น 6 wt% ทำให้เมมเบรน PEI ถูกทำปฏิกิริยากับสารละลาย AEOH ด้วยอัตราที่เร็วกว่า ซึ่งส่งผลให้เกิดเสื่อมสภาพตัวของเมมเบรนด้วยอัตราที่เร็วกว่า ทำให้อุณหภูมิที่ผิวชั้นบนเปิดออก ทำให้ค่าฟลักซ์สูงขึ้น แต่เมื่อพิจารณาเมมเบรนที่ตัดแปรมีผิวด้วยสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 6 wt เมื่อเพิ่มความดันเป็น 4 Bar พบว่าค่าฟลักซ์ลดลง เนื่องจากเมมเบรนที่เตรียมได้ เกิดการอัดแน่นของรูพรุนและช่องว่างภายในตัวเมมเบรน (pore packing) จึงทำให้ค่าฟลักซ์มีค่าลดลง

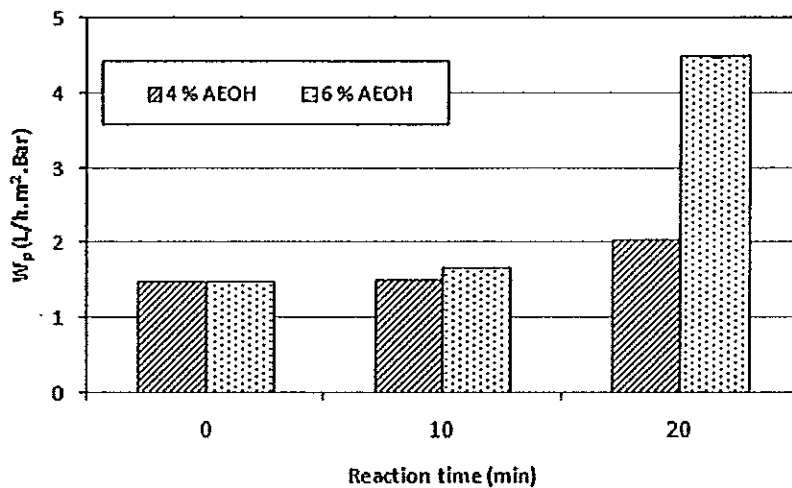


รูปที่ 4.11 พลักร์ของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 4 และ 6 wt% เป็นเวลา 10 และ 20 นาที เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ดัดแปรผิว

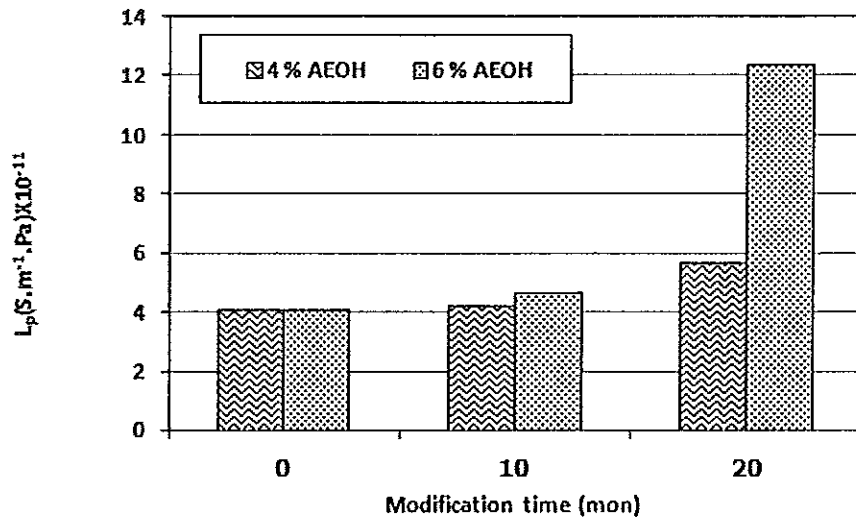
ความชันที่ได้จากกราฟรูปที่ 4.11 สามารถนำมาคำนวณหาการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (water permeability, W_p) ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ทำให้สามารถสรุปได้ว่าเมื่อเวลาในการดัดแปรผิวนานขึ้น และความเข้มข้นของสารละลาย AEOH สูงขึ้น ส่งผลให้ค่าการซึมผ่านน้ำผ่านเมมเบรนมากขึ้น และมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสูงขึ้นเท่ากับ 6 wt% นั่นคือค่าการซึมผ่านเพิ่มขึ้น 449.77 L/m^2 -h-Bar เมื่อเมมเบรน UPEI ถูกดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH เป็นเวลา 20 นาที จากเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรผิวซึ่งมีค่าการซึมผ่านเท่ากับ 147.85 L/m^2 -h-Bar (เมมเบรน UPEI ถูกดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 6 wt% เป็นเวลา 20 นาที ค่าการซึมผ่านเท่ากับ 499.77 L/m^2 -h-Bar)

เมื่อทำการเปลี่ยนหน่วยของค่าการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนจาก L/m^2 -h-Bar เป็น $m \cdot s^{-1} Pa^{-1}$ ซึ่งเป็นหน่วยของสภาพการยอมให้น้ำผ่านเมมเบรน (hydraraulic permeability, L_p) ดังแสดงในรูปที่ 4.13 ค่าการยอมให้น้ำผ่านของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลายเอททานอลความเข้มข้น 4 และ 6 wt% ซึ่งจากรูป 4.14-4.15 พบว่า W_p และ L_p ของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวมีค่ามากกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรผิวและ W_p และ L_p มีค่ามากขึ้นเมื่อใช้ความเข้มข้นของ AEOH และเวลาในการดัดแปรผิวนานขึ้น

จากตารางที่ 3.1 เป็นการแบ่งชนิดของเมมเบรนโดยใช้สภาพการยอมให้น้ำผ่านเมมเบรน ซึ่งค่านี้จะสามารถแบ่งชนิดของเมมเบรนในการนำไปใช้งาน ซึ่งเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรผิว ($L_p = 4.07 \times 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) นั้น พบว่ามีค่าสภาพการยอมให้น้ำผ่านอยู่ในช่วงของอัลตราฟิลเตรชัน และเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วย AEOH ความเข้มข้น 4 wt% เป็นเวลา 10 และ 20 นาที ($L_p = 4.18 \times 10^{-10}$, $4.48 \times 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) และ 6 wt% เป็นเวลา 10 และ 20 นาที ($L_p = 5.65 \times 10^{-11}$, $1.24 \times 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) พบว่าเมมเบรนที่เตรียมได้อยู่ในช่วงของอัลตรา-ฟิลเตรชัน เช่นกัน



รูปที่ 4.12 การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนของเมมเบรนที่ใช้สารดัดแปรผิว 4 และ 6 wt% AEOH เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรผิว



รูปที่ 4.13 สภาพการยอมให้น้ำผ่านของเมมเบรนที่ใช้สารตัดแปรผิว 4 และ 6 wt% AEOH เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ตัดแปรผิว

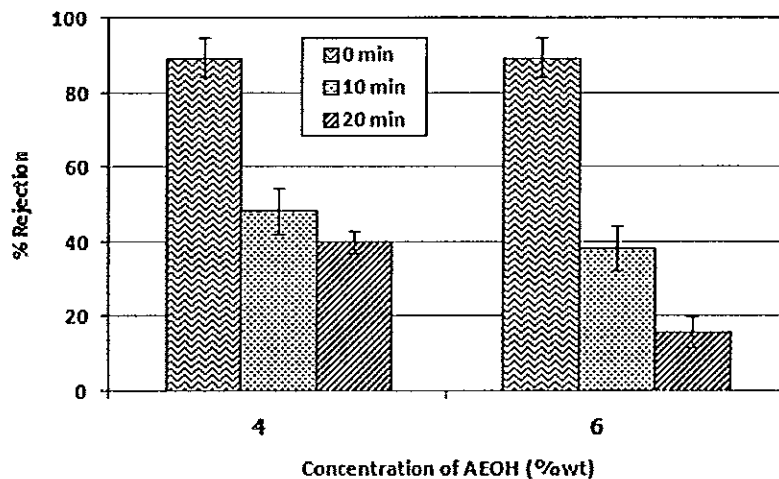
การไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนในกระบวนการกรองปกติขึ้นกับสองปัจจัยที่สำคัญคือ โครงสร้างของเมมเบรน ซึ่งหมายถึงความหนาของชั้นผิว ขนาดรูพรุน และปัจจัยที่สองคือความชอบน้ำของเมมเบรน โดยที่ความชอบน้ำของเมมเบรนเป็นสมบัติของเมมเบรนที่ลดความต้านทานในการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน ดังนั้นการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนจึงสูงขึ้น (L-P Zhu, et al , 2007, I.M. Wienk , et al ., 1995 และ M. Wang, et al ., 2006) จากงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่าปัจจัยเหล่านี้ทำให้เมมเบรน UPEI ที่ตัดแปรแล้วมีค่าการไหลผ่านของน้ำสูงขึ้น

4.3.4 การทดสอบการกักกันโปรตีน BSA

ค่าการกักกันเป็นค่าที่สามารถเชื่อมขวางกับขนาดของรูพรุน หรือใช้แทนขนาดของรูพรุนของเมมเบรน BSA เป็นโปรตีนชนิดหนึ่งที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่ประมาณ 67,000 ดาลตัน เป็นสารต้นแบบที่นิยมนำมาใช้ในการทดสอบหาค่าการกักกัน เช่น ถ้าเมมเบรนมีค่าการกักกันโปรตีน BSA 50 % หมายความว่า เมมเบรนชนิดนี้สามารถกักกันโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 67,000 ดาลตัน ได้ 50 % และตัวถูกละลายที่เหลืออีก 50% ไหลผ่านเมมเบรนเช่นเดียวกับตัวถูกละลายชนิดอื่นที่มีน้ำหนักโมเลกุลเล็กกว่า 67,000 ดาลตัน

ในงานวิจัยนี้โปรตีน BSA ที่มีความเข้มข้น 1 g/L ถูกใช้เป็นสารละลายป้อน โดยใช้ความดันคงที่ 1 Bar ทดสอบการกักกันโปรตีน BSA ของเมมเบรนที่ตัดแปรผิว และไม่ตัดแปรผิวด้วยสารละลายเอททานอลาไมด์ ความเข้มข้น 4 และ 6 wt% โดยผลการวิจัยในรูปที่ 4.14 แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนที่ตัดแปรผิวแล้วให้ค่าการกักกันโปรตีน BSA ลดลงเมื่อความเข้มข้น

สารละลาย AEOH ที่ใช้ตัดแปรมีความเข้มข้นมากขึ้น และเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น เนื่องจากว่าที่สภาวะดังกล่าว ที่ผิวของเมมเบรนเปิดออกซึ่งสามารถยืนยันผลได้จากรูป SEM (รูปที่ 4.7-4.8) ทำให้โมเลกุลของโปรตีนบางส่วนในสารละลายผ่านรูที่เปิดออกทำให้ค่าการกักกันโปรตีนลดลงอย่างมาก



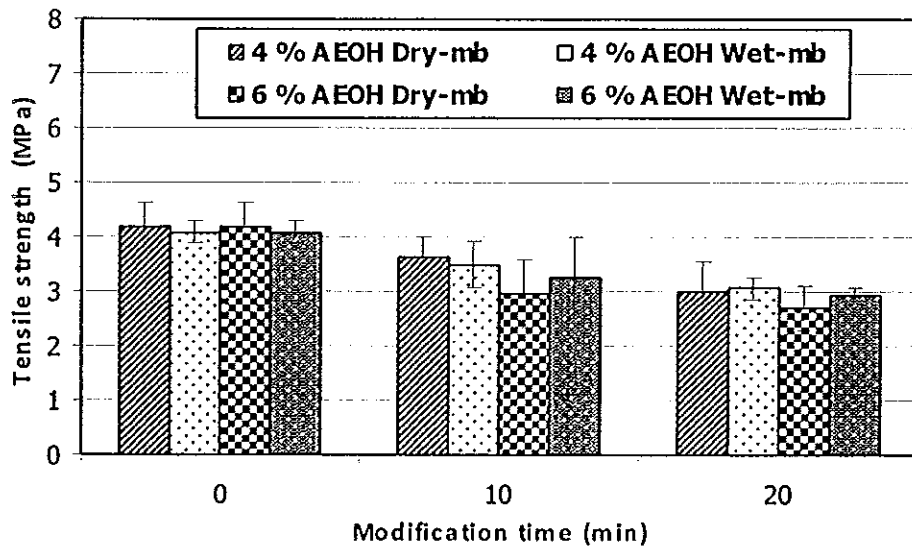
รูปที่ 4.14 เปอร์เซนต์การกักกันโปรตีนของเมมเบรนที่ตัดแปรมีและไม่ตัดแปรมีด้วยสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 4 และ 6wt%

4.3.5 ความแข็งแรงเชิงกลของเมมเบรนรองรับ

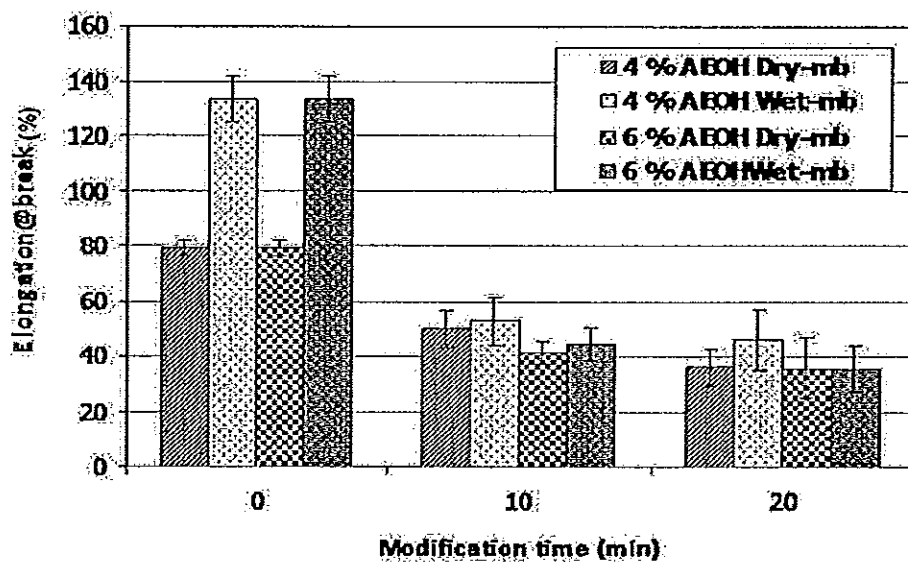
เนื่องจากว่าในการนำเมมเบรนไปใช้งาน คุณสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของเมมเบรน คือ ต้องมีความแข็งแรงเชิงกล เพื่อให้สามารถนำไปใช้งานในสภาวะที่มีความดันสูงกว่าปกติ โดยไม่เกิดการฉีกขาดโดยปกติแล้วเมื่อนำเมมเบรนมาใช้งานเมมเบรนมักจะอยู่ในสภาวะที่เปียกน้ำ ดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้มีการวัดความแข็งแรงของเมมเบรนทั้งในสภาวะที่เมมเบรนแห้ง และเปียกน้ำ ในการเตรียมเมมเบรนที่เปียกน้ำในการวิจัยได้นำเมมเบรนที่เตรียมได้ทั้งก่อนและหลังการตัดแปรมีเก็บไว้ในน้ำกลั่นจนกระทั่งนำมาทดสอบแรงดึง

จากรูปที่ 4.15-4.16 พบว่าเมมเบรนที่ตัดแปรมีด้วยสารละลาย AEOH มีค่าความต้านทานลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ตัดแปรมีทั้งสภาวะเปียก (4.08 ± 0.2 MPa) และสภาวะแห้ง (4.2 ± 0.43 MPa) และระยะยืด ณ จุดขาดมีผลในทำนองเดียวกับระยะยืด ณ จุดขาด โดยเมมเบรนที่ตัดแปรมีด้วยสารละลาย AEOH มีระยะยืด ณ จุดขาดลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ตัดแปรมีทั้งสภาวะเปียก (133.28 ± 8 %) และสภาวะแห้ง (79.12 ± 3 %) ซึ่งความต้านทานแรงดึง และระยะยืด ณ จุดขาด มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้น

สารละลาย AEOH จาก 4 wt% เป็น 6 wt% และเมื่อเวลาในการดัดแปรผิวเพิ่มขึ้น ซึ่งค่าความต้านทานแรงดึง และระยะยืด ณ จุดขาด แสดงในตารางที่ 4.4-4.5



รูปที่ 4.15 สมบัติการต้านทานแรงดึงของเมมเบรนเปียกและแห้ง ที่ดัดแปรผิวด้วย AEOH ความเข้มข้น 4 และ 6 wt% เปรียบเทียบกับเวลาในการดัดแปรผิว



รูปที่ 4.16 ระยะยืด ณ จุดขาด ของเมมเบรนเปียกและแห้ง ที่ดัดแปรผิวด้วย AEOH ความเข้มข้น 4 และ 6 wt% เปรียบเทียบกับเวลาในการดัดแปรผิว

ตาราง 4.4 ความต้านทานต่อแรงดึงของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วย AEOH

Modification time (min)	Tensile Strength (MPa)			
	4 wt% AEOH		6 wt% AEOH	
	Dry	Wet	Dry	Wet
0	4.2 ± 0.43	4.08 ± 0.20	4.2 ± 0.43	4.08 ± 0.20
10	3.63 ± 0.35	3.48 ± 0.41	2.97 ± 0.62	2.93 ± 0.73
20	2.98 ± 0.62	3.06 ± 0.19	2.7 ± 0.40	2.53 ± 0.14

ตาราง 4.5 ระยะยืด ณ จุดขาดของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วย AEOH

Modification time (min)	Elongation @ break (%)			
	4 wt% AEOH		6 wt% AEOH	
	Dry	Wet	Dry	Wet
0	79.12 ± 3	133.28 ± 8	79.12 ± 3	133.28 ± 8
10	49.78 ± 7	52.81 ± 7	41.31 ± 9	44.57 ± 11
20	35.99 ± 4	45.79 ± 11	35.67 ± 6	35.44 ± 8

จากรูปที่ 4.15-4.16 เมื่อพิจารณาเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วย AEOH ที่มีความเข้มข้น 4 และ 6 wt% เมื่อเวลาในดัดแปรนานขึ้นและความเข้มข้นของสารละลาย AEOH มากขึ้น ส่งผลให้ค่าความต้านทานแรงดึง (tensile strength) ลดลง (รูปที่ 4.15) และระยะยืด ณ จุดขาดลดลงเช่นกัน ที่เป็นเช่นนี้เพราะเมื่อใช้เวลานานขึ้นและความเข้มข้นสารมากขึ้นส่งผลต่ออัตราการเสื่อมสภาพของเมมเบรนมากขึ้น เมมเบรนในสภาวะเปียกแสดงค่าความต้านทานต่อแรงดึงลดลงเล็กน้อยเท่านั้น ในขณะที่ระยะยืด ณ จุดขาดมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเมมเบรนที่เตรียมได้นั้นมีความแข็งแรงมากพอที่จะนำไปทดสอบในกระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน

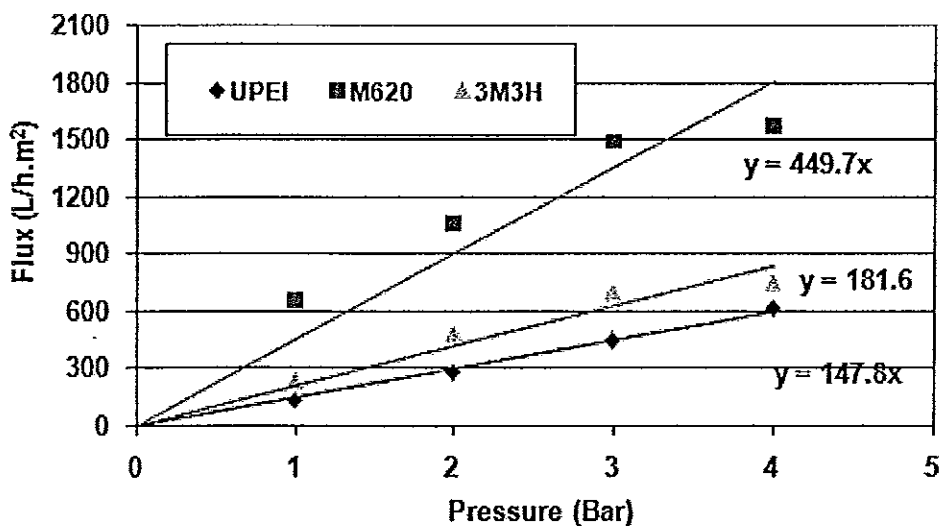
4.4 การเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบ PEI และ PVA (PEI/PVA membrane-composite)

จากงานวิจัยพบว่า PEI เมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ด้วยความเข้มข้น 6 wt% เป็นเวลา 20 นาที (M620) ส่งผลให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีค่าฟลักซ์สูงกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรผิวทั้งนี้เนื่องมาจากผิวหน้าของเมมเบรนถูกเปิดออกซึ่งสามารถยืนยันได้จาก SEM และเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ยังปรากฏหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำเกิดขึ้นบนผิวเมมเบรนซึ่งสามารถยืนยันได้จากผลของ ATR-FTIR แต่ พบว่าเมมเบรน M620 ที่เตรียมได้ กลับมีความแข็งแรงลดน้อยเมื่อเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH แต่เมมเบรน M620 ก็ยังมีความแข็งแรงมากกว่าเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ด้วย

ความเข้มข้น 6wt% เป็นเวลา 30 นาที ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือก M620 มาเป็นเมมเบรนรองรับสำหรับเตรียมเป็นเมมเบรนเชิงประกอบ ซึ่งการเตรียมเป็นเมมเบรนเชิงประกอบสามารถที่จะเพิ่มความแข็งแรงให้กับเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้

ดังนั้นในงานวิจัยส่วนต่อไปจึงเคลือบผิวของเมมเบรนที่การตัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH แล้วด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (poly(vinyl alcohol), PVA) ใช้สารละลายกลูตารัลดีไฮด์ (glutaraldehyde, GA) เป็นสารในการเชื่อมขวาง ในงานวิจัยนี้คาดว่าหมู่ไฮดรอกซิลของ PEI เชื่อมขวางกับหมู่ไฮดรอกซิลของ PVA ด้วย GA เพื่อเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงระหว่างชั้นรองรับ และชั้นว่องไว เพื่อให้ได้เมมเบรนที่มีสมบัติที่ชอบน้ำมีความทนทานในการนำไปใช้งานรวมทั้งมีค่าการไหลผ่านของน้ำสูงด้วย

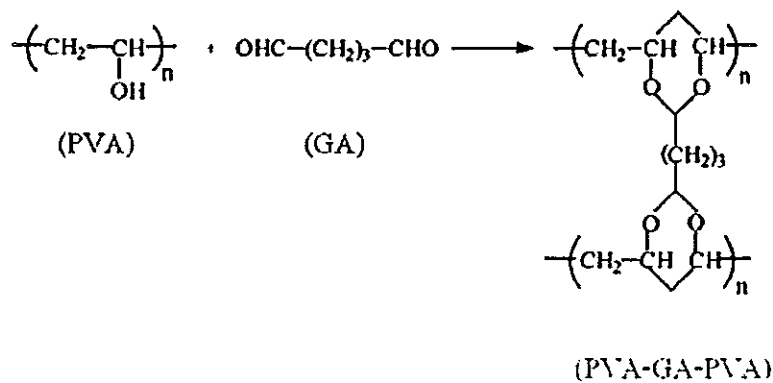
จากรูปที่ 4.17 พบว่าค่าฟลักซ์ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้มีค่าฟลักซ์มากกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ตัดแปรผิว แต่มีค่าน้อยกว่าเมมเบรนที่ตัดแปรผิวด้วย AEOH ความเข้มข้น 6 wt% และเมื่อนำมาคำนวณหาค่าการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (Water permeability, W_p , $L/m^2 \cdot h \cdot Bar$) ซึ่งสามารถหาได้จากความชันในกราฟของรูปที่ 4.17 จากการคำนวณพบว่าเมมเบรนเชิงประกอบมีค่า $W_p = 181.6 L/m^2 \cdot h \cdot Bar$ เมมเบรนที่ไม่ได้ตัดแปรผิวมีค่า $W_p = 147.86 L/m^2 \cdot h \cdot Bar$ และเมมเบรนที่ตัดแปรผิวมีค่า $W_p = 449.7 L/m^2 \cdot h \cdot Bar$



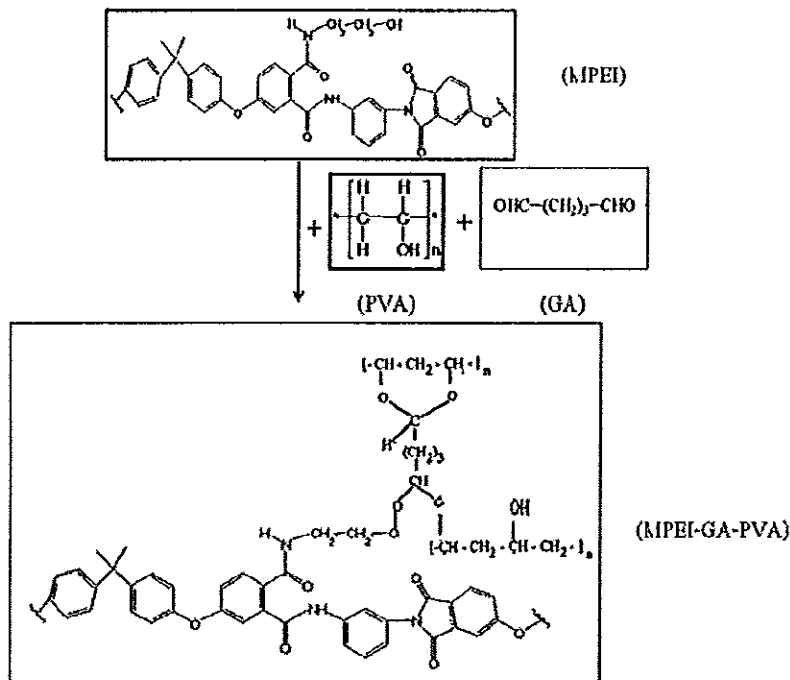
รูปที่ 4.17 ฟลักซ์น้ำกลั่นของเมมเบรนที่เตรียมจากสารละลายพอลิอีเทอร์อิมิด ความเข้มข้น 15 wt% (UPEI) เมมเบรนที่ตัดแปรผิวด้วยสารละลายเอททานอล (M620) และเมมเบรนที่เคลือบสารละลาย PVA 3 wt% ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ณ ความดัน 1, 2, 3 และ 4 Bar

4.4.1 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง PVA และเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วย AEOH

เมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH สามารถเตรียมเป็นเมมเบรนเชิงประกอบได้โดยการเคลือบด้วยสารละลาย PVA โดยมีการใช้สารละลาย GA ความเข้มข้น 25 wt% เป็นสารเชื่อมขวางระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนผิวของเมมเบรนที่ดัดแปรผิว และหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ในโครงสร้างของ PVA



รูปที่ 4.18 ปฏิกิริยาระหว่าง PVA กับ GA



รูปที่ 4.19 โครงสร้างเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้จากการเคลือบสารละลาย PVA ลงบนผิวเมมเบรนโดยใช้ GA เป็นตัวเชื่อมขวาง

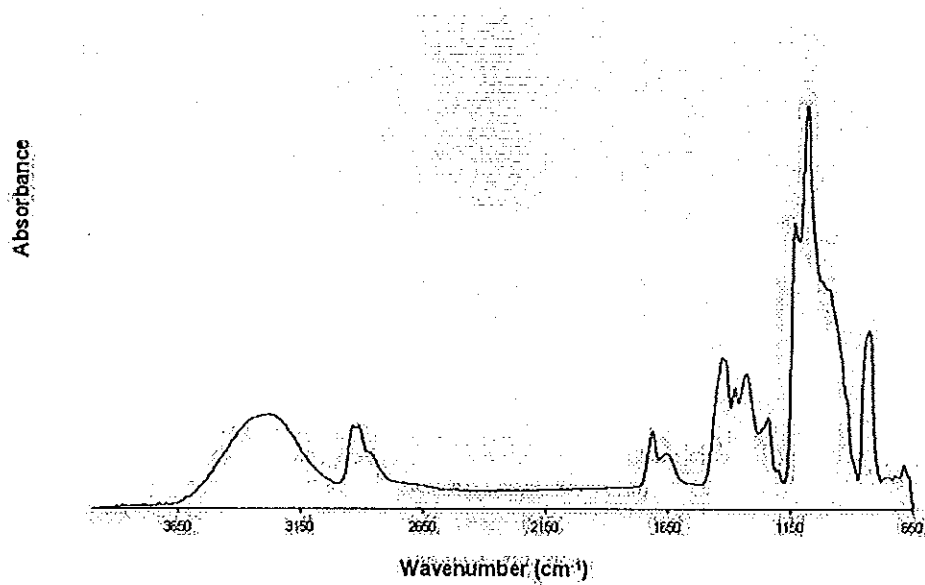
โดยในงานวิจัยนี้มีการใช้ PVA ในการเคลือบผิวเมมเบรนเนื่องจาก PVA สามารถละลายน้ำได้ดีเนื่องจากเป็นสารที่ชอบน้ำ และภายในโครงสร้างของ PVA นั้นยังมีหมู่ไฮดรอกซิลมากเกินพอที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางกับหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของเมมเบรนที่ทำการดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH โดยมีการใช้สารละลาย GA ในการเชื่อมขวางไฮดรอกซิลของ PVA และไฮดรอกซิลของเมมเบรนที่ปรากฏอยู่บนในโครงสร้าง ในส่วนของการเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบมีการใช้สารละลาย PVA ความเข้มข้น 3, 5 และ 10 wt% โดยมีการใช้สารละลาย GA ความเข้มข้น 25 wt% และใช้เวลาในการให้ความร้อน 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง ซึ่งสภาวะในการศึกษาแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 สภาวะในการเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 และ UPEI

ตัวอย่าง	สภาวะเตรียมเมมเบรน	
	ความเข้มข้น PVA (wt%)	เวลาในการให้ความร้อน (ชั่วโมง)
3U3H	3	3
3M3H	3	3
3M4H	3	4
3M5H	3	5
3M6H	3	6
5M3H	5	3
5M4H	5	4
5M5H	5	5
5M6H	5	6
10M3H	10	3
10M4H	10	4
10M5H	10	5
10M6H	10	6

เพื่อเป็นการยืนยันหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้าง PVA สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้จริงกับหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้างของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH โดยมี GA เป็นสารเชื่อมขวางระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้าง PVA และบนโครงสร้างเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ในงานวิจัยนี้ได้นำเมมเบรนชนิด 3U3H และ 3M3H มาละลายในคลอโรฟอร์ม โดยตั้งสมมติฐานว่าถ้ามีการเชื่อมขวางระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวเมมเบรนรองรับ PEI และ PVA หลังจากนำแผ่นเมมเบรนเชิงประกอบแช่ในคลอโรฟอร์มที่มากเกินไป

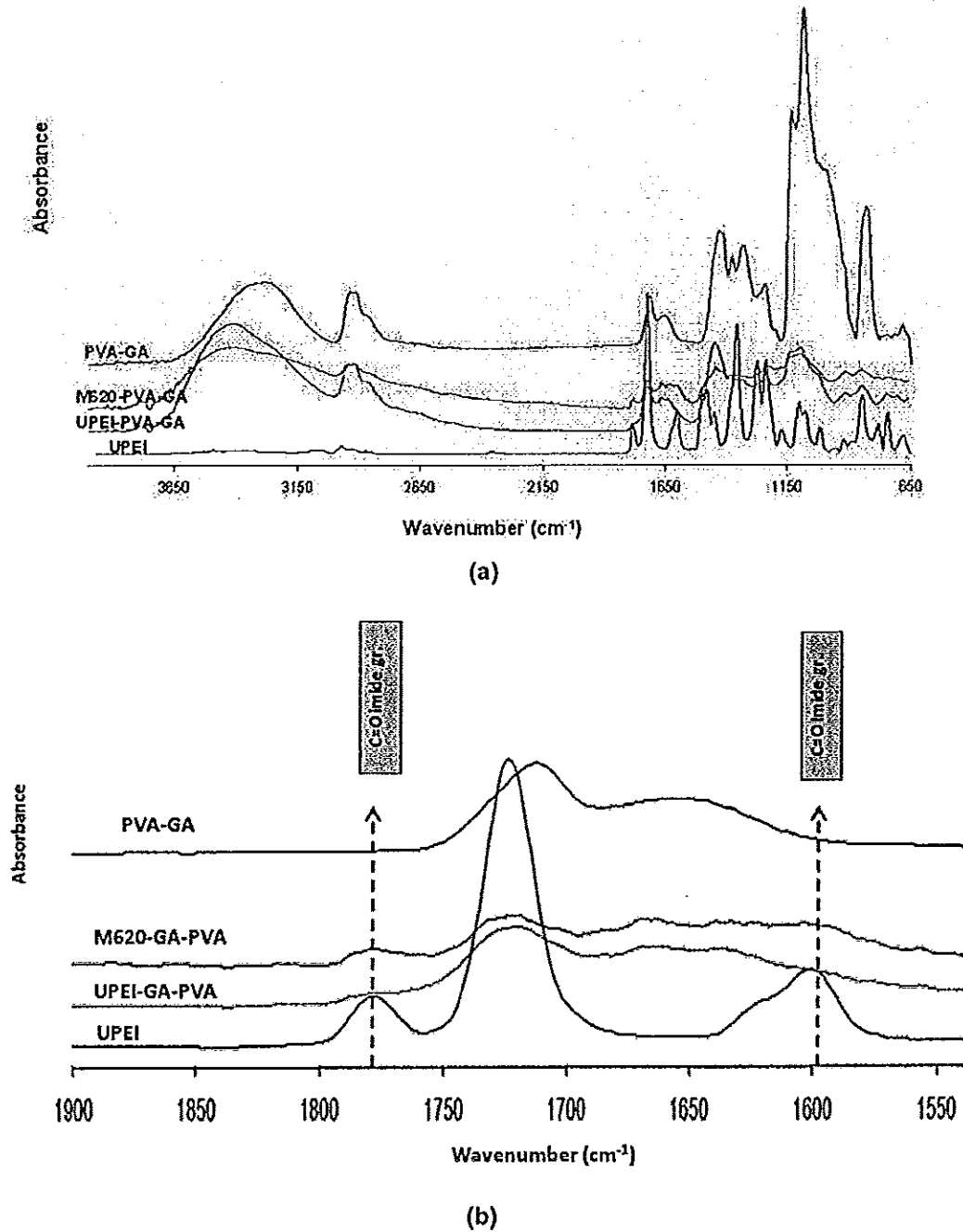
พอลิเอทิลีน (เนื่องจาก PEI สามารถละลายได้ดีในคลอโรฟอร์ม) และเขย่าด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารที่เหลือจากการละลายต้องประกอบด้วย PVA และ PEI บางส่วน (เล็กน้อย) แต่ถ้าไม่มีการเชื่อมขวางระหว่างห่วงโซ่ไฮดรอกซิลบนผิวเมมเบรนรองรับ PEI และ PVA สารที่เหลือควรเป็น PVA เท่านั้น ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิค ATR-FTIR มาวิเคราะห์สารที่เหลือจากการนำเมมเบรนเชิงประกอบทั้งสองชนิด (3U3H และ 3M3H) มาละลายในคลอโรฟอร์ม



รูปที่ 4.20 ATR-FTIR ของ PVA ที่ทำการเชื่อมขวางด้วย GA

ตารางที่ 4.7 แสดงสเปกตรัมของ PVA

เลขคลื่น (cm ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน
1150-1185	เป็นการยึดของ C-O-C
1141	เป็นการยึดของ C-O ในส่วนที่เป็นผลึก
1731	เป็นการยึดของ C=O
2940	เป็นการยึดของ C-H ในแอลคิลกรุป
3300	เป็นการยึดของ O-H



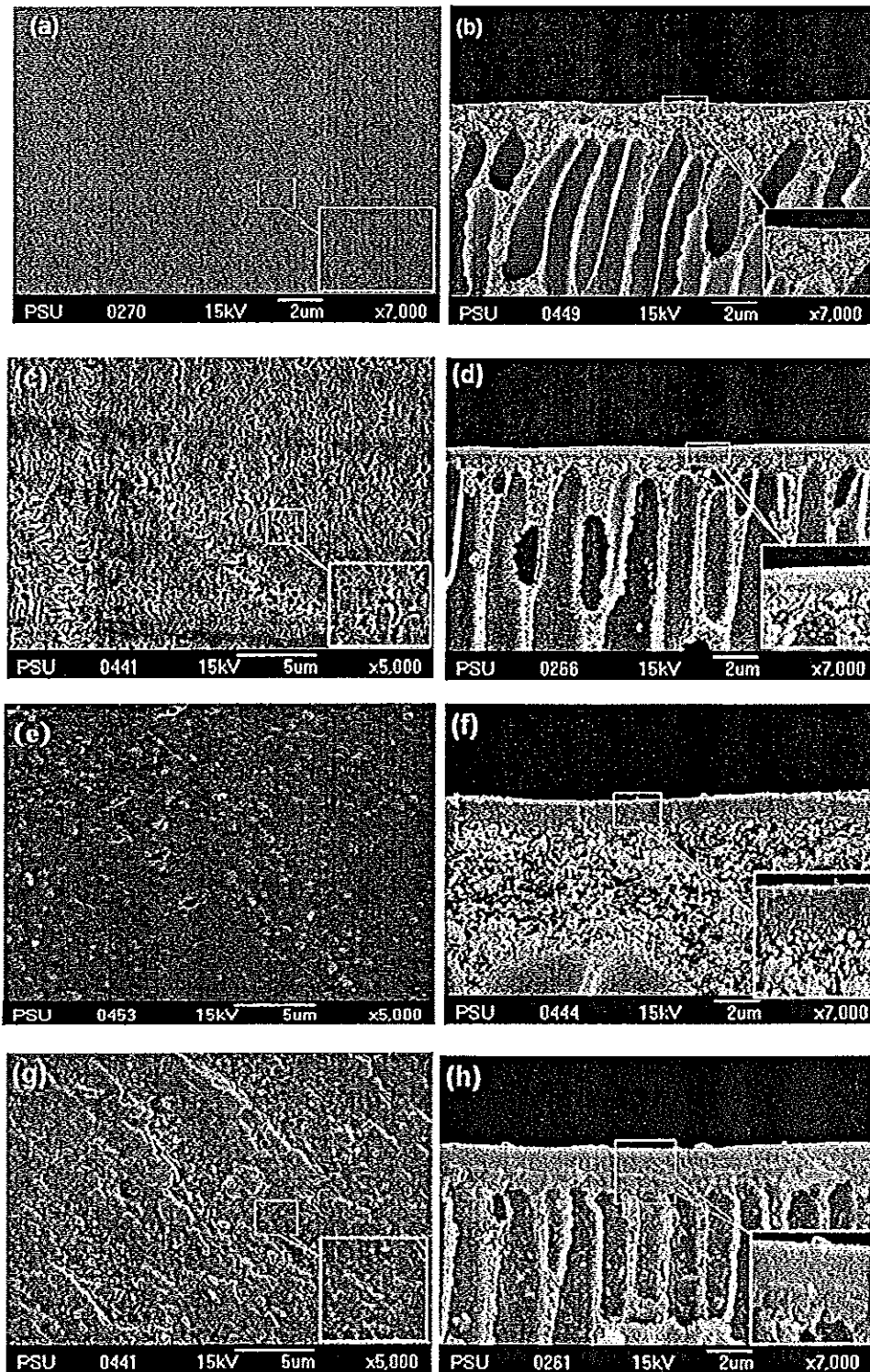
รูปที่ 4.21 ATR-FTIR ของ UPEI ที่ไม่ได้เคลือบ PVA เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620 ที่เคลือบด้วยสารละลาย PVA โดยมี GA เป็นสารเชื่อมขวาง (a) 650-4,000 cm^{-1} (b) 1,550-1,900 cm^{-1}

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบสเปกตรัมระหว่างเมมเบรนที่ทำการเตรียมเป็นเมมเบรนเชิงประกอบ จากรูปที่ 4.20-4.21 แสดงให้เห็นว่าสเปกตรัมของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมมีความแตกต่างกัน คือ เมื่อพิจารณาเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจากเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วย AEOH และเคลือบด้วย PVA (M620-GA-PVA) พบว่าปรากฏพีคที่เลขคลื่นที่ประมาณ 1780 และ 1600 ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่คาร์บอนิลกรุปในหมู่อิมิด ซึ่งจะพบพีคนี้ใน UPEI แต่จะไม่พบใน PVA-GA และเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก UPEI เคลือบด้วย PVA ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจากเมมเบรนดัดแปรผิว และเคลือบด้วย PVA สามารถที่จะเกิดการเชื่อมขวางตรงหมู่ไฮดรอกซิลที่บริเวณผิวเมมเบรนกับหมู่ไฮดรอกซิลของ PVA ได้โดยมี GA เป็นสารเชื่อมขวางระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลทั้งสอง

4.4.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาของเมมเบรนเชิงประกอบ

การเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของเมมเบรนเชิงประกอบที่บริเวณผิว และภาพตัดขวางสามารถทำการทดสอบด้วยเทคนิค SEM ดังรูปที่ 4.22

รูปที่ 4.22 แสดงภาพบริเวณพื้นผิว (ภาพซ้าย) และภาพตัดขวาง (ภาพขวา) ของเมมเบรนเชิงประกอบ ที่เตรียมจากการเคลือบสารละลาย PVA ความเข้มข้น 3, 5 และ 10 wt% บนผิวของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH โดยมี GA ทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวางระหว่าง PVA และเมมเบรนที่ผ่านการดัดแปรผิวแล้ว และให้ความร้อน 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 50°C เทียบกับ UPEI ที่เคลือบด้วย 3% PVA และใช้ GA เป็นสารเชื่อมขวาง พบว่าสำหรับ 3M3H พบว่าบริเวณรอยแยกที่ผิวถูกเคลือบด้วยสารละลาย PVA บางส่วน และเมื่อพิจารณาที่ภาพตัดขวาง พบว่าที่ผิวของเมมเบรนมีชั้นฟิล์มของ PVA หรือชั้นร่องไวกเกิดขึ้นซึ่งมีความหนาเท่ากับ $0.21 \pm 0.07 \mu\text{m}$ เมื่อเคลือบผิว M620 ด้วยสารละลาย PVA 5 wt% ปรากฏชั้น PVA ที่มีความหนาเท่ากับ $1.76 \pm 0.05 \mu\text{m}$ และเมื่อใช้สารละลาย PVA 10 wt% ปรากฏชั้นฟิล์มที่โดยมีความหนาเท่ากับ $2.10 \pm 0.03 \mu\text{m}$

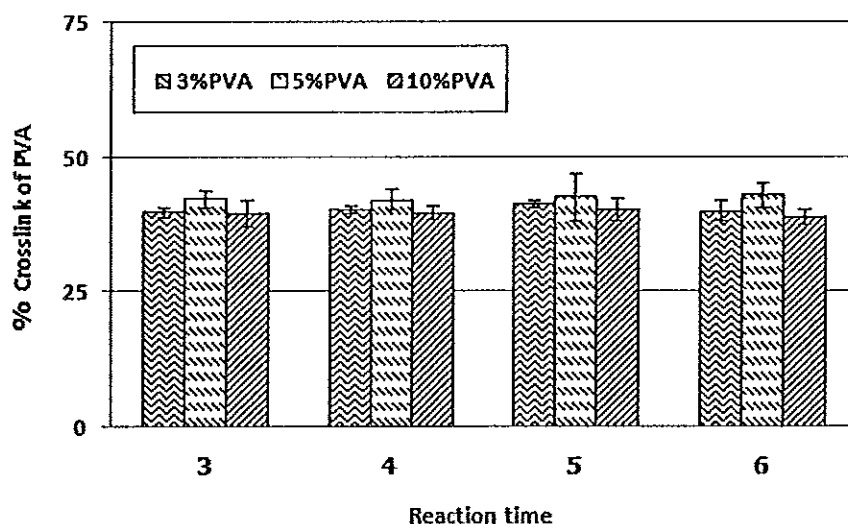


รูปที่ 4.22 SEM ของเมมเบรนเชิงประกอบบริเวณผิวและภาพตัดขวาง (a)-(b) 3U3H (c)-(d) 3M3H (e)-(f) 5M3H (g)-(h) 10M3H

ซึ่งเมื่อพิจารณาจากรูป SEM พบว่าเมื่อใช้ความสารถละลาย PVA เคลือบบนผิวเมมเบรนที่ผ่านการตัดแปร์ผิวแล้ว พบว่ามีขนาดรูลดลงเนื่องมาจากสารถละลาย PVA สามารถแทรกลงไปในรูที่ผิวเมมเบรน และรูภายใต้รอยแยกที่ผิวมีขนาดเล็กลง ตามความเข้มข้นของสารถละลาย PVA ที่ใช้เคลือบ และชั้นฟิล์มมีความหนาขึ้นเมื่อใช้สารถละลาย PVA ที่มีความเข้มข้นมากขึ้นเช่นกัน

4.4.3 การศึกษาการทดสอบเปอร์เซ็นต์การเชื่อมขวาง PVA บนผิวเมมเบรนที่ผ่านการตัดแปร์ผิวด้วยสารถละลาย AEOH

งานวิจัยส่วนนี้เป็นการศึกษาเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนกับสารถละลาย PVA ผสม GA ความเข้มข้น 25 wt% ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50°C หลังนำเมมเบรนรองรับ M620 เคลือบด้วยสารถละลาย PVA 3, 5 และ 10% wt และศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนที่มีต่อปริมาณการเชื่อมขวางของ PVA

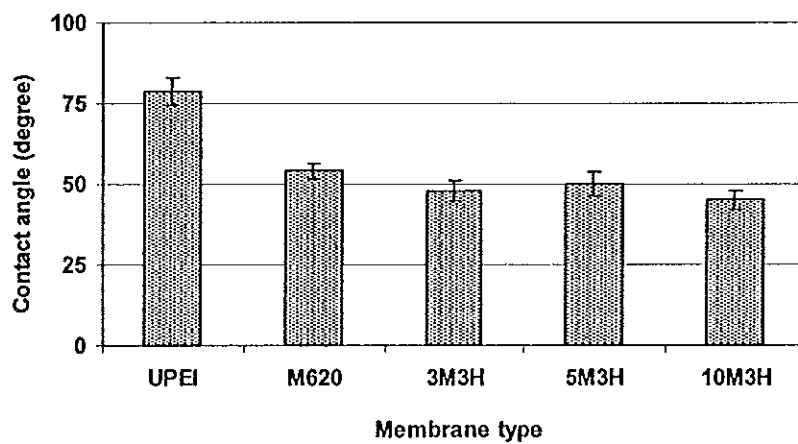


รูปที่ 4.23 เปอร์เซนต์การเชื่อมขวางของสารถละลาย PVA ที่มีความเข้มข้น 3, 5 และ 10 wt% เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง

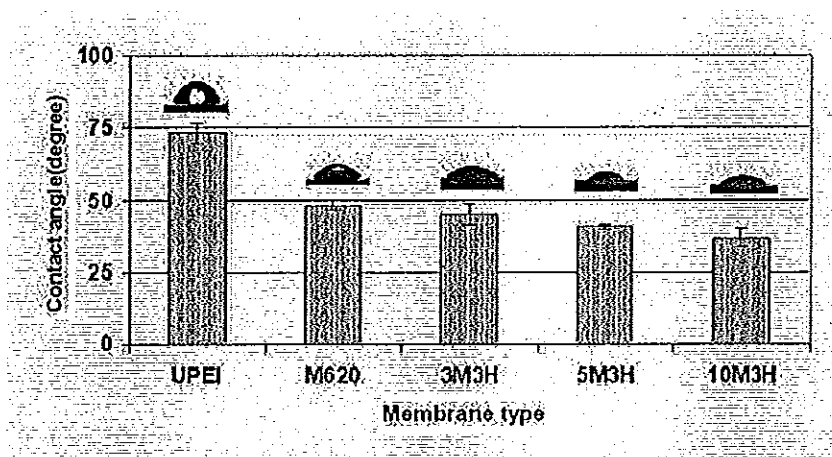
จากรูปที่ 4.23 พบเปอร์เซนต์การเชื่อมขวางของเมมเบรนที่เคลือบด้วยสารถละลาย PVA 3, 5 และ 10 wt% มีค่าใกล้เคียงกัน และเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซนต์การเชื่อมขวางของ PVA มีค่าใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้นั้นใช้เวลาในการให้ความร้อนเพียง 3 ชั่วโมงก็เพียงพอในการเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ใช้เวลาในการให้ความร้อนสารถละลาย PVA ผสม GA ที่เคลือบบนเมมเบรนรองรับเป็นเวลา 3 ชั่วโมงในการศึกษาต่อไป

4.4.4 การศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรนเชิงประกอบ

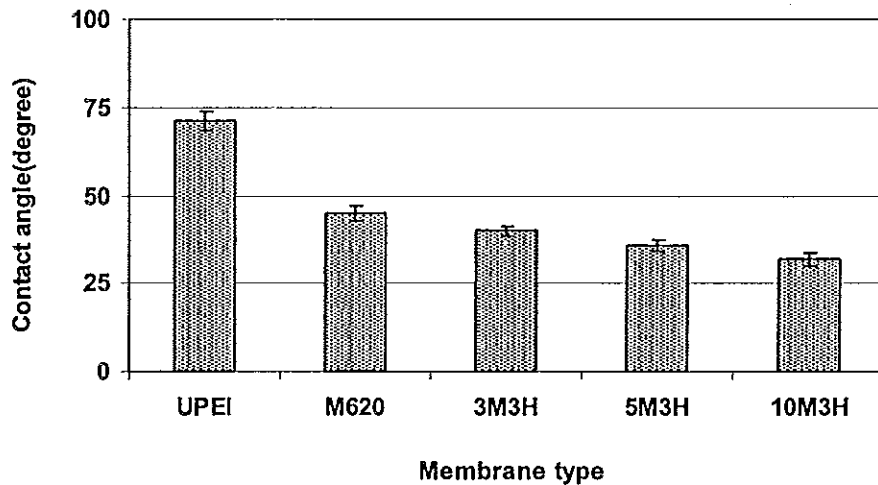
การทดสอบส่วนนี้ทำการทดสอบเช่นเดียวกันกับทดสอบเมมเบรนในหัวข้อที่ 4.3.2 ซึ่งเป็นการหาลักษณะความชอบน้ำของเมมเบรนบริเวณผิว ซึ่งได้ทำการทดสอบกับเมมเบรนที่เตรียมได้ และหลังจากนำเมมเบรนไปแช่ในน้ำกลั่นด้วยเครื่องแช่เป็นเวลา 1 วัน และ 7 วัน นอกจากนั้นยังได้มีการดูดซับน้ำของเมมเบรน ซึ่งค่ามุมสัมผัสและค่าการดูดซับน้ำของเมมเบรนที่เตรียมได้แสดงดังรูปที่ 4.25-4.26



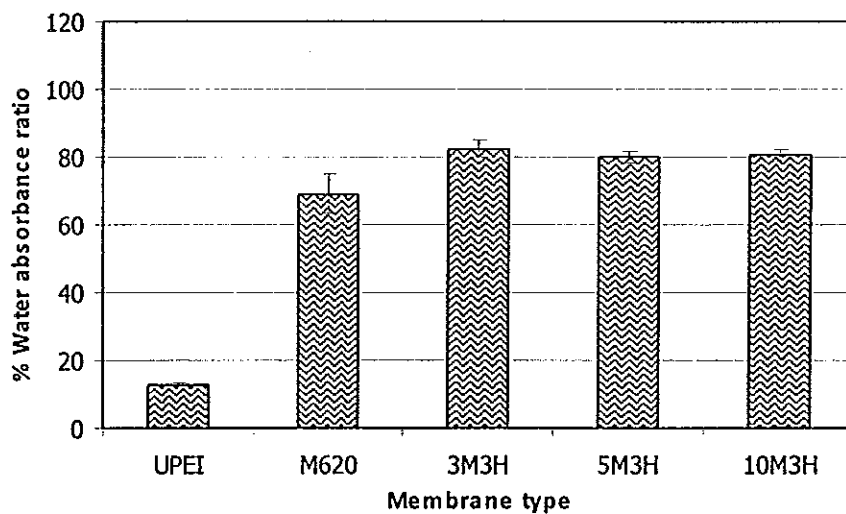
รูปที่ 4.24 ค่ามุมสัมผัสกับเวลาที่วัดได้ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 ซึ่งเคลือบด้วยสารละลาย PVA เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620 ก่อนล้างน้ำ



รูปที่ 4.25 ค่ามุมสัมผัสกับเวลาที่วัดได้ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 ซึ่งเคลือบด้วยสารละลาย PVA เทียบกับ UPEI และ M620 ที่ทำการล้างด้วยน้ำกลั่นเป็นเวลา 1 วัน



รูปที่ 4.26 ค่ามุมสัมผัสกับเวลาที่วัดได้ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 ซึ่งเคลือบด้วยสารละลาย PVA เทียบกับ UPEI และ M620 ที่ล้างด้วยน้ำกลั่นเป็นเวลา 7 วัน



รูปที่ 4.27 การดูดซับน้ำของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 เคลือบด้วยสารละลาย PVA 3, 5 และ 10 wt% ให้ความร้อนที่ 50 องศาเซลเซียส

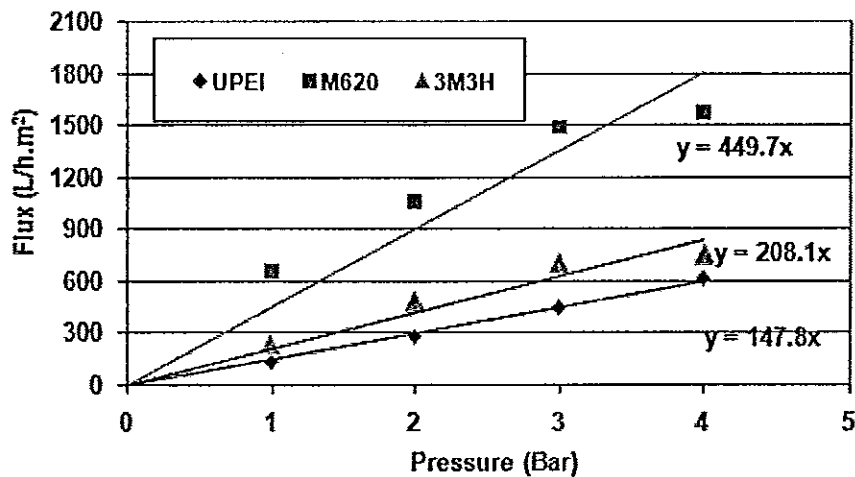
เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.24 พบว่าเมมเบรนเชิงประกอบมีค่ามุมสัมผัสที่ลดลงมาก เนื่องจาก 73.15 ± 4.21 องศา เป็น 47.82 ± 3.12 องศา สำหรับเมมเบรน UPEI และ 3M3H ตามลำดับ เมมเบรนเชิงประกอบมีความชอบน้ำมากขึ้น เพราะเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้มีหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำเป็นจำนวนมากบนผิวเมมเบรน เมื่อหยดน้ำลงบนผิวเมมเบรน หยดน้ำสามารถที่แผ่ขยายไปบนผิวเมมเบรน จึงทำให้มุมสัมผัสมีค่าลดลง แต่ในกรณีของ UPEI

มุกส์มีค่ามากกว่าเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้ รูปที่ 4.25 และ 4.26 แสดงแนวโน้มลักษณะเดียวกับรูปที่ 4.24 เมื่อล้างเมมเบรนเชิงประกอบด้วยน้ำกลั่นเป็นเวลา 1 วัน และ 7 วัน ดังแสดงในรูปที่ 4.25 และ 4.26 พบว่ามุกส์มีขนาดไม่แตกต่างกัน จากผลการวิจัยแสดงให้เห็นชั้นว่องไว PVA สามารถติดอย่างมีเสถียรภาพบนเมมเบรนรองรับ UPEI

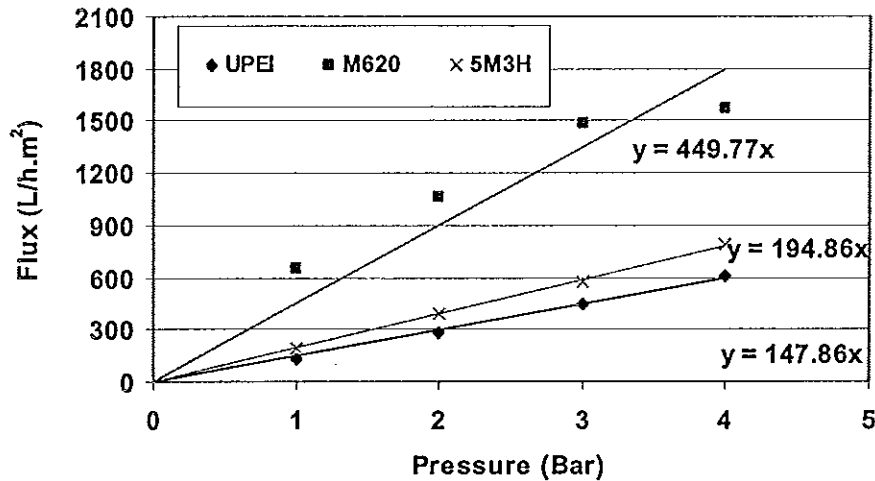
เมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 ที่ใช้ PVA ความเข้มข้น 3, 5 และ 10 wt% ตามลำดับ พบว่าค่ามุกส์ไม่มีความแตกต่างกันมากนัก เมื่อพิจารณาค่า WA ก็พบในแนวโน้มเดียวกันกัน คือ เมื่อความเข้มข้นของ PVA มากขึ้น ก็ไม่ได้ส่งผลต่อ WA ซึ่งค่า WA แต่ความเข้มข้นของ PVA มีค่าใกล้เคียงกัน แต่มีค่ามากกว่า UPEI และ M620 แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวมีหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากบริเวณผิวได้ถูกเคลือบด้วย PVA ได้ทั่วทั้งผิวเมมเบรน

4.4.5 การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนเชิงประกอบ

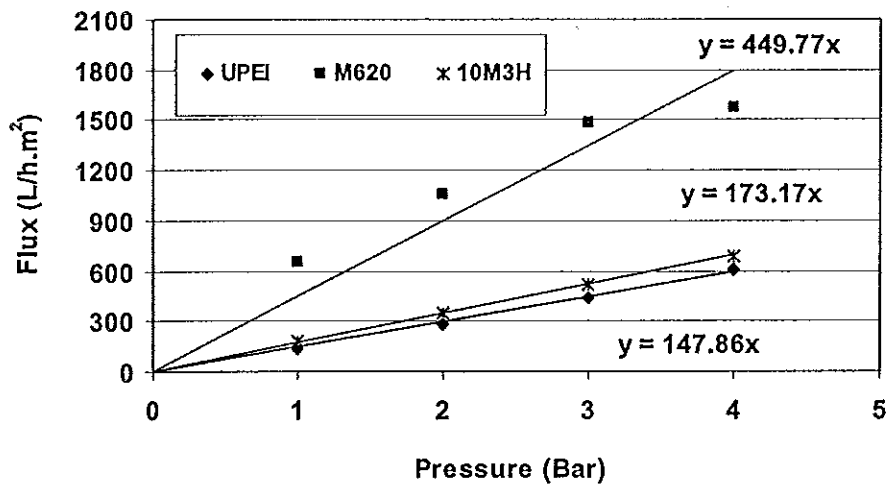
ในการศึกษาในส่วนนี้ได้ทำการทดสอบเช่นเดียวกับหัวข้อที่ 4.5 เพียงแต่ในส่วนนี้ได้ทำการทดสอบกับเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้จากการเคลือบ PVA ความเข้มข้น 3, 5 และ 10 wt% โดยใช้สารละลาย GA เป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุล และให้ความร้อนที่ อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง



รูปที่ 4.28 พลั๊กซ์ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เคลือบด้วยสารละลาย PVA 3 wt% และให้ความร้อนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620



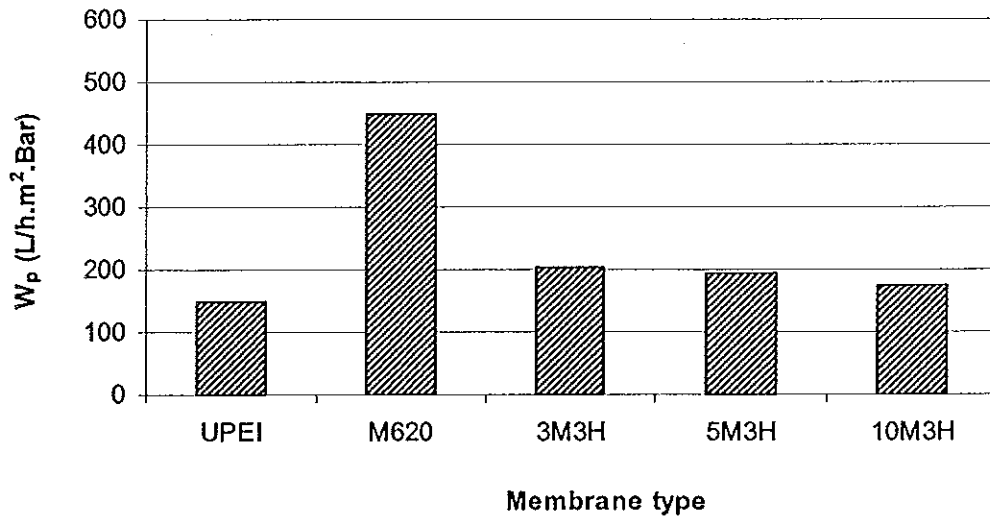
รูปที่ 4.29 ฟลักซ์ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เคลือบด้วยสารละลาย PVA 5 wt% และให้ความร้อนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620



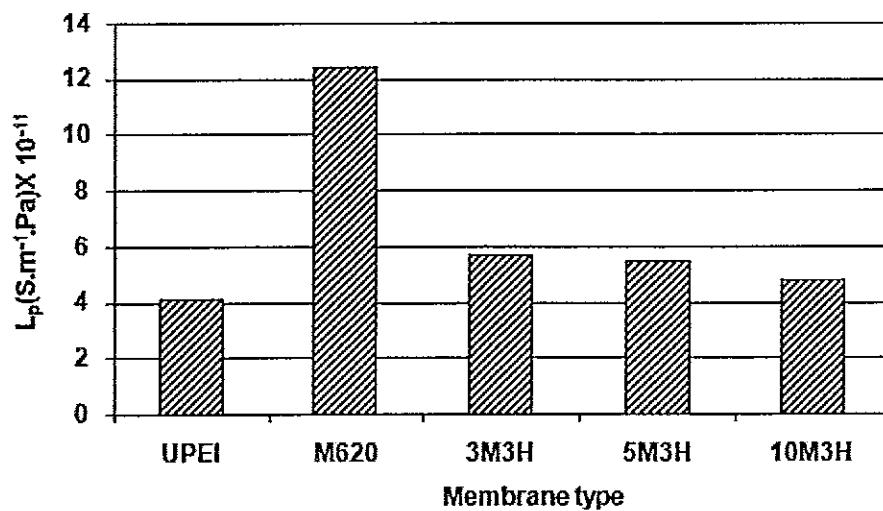
รูปที่ 4.30 ฟลักซ์ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เคลือบด้วยสารละลาย PVA 10 wt% และให้ความร้อนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620

จากรูปที่ 4.28-4.30 พบว่าค่าฟลักซ์นั้นมีค่ามากกว่า UPEI แต่น้อยกว่า M620 ที่เป็นเช่นนี้เพราะรูที่ผิวเมมเบรนที่ถูกเปิดออกจากขั้นตอนการดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ถูกเคลือบด้วยสารละลาย PVA ที่มีการเชื่อมขวางกับบริเวณผิวเมมเบรนทำให้ขนาดรูของเมมเบรนที่ผิวมีขนาดเล็กลงส่งผลให้ค่าฟลักซ์ที่ได้มีค่าลดลงด้วย และเมื่อพิจารณาถึงความเข้มข้นของสารละลาย PVA ก็พบว่าความเข้มข้นของ PVA ส่งผลต่อค่าฟลักซ์ที่วัดได้ไม่มากนักแต่ค่า

ฟลักซ์ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เคลือบด้วย PVA 3 wt% มีค่ามากที่สุด พิจารณาจากความชันของกราฟรูปที่ 4.28 - 4.30



รูปที่ 4.31 การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนเชิงประกอบที่ถูกเคลือบด้วยสารละลาย PVA ความเข้มข้น 3, 5 และ 10 wt%

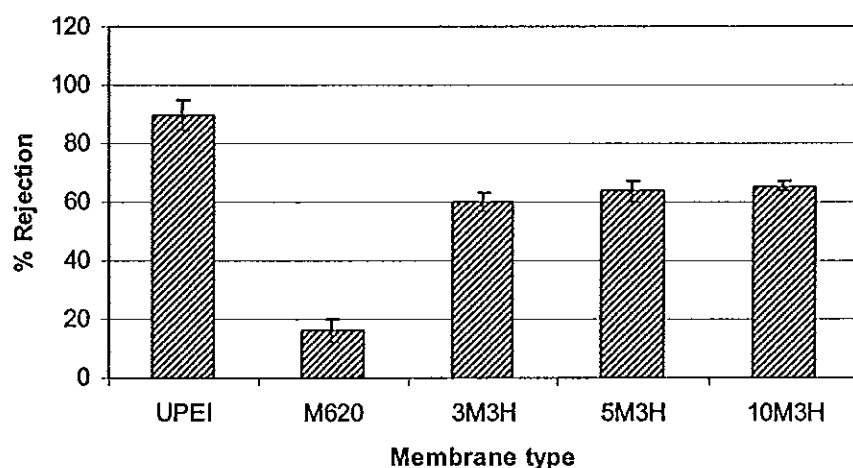


รูปที่ 4.32 สภาพการยอมให้น้ำผ่านเมมเบรนเชิงประกอบที่เคลือบด้วยสารละลาย PVA ความเข้มข้น 3, 5 และ 10 wt%

รูปที่ 4.31 แสดง W_p ที่ได้จากความชันของกราฟรูปที่ 4.28 - 4.30 พบว่าเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจากสารละลาย PVA ที่มีความเข้มข้น 3, 5 และ 10 wt% มีค่า W_p ใกล้เคียงกัน แต่มีค่ามากกว่า W_p ของ UPEI ซึ่งมีค่า $147.8 \text{ L/m}^2\text{-h-Bar}$ และมีค่าน้อยกว่า M620 ซึ่งมีค่า $449.7 \text{ L/m}^2\text{-h-Bar}$ โดยเมื่อทำการเปลี่ยนหน่วยของค่าการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนจาก $\text{L/m}^2\text{-h-Bar}$ เป็น $\text{m.s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ ซึ่งเป็นหน่วยของสภาพการยอมให้น้ำผ่านเมมเบรน ดังรูปที่ 4.33 พบว่าค่า L_p ที่คำนวณได้มีค่ามากกว่าค่า L_p ของ UPEI (มีค่าเท่ากับ $4 \times 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) แต่มีค่าน้อยกว่า M620 ($L_p = 1.25 \times 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) ซึ่ง ค่า L_p ของ 3M3H มีค่า $5.65 \times 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$

4.4.6 การทดสอบการกักกันโปรตีน BSA ของเยื่อแผ่น

ในส่วนของการทดสอบการกักกันโปรตีนทำการทดสอบเช่นเดียวกับหัวข้อ 4.6 โดยการเตรียมสารละลาย BSA ความเข้มข้น 1 g/L ในสารละลายบัฟเฟอร์ และปรับ pH ให้ได้ 7.4 โดยการใช้กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 mol/L พบว่าค่าการกักกันโปรตีน BSA ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมมีค่ามากกว่า M620 แต่มีค่าน้อยกว่า UPEI ที่เป็นเช่นนี้ก็เพราะรูที่ผิวของเมมเบรนถูกเคลือบด้วย PVA ทำให้ให้รูบางส่วนมีขนาดเล็กลง ทำให้ค่าการกักกันโปรตีนมีค่าน้อยกว่า UPEI ซึ่งยืนยันได้จาก SEM และเมื่อเปรียบเทียบผลของความเข้มข้น PVA ที่มีผลต่อค่าการกักกันโปรตีน BSA พบว่าเมื่อใช้สารละลาย PVA ความเข้มข้นมากขึ้นค่าแนวโน้มที่มากขึ้นเพียงเล็กน้อย



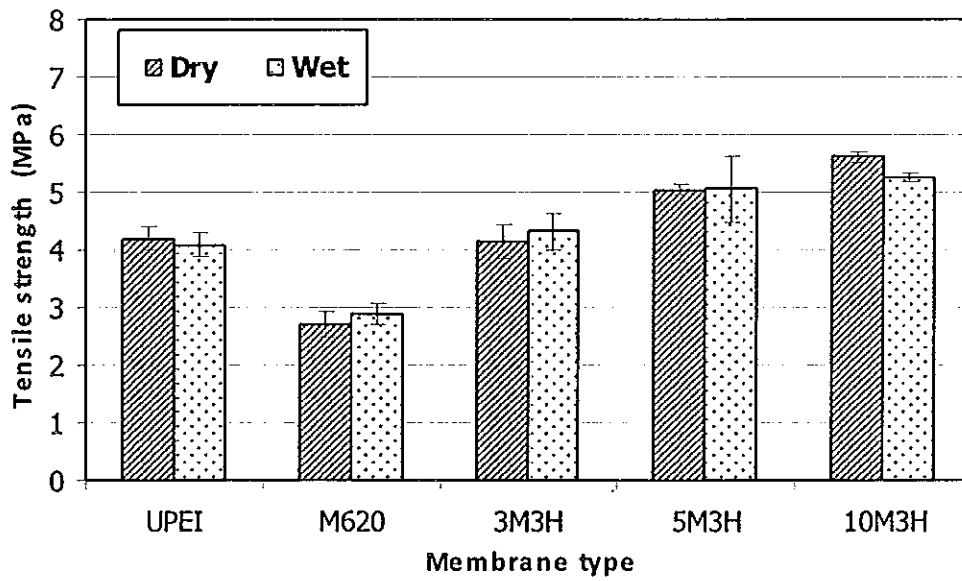
รูปที่ 4.33 การกักกันโปรตีน BSA ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 เคลือบด้วยสารละลาย PVA 3, 5 และ 10 wt%

4.4.7 ความแข็งแรงเชิงกลของเมมเบรนเชิงประกอบ

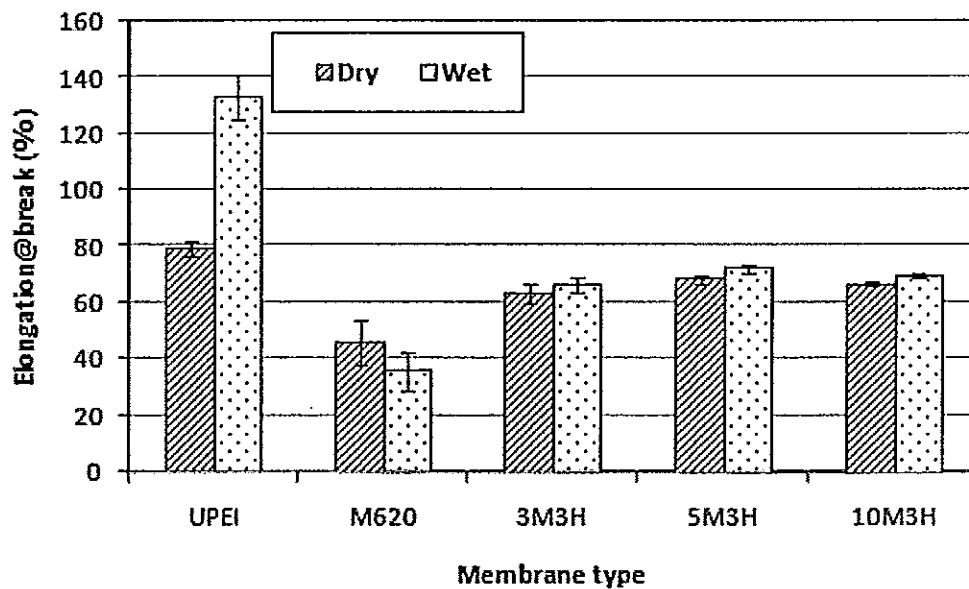
เนื่องจากเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH มีการเสื่อมสภาพไปบางส่วนส่งผลให้ความความแข็งแรง และระยะยืด ณ จุดขาด ลดลงอย่างมากดังแสดงในหัวข้อ 4.3.5 ดังนั้นเมมเบรนรองรับที่ดัดแปรผิวแล้วถูกนำมาเคลือบด้วยสารละลาย PVA นอกจากต้องการเตรียมเมมเบรนที่มีความชอบน้ำเพื่อลดการอุดตันแล้ว อีกเหตุผลที่สำคัญคือต้องการให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีความแข็งแรงมากขึ้นด้วย ซึ่งในการทดสอบสมบัติเชิงกลได้ทำการทดสอบทั้งเมมเบรนเชิงประกอบในสถานะแห้ง และสถานะเปียกน้ำ

ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงดังแสดงในรูปที่ 4.34 พบว่าเมมเบรนเชิงประกอบ 3M3H, 5M3H และ 10M3H ที่เตรียมได้ พบว่ามีค่าเท่ากับ 4.14 ± 0.3 , 5.04 ± 0.09 และ 5.62 ± 0.98 ในสถานะแห้ง และเท่ากับ 4.32 ± 0.31 , 5.06 ± 0.56 และ 5.26 ± 0.07 ในสถานะเปียก ซึ่งมีความแข็งแรงมากกว่า UPEI และ M620 ซึ่งมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงในสภาวะแห้งเท่ากับ 4.19 ± 0.43 MPa และ 2.7 ± 0.4 MPa และในสภาวะเปียกมีค่าเท่ากับ 4.08 ± 0.2 MPa และ 2.83 ± 0.14 MPa ตามลำดับ และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.35 ซึ่งแสดงระยะยืด ณ จุดขาด พบว่าเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้มีระยะยืด ณ จุดขาดใกล้เคียงกับ UPEI แต่มากกว่า M620 ซึ่งระยะยืด ณ จุดขาด ของ UPEI และ M620 ในสภาวะแห้งมีค่าเท่ากับ 79.12 ± 3 และ 35.7 ± 7 ในสภาวะเปียกมีค่าเท่ากับ 93 ± 8 และ 45.79 ± 8 ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาเมมเบรนเชิงประกอบ เมมเบรนที่เตรียมได้มีความแข็งแรงมากขึ้นเมื่อใช้ความเข้มข้นของ PVA มากขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เพราะ PVA เคลือบลงบนผิว M620 สามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับเมมเบรนได้ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นชั้นฟิล์มที่เกิดขึ้นบนผิวเมมเบรนมีความหนาขึ้นส่งผลให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีความแข็งแรงมากยิ่งขึ้น



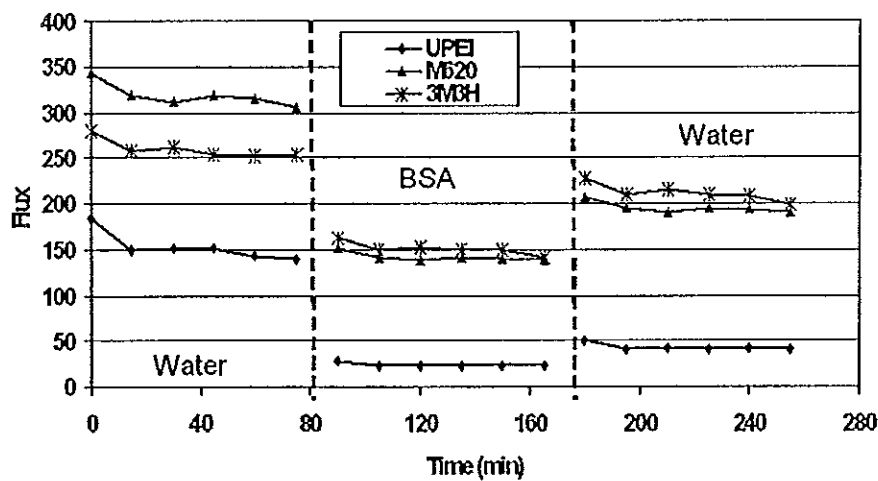
รูปที่ 4.34 สมบัติการต้านทานแรงดึงของเมมเบรนเชิงประกอบแบบแห้งที่เคลือบด้วยสารละลาย PVA 3, 5 และ 10 wt%



รูปที่ 4.35 ระยะยืด ณ จุดขาด ของเมมเบรนเชิงประกอบแบบแห้งที่เคลือบด้วยสารละลาย PVA 3, 5 และ 10 wt%

4.4.8 การหาความสามารถในการป้องกันการฟาวลิงของเมมเบรน (Evaluation of anti-fouling ability)

สมบัติการไหลผ่านของเมมเบรนที่ได้ก่อน และหลังการดัดแปรได้ถูกนำมาทดสอบโดยใช้ชุดกรองชนิด dead-end ซึ่งเป็นชุดกรองสำหรับเมมเบรนชนิดอัลตราฟิลเตรชัน โดยในงานวิจัยนี้ได้วัดการไหลผ่านของน้ำกลั่นผ่านเมมเบรนก่อนเพื่อหาค่าฟลักซ์ของน้ำกลั่น (J_{w0}) ที่มีการเปลี่ยนแปลงคงที่คือประมาณ 90 นาที หลังจากนั้นสารละลาย BSA ในสารละลายบัฟเฟอร์ (pH=7.4) ที่มีความเข้มข้น 1g/L ถูกนำมาวัดค่าฟลักซ์ของสารละลายโปรตีน (J_p) เป็นเวลา 90 นาที หลังจากวัดฟลักซ์ของสารละลายโปรตีนแล้วนำเมมเบรนมาล้างด้วยน้ำกลั่นโดยใช้เครื่องเขย่าเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมมเบรนที่ล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วได้ถูกนำมาวัดค่าฟลักซ์ของน้ำกลั่นอีกครั้ง (J_{w1}) จนค่าคงที่ ผลที่ได้แสดงในกราฟรูปที่ 4.36 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าฟลักซ์ของน้ำกลั่นของเมมเบรนที่ผ่านกรองสารละลายโปรตีน และนำมาล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วให้ค่าฟลักซ์ที่ต่ำกว่าค่าฟลักซ์ตอนเริ่มต้น (J_{w0}) ซึ่งลักษณะเช่นนี้แสดงให้เห็นว่าเกิดความสกปรกที่ผิวหรือภายในรูพรุนของเมมเบรนที่ไม่สามารถล้างออกด้วยน้ำกลั่นได้

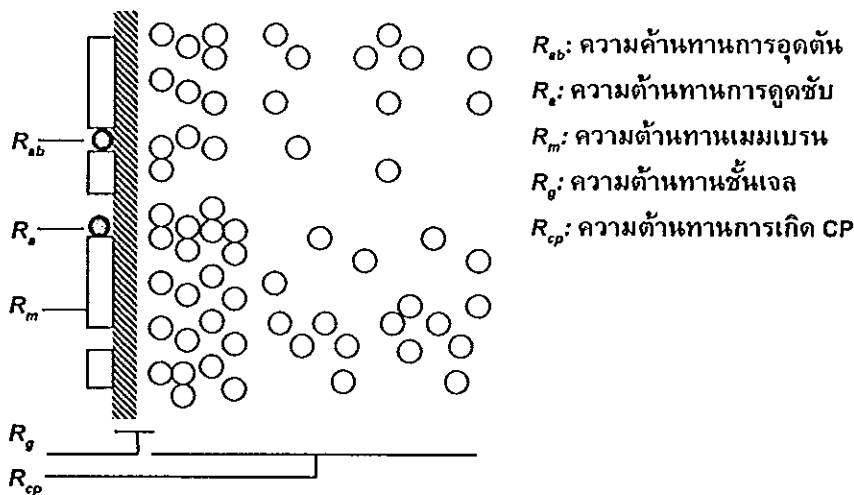


รูปที่ 4.36 ฟลักซ์ของเมมเบรน UPEI, M620 และ 3M3H ที่วัดกับน้ำกลั่น และสารละลายโปรตีน BSA

Concentration polarization (CP) เป็นปรากฏการณ์ปกติของกระบวนการที่ดำเนินการภายใต้แรงดัน คือ กระบวนการไมโครฟิลเตรชัน กระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน เป็นต้น เมื่อตัวถูกละลาย เช่น โปรตีน เกิดการสะสมกันอยู่ที่ผิวหน้าของเมมเบรน ทำให้ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่ไม่ผ่านเมมเบรนออกไปสูงกว่าความเข้มข้นในเนื้อสารละลายก่อให้เกิดชั้นขอบ (boundary layer) ขึ้น เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า การฟาวลิง (fouling) ทำให้สมรรถนะของ เมมเบรนนั้นคือ ฟลักซ์ (flux) และสมรรถนะการเลือกผ่าน (selectivity) ลดลง

การเกิด fouling หรือการตกสะสมของเมมเบรนมี 3 ลักษณะ คือ ผิวด้านนอกของเมมเบรนเป็นชั้นเค้ก (cake layer) ที่ช่องเปิดของรู (pore blocking) หรือภายในรูของเมมเบรน (interior pore fouling) ดังรูปที่ 2.8 (บทที่ 2)

การเสนอแบบจำลองการถ่ายเทมวลในกระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน ก็เพื่ออธิบายการเปลี่ยนแปลงของฟลักซ์ และเพื่อให้เข้าใจกลไกการถ่ายเทของโมเลกุลผ่านเมมเบรน หรือการกักกันโมเลกุลโดยเมมเบรน แบบจำลองอนุกรมความต้านทาน (resistance in series model) เป็นแบบจำลองหนึ่งที่ใช้ในการอธิบายการลดลงของฟลักซ์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากความต้านทานในการไหลเพิ่มขึ้น การหาการต้านทานในการไหลสามารถคำนวณได้จากแบบจำลองอนุกรมความต้านทาน (Chang, et. al, 1998 และ Bae, et., al, 2005) ดังนี้

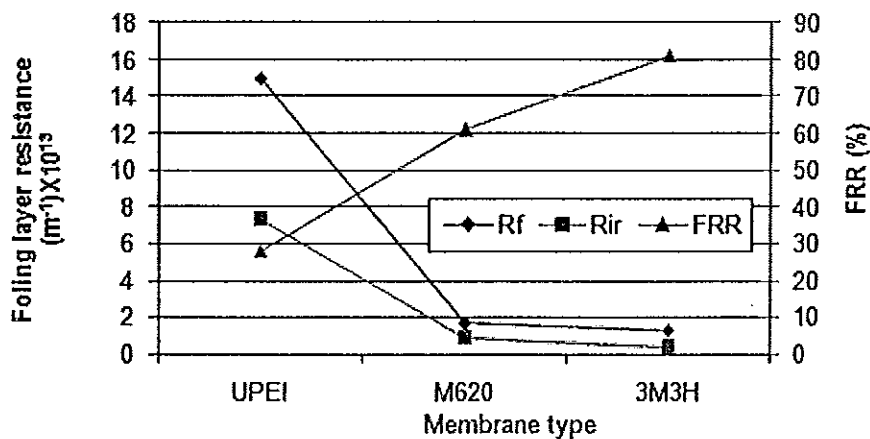


รูปที่ 4.37 ความต้านทานต่างๆตามแบบจำลองอนุกรมต้านทาน (รัตนา จิระรัตนานนท์, 2543)

เมื่อ R_f คือ ความต้านทานรวมในการไหล (total fouling layer resistance, m^{-1}) ซึ่งเป็นผลรวมของความต้านทานในการไหลที่สามารถผันกลับได้ (R_r = reversible fouling layer resistance, m^{-1}) และความต้านทานในการไหลที่ไม่สามารถผันกลับได้ (R_i = irreversible fouling layer resistance, m^{-1}) พิจารณารูปที่ 4.37 R_f เป็นความต้านทานจากการเกิดโพลาริเซชัน ซึ่งเป็นผลรวมของความต้านทานจากการเกิด CP (R_{cp}) และความต้านทานชั้นเจล (R_g) โพลาริเซชันเป็นกระบวนการที่ผันกลับได้ (reversible process) หรือสามารถล้างออกด้วยน้ำกลั่นไม่ว่าใช้สภาวะใดซึ่งเมื่อใช้น้ำทำความสะอาด เมมเบรนสามารถกำจัดเฉพาะชั้นโพลาริเซชันออกไปเท่านั้น แต่ไม่สามารถทำลายชั้นการอุดตันที่เกิดจากการดูดซับ (R_s) และการอุดตันภายในรูพรุนของตัวถูกละลาย (R_{ab}) การอุดตัน ถือว่าเป็นกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้

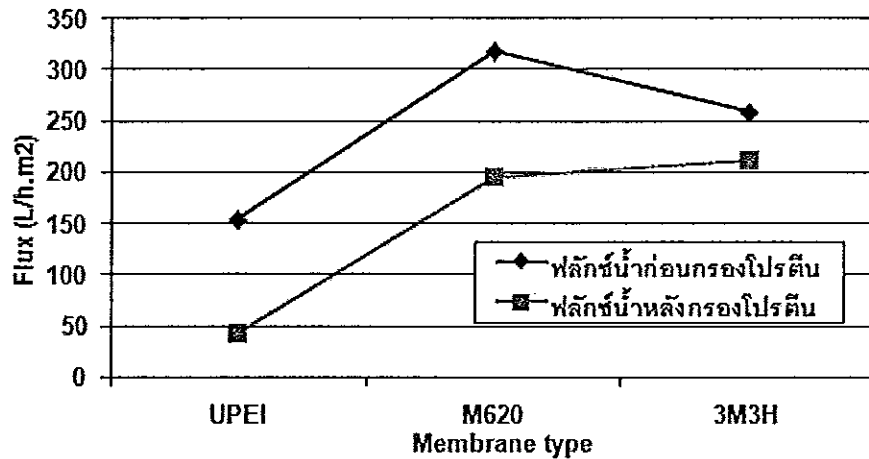
(irreversible process) นั่นคือเมมเบรนไม่สามารถล้างออกได้ เมมเบรนที่สามารถทำความสะอาดได้นั้นต้องมีค่า R_r ที่ต่ำ

FRR เป็นค่าที่บอกถึงการลดลงของฟลักซ์ของเมมเบรนที่ล้างด้วยน้ำกลั่นหลังจากกรองสารละลายโปรตีนเป็นค่าที่บอกถึงความสามารถในการทำมาความสะอาดได้ของเมมเบรนซึ่งถ้าค่านี้มีค่ามาก แสดงว่ามีเมมเบรนมีความสามารถในการทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่นได้

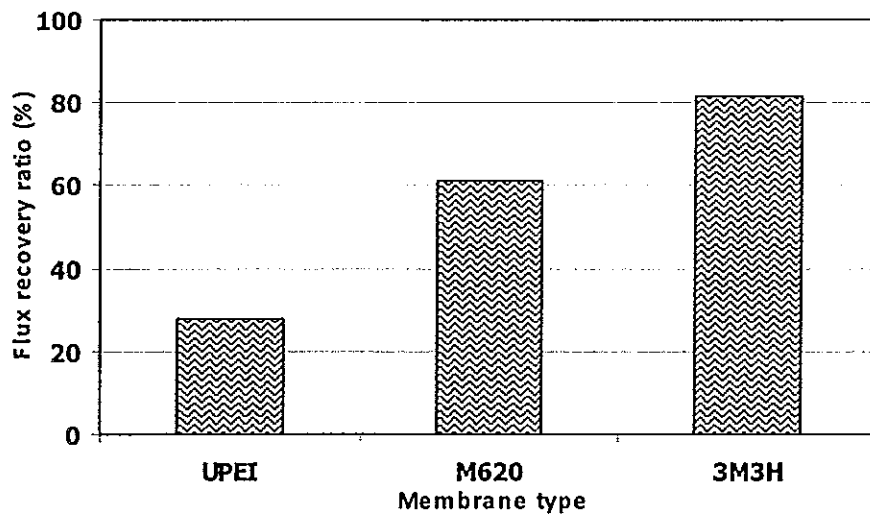


รูปที่ 4.38 ความต้านทานรวม (R_f) ความต้านทานที่ผันกลับไม่ได้ (R_{ir}) และค่า FRR ของ UPEI, M620 และ 3M3H

รูปที่ 4.38 แสดงค่า R_f , R_r และ FRR ของเมมเบรน UPEI, M620 และเมมเบรนเชิงประกอบ 3M3H พบว่าเมื่อนำเมมเบรน ค่า R_f , R_r มีค่าลดลงในกรณีของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วย AEOH (M620) และเมมเบรนเชิงประกอบ (3M3H) คือ ในกรณีของ UPEI มีค่า R_f เท่ากับ 1.53×10^{14} และ $R_r = 7.32 \times 10^{13}$ กรณี M620 มีค่า R_f เท่ากับ 1.7×10^{13} และ $R_r = 8.62 \times 10^{12}$ และ 3M3H มีค่า R_f เท่ากับ 1.39×10^{13} และ $R_r = 3.84 \times 10^{12}$ ในกรณีของ FRR นั้น เมมเบรน UPEI มีค่า FRR น้อยกว่า M620 และ 3M3H คือ UPEI มีค่าเท่ากับ 28% M620 มีค่าเท่ากับ 61.18% และ 3M3H มีค่าเท่ากับ 81.27% จากค่าดังกล่าวแสดงว่า เมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้ สามารถป้องกันการเกิดการอุดตันที่ผิวเมมเบรนได้เป็นอย่างดี เนื่องจากมีค่า FRR ที่สูง และมีค่า R_f กับ R_r ที่ต่ำ



รูปที่ 4.39 ฟลักซ์น้ำก่อนและหลังกรองโปรตีนของเมมเบรน UPEI, M620 และ 3M3H ก่อน (J_{w0}) และหลังกรองสารละลายโปรตีนชนิด BSA (J_{w1})



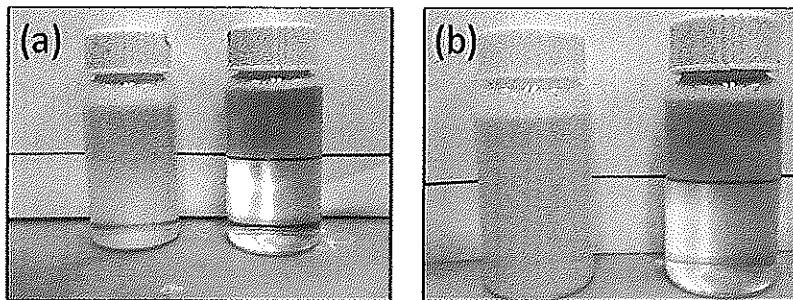
รูปที่ 4.40 เปรียบเทียบค่า FRR ของเมมเบรน UPEI, M620 และ 3M3H โดยใช้สารละลายโปรตีน BSA

นอกจากนี้ 4.39-4.40 เมมเบรน แสดงให้เห็นว่าค่าฟลักซ์ของเมมเบรนที่ล้างด้วยน้ำกลั่นมีค่าลดลง แต่ในกรณีของเมมเบรน 3M3H มีค่าฟลักซ์มากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับค่า FRR พบว่าเมมเบรน 3M3H มีค่า FRR มากที่สุด 81.27 ที่เป็นเช่นนี้เพราะบริเวณผิวของเมมเบรนที่เตรียมได้นั้นมีสภาพความชอบน้ำมากขึ้น ทำให้สารที่ใช้ในการทดสอบสามารถเกาะติดบริเวณได้น้อยเนื่องจากมีชั้นน้ำที่เคลือบบนชั้นว่องไว PVA ผลักให้ BSA ห่างออกจาก

ผิวเมมเบรน ซึ่งในกรณีของ UPEI นั้น มีค่า FRR เท่ากับ 28 ซึ่งเป็นเช่นนี้เนื่องจากบริเวณผิวเมมเบรนมีความไม่ชอบน้ำสูง ทำให้สารละลาย BSA สามารถที่เกาะที่บริเวณผิว หรือภายในรูพรุนได้มากกว่าเมมเบรนที่ดัดแปรแล้ว ทำให้เมมเบรนนั้นเกิดการอุดตันส่งผลให้ค่าฟลักซ์ลดลงอย่างมาก

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นว่าค่า R_f เป็นค่าความต้านทานที่แสดงให้เห็นถึงการ fouling ทั้งหมดที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการกรองโปรตีน นั่นคือการดูดซับ และเกาะติดของโปรตีนที่ผิวของเมมเบรน และการการอุดตันของโปรตีนภายในรูพรุนของเมมเบรน การอุดตันภายในรูพรุนของโปรตีนถือว่าเป็นกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ซึ่งสอดคล้องกับค่า R_f จากข้อมูลที่แสดงในรูปที่ 4.37 แสดงให้เห็นว่าการลดลงของค่า R_f และ R_p และการเพิ่มขึ้นของ FRR บอกรถึงเมมเบรนมีความสามารถในการลดการฟาวลิง เนื่องจากเมื่อเมมเบรนมีความชอบน้ำมากขึ้นที่ผิวของเมมเบรนถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลน้ำซึ่งสามารถผลักโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำออกจากผิวเมมเบรน

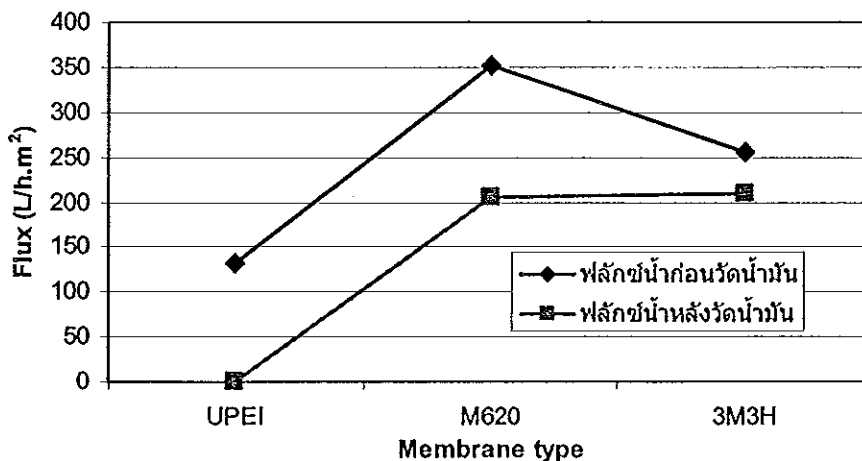
จากข้อมูลข้างต้น พบว่าเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้สามารถที่จะทำความสะอาดได้ง่ายกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรผิว ดังนั้นจึงมีการนำเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้ทำการทดสอบการกรองน้ำมันที่แขวนลอยอยู่ในน้ำ โดยการใช้ไขมันผสมกับโซเดียม-โดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate, SDS) อัตราส่วน 9:1 แล้วผสมในน้ำ 500 ml กวนเป็นเวลา 20 นาที แล้วทดสอบเช่นเดียวกับการทดสอบการกรองโปรตีนในหัวข้อ 4.4.9



รูปที่ 4.41 เปรียบเทียบน้ำมันที่แขวนลอยในน้ำ (ซ้าย) ก่อนผ่านเมมเบรน และหลังกรองผ่านเมมเบรน (ขวา) ของเมมเบรนชนิด (a) M620 และ (b) 3M3H

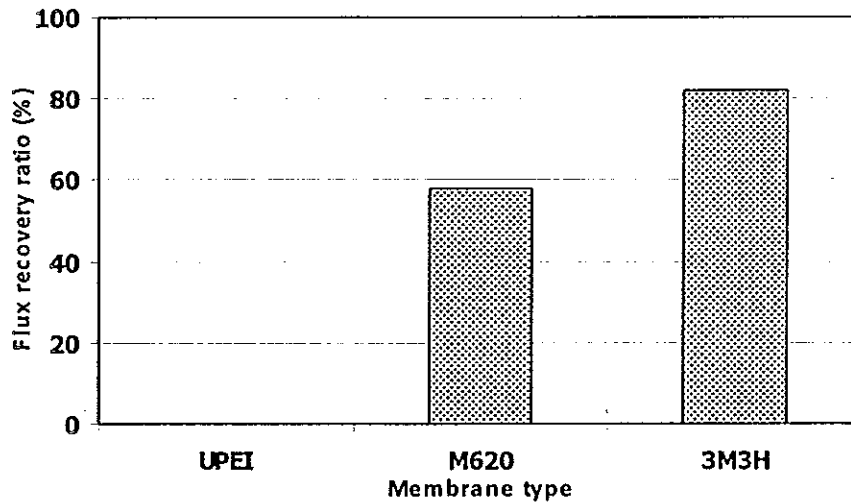
รูปที่ 4.41 แสดงลักษณะทางกายภาพของน้ำมันที่แขวนลอยในน้ำก่อนและหลังกรองด้วยเมมเบรนชนิด M620 และ 3M3H โดยใช้ชุดกรองชนิด dead-end ที่ความดัน 1 Bar พิจารณาในรูปที่ 4.43 ของเหลวจากน้ำมันที่แขวนลอยน้ำก่อนกรองด้วยเมมเบรนเป็นของเหลวขุ่น เมื่อนำเมมเบรนชนิด UPEI M620 และ 3M3H กรองน้ำมันที่แขวนลอยในน้ำพบว่าเมมเบรนชนิด M620 และ 3M3H สามารถนำมากรองน้ำมันออกจากน้ำได้ เนื่องจากของเหลวที่ผ่าน

การกรองด้วยเมมเบรนทั้งสองชนิดมีลักษณะที่ใสขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แต่ในกรณีเมมเบรนชนิด UPEI ไม่สามารถกรองน้ำมันที่แขวนลอยในน้ำได้เนื่องจากเมื่อทดสอบที่ความดันเดียวกันของเหลวไม่สามารถไหลผ่านได้แม้ได้เพิ่มความดันมากขึ้นเป็น 4 Bar ในการทดสอบการกรอง



รูปที่ 4.42 ฟลักซ์ของเมมเบรน UPEI, M620 และ 3M3H ก่อน (J_{vo}) และหลังกรองน้ำมันที่แขวนลอยในน้ำ (J_{wt})

เมื่อนำเมมเบรนชนิด M620 และ 3M3H ที่ผ่านการกรองน้ำมัน และเมมเบรน UPEI ที่แช่น้ำมันแขวนลอยในน้ำมาทำความสะอาดด้วยการล้างด้วยน้ำกลั่นโดยใช้เครื่องเขย่าเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมมเบรนทั้งสามชนิดได้ถูกนำมาวัดค่าฟลักซ์ของน้ำกลั่น (J_{wt}) เพื่อเปรียบเทียบกับค่าฟลักซ์ก่อนกรองน้ำมัน (J_{vo}) ดังแสดงในรูปที่ 4.43 จากรูปแสดงให้เห็นว่าค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนมีค่าลดลงเช่นเดียวกับกรณีที่ทดสอบด้วย BSA แต่ในกรณีของ UPEI ไม่สามารถวัดค่าฟลักซ์ได้ แม้มีการล้างเมมเบรนด้วยน้ำกลั่นแสดงให้เห็นว่าอนุภาคของน้ำมันอาจอุดตันที่บริเวณผิวเมมเบรนหรือภายในรูของเมมเบรน แต่เมมเบรน 3M3H ให้ค่าฟลักซ์ของน้ำมากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับค่า FRR พบว่าเมมเบรน 3M3H มีค่า FRR มากที่สุดคือ 82.03%



รูปที่ 4.43 เปรียบเทียบค่า FRR ของเมมเบรน UPEI, M620 และ 3M3H โดยใช้น้ำมัน

จากการวิจัยสามารถสรุปได้ว่าเมมเบรน PEI ที่ได้ผ่านการตัดแปรด้วยสารละลาย AEOH และเมมเบรนที่เคลือบด้วยสารละลาย PVA ทำให้สามารถเตรียมเมมเบรนที่มีความชอบน้ำมากขึ้นทำให้สามารถลดการเกิดการเกิดฟาวลิง ทำให้ค่า R_f และ R_p ลดลง ในขณะที่ FRR สูงขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเมมเบรน PEI ที่ตัดแปรแล้วสามารถทำความสะอาดได้ด้วยน้ำกลั่น

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอนี้

5.1 เตรียมเมมเบรนรองรับแบบมีรูพรุนจากสารละลายพอลิอีเทอร์อิมิด (Poly(ether-imide), PEI) ที่ไม่ผ่านการดัดแปรผิว (Unmodified PEI membrane: UPEI)

การเตรียมเมมเบรน UPEI จาก PEI โดยใช้ NMP เป็นตัวทำละลายโดยใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน พบว่าความเข้มข้นของสารที่เหมาะสมสำหรับนำมาเตรียมเป็นเมมเบรน คือ 15 wt% เนื่องจากสารละลายมีความหนืดน้อยกว่า ทำให้การแลกเปลี่ยนเฟสระหว่างตัวทำละลายในสารละลายพอลิเมอร์ และน้ำซึ่งเป็นสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายเกิดขึ้นได้เร็ว ทำให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีความหนาแน่นน้อยกว่าส่งผลให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีค่าการซึมผ่านของน้ำสูง

5.2 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง PEI และสารละลายเอทานอลไมด์ (AEOH solution)

เมมเบรนที่เตรียมได้สามารถดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ได้ โดยยืนยันได้จากการทดสอบ ATR-FTIR ปรากฏสเปกตรัมที่ตำแหน่ง 1550 cm^{-1} ซึ่งเป็นการยืดของ N-H ในหมู่เอไมด์ ตำแหน่ง 1660 cm^{-1} เป็นการยืดของ C=O ในหมู่อิมิด และที่ตำแหน่ง 3600 cm^{-1} เป็นการยืดของ OH

5.3 การศึกษาสมบัติของเมมเบรน PEI ก่อนและหลังดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH

5.3.1 ลักษณะวิทยาของเมมเบรน

การเปลี่ยนแปลงลักษณะวิทยาที่ผิว และภาพตัดขวางของเมมเบรน PEI ที่ยังไม่ดัดแปรผิว และดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ที่ความเข้มข้น 4, 6 และ 8 wt% ด้วยเทคนิค SEM เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย AEOH สูงขึ้นเป็น 8 wt% ไม่ปรากฏชั้นผิวเนื้อแน่นในระยะเวลาการดัดแปรผิวเพียง 10 นาที จากลักษณะวิทยาสามารถสรุปได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย AEOH สูงขึ้น ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา และการสลายตัวเร็วขึ้นทำให้ลักษณะวิทยาของเมมเบรนที่ได้จากการดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ที่มีความเข้มข้นต่างกัน มีความแตกต่างกัน

5.3.2 การศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรนก่อนและหลังการดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH

เมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 4 และ 6 wt% มีค่ามุมสัมผัสลดลง และการดูดซับน้ำมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ดัดแปรผิวและเมมเบรนที่ดัดแปรผิว และพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสาร AEOH และเวลาในการทำปฏิกิริยานาน

ขึ้น ค่ามุมสัมประสิทธิ์ลดลงเล็กน้อยเท่านั้น และเมื่อพิจารณาอัตราการดูดซับน้ำมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก

5.3.3 การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (Water permeability, W_p)

การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวมีค่ามากกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรผิว และมีค่ามากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ AEOH และเวลาในการดัดแปรผิวนานขึ้น เมื่อทำการเปลี่ยนหน่วยของค่าการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนจาก $L/m^2 \cdot h \cdot Bar$ เป็น $m \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ซึ่งเป็นหน่วยของสภาพการยอมให้น้ำผ่านเมมเบรน (hydraulic permeability, L_p) พบว่าเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วย AEOH ความเข้มข้น 4 และ 6 wt% พบว่าเมมเบรนนั้นมีค่าสภาพการยอมให้น้ำผ่านเมมเบรนอยู่ในช่วงอัลตราฟิลเตรชัน

5.3.4 การทดสอบการกักกันโปรตีน BSA

การกักกันโปรตีน BSA ของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวมีค่าน้อยกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรผิว เนื่องจากผิวหน้าเมมเบรนเปิดออกทำให้ค่าการกักกันโปรตีนลดลงอย่างมาก

5.3.5 การทดสอบสมบัติเชิงกลของเมมเบรน

เมมเบรนที่ดัดแปรผิวให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึง และระยะยืด ณ จุดขาดน้อยกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรผิว และลดลงมากขึ้นเมื่อเวลา และความเข้มข้นในการดัดแปรผิวมากขึ้น

เมื่อพิจารณาจากคุณสมบัติของเมมเบรนที่เตรียมได้ พบว่าความเข้มข้นของสารละลาย AEOH ความเข้มข้น 6 wt% เวลา 20 นาที เหมาะสมที่สุดในการเตรียมเป็นเมมเบรนรองรับเนื่องจากให้ค่าการซึมผ่านของน้ำมากที่สุด และเมมเบรนมีความแข็งแรงพอที่สามารถนำไปทำการเตรียมเป็นเมมเบรนเชิงประกอบ

5.4 การเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบพอลิอีเทอร์อิมิดและพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (composite membrane of poly(etherimide)/polyvinyl alcohol)

5.4.1 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วย AEOH

เมมเบรนที่ดัดแปรผิวสามารถเตรียมเป็นเมมเบรนเชิงประกอบได้โดยการเคลือบด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ซึ่งยืนยันได้จาก ATR-FTIR ซึ่งปรากฏสเปกตรัมที่เลขคลื่น 1780 และ 1600 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่คาร์บอกซิลในหมู่อิมิด ซึ่งพบพีคนี้ใน UPEI แต่ไม่พบในพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

5.4.2 สัณฐานวิทยาของเมมเบรนเชิงประกอบ

เมมเบรนเชิงประกอบที่เคลือบด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ พบว่าผิวหน้าที่โดนเปิดออกถูกเคลือบด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และปรากฏชั้นของฟิล์ม

พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ บนผิวหน้าเมมเบรน โดยเมมเบรนที่ตัดแปรผิวถูกเคลือบมากขึ้น เมื่อใช้สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้นมากขึ้นทำให้ผิวหน้าโดนปิดมากขึ้น และชั้นฟิล์มของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ที่ปรากฏมีความหนามากขึ้น

5.4.3 เวลาที่เหมาะสมในการเชื่อมขวางของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์บนเมมเบรนรองรับพอลิอีเทอร์อีไมด์ที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH

เวลาเหมาะสมต่อการนำเมมเบรนไปทดสอบที่เคลือบด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 3, 5 และ 10 wt% คือ เวลา 3 ชั่วโมง เนื่องจากว่าการเคลือบติดของ สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีค่าใกล้เคียงกัน และไม่แตกต่างกันมากนักเมื่อให้ความร้อนนานขึ้น

5.4.4 การศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรนเชิงประกอบ

เมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้มีค่ามุมสัมผัสน้อยกว่าเมมเบรนที่ตัดแปรผิวและไม่ตัดแปรผิว แต่ไม่มีความแตกต่างกันมากนักเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจากสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่มีความเข้มข้น 3, 5 และ 10 wt% ตามลำดับ

การดูดซับน้ำของเมมเบรนมีค่ามากกว่าเมมเบรนที่ตัดแปรผิวและไม่ตัดแปรผิว แต่ไม่มีความแตกต่างกันมากนักในกรณีนี้ที่เปรียบเทียบกับ เมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจากสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่มีความเข้มข้น 3, 5 และ 10 wt% ตามลำดับ

5.4.5 การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนเชิงประกอบ

เมมเบรนที่เคลือบด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ให้ค่าการซึมผ่านของน้ำน้อยกว่าเมมเบรนที่ตัดแปรผิว แต่มากกว่าเมมเบรนที่ไม่ตัดแปรผิว และมีค่าลดน้อยลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มากขึ้น เมื่อพิจารณาถึงสภาพการยอมให้น้ำผ่าน (L_p) พบว่าเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้อยู่ในช่วงอัลตราฟิลชัน

5.4.6 การทดสอบการกักกันโปรตีน BSA ของเยื่อแผ่น

เมมเบรนเชิงประกอบสามารถที่กักกันโปรตีนได้มากกว่า เมมเบรนที่ตัดแปรผิวแต่น้อยกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ตัดแปรผิว

5.4.7 การทดสอบการทนแรงดึงต่อเมมเบรนเชิงประกอบ

เมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้ มีความต้านทานต่อแรงดึงมากกว่าเมมเบรนที่ตัดแปรผิวและไม่ตัดแปรผิว ซึ่งมีค่ามากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ใช้เคลือบมากขึ้น ระยะยึด ณ จุดขาด ของเมมเบรนเชิงประกอบมีค่ามากขึ้นเมื่อเทียบกับเมมเบรนที่ตัดแปรผิว แต่น้อยกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ตัดแปรผิว

5.4.8 การหาความสามารถในการป้องกันการการอุดตันของเมมเบรน (Evaluation of anti-fouling ability)

เมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้สามารถป้องกันการอุดตันจากโปรตีน BSA ได้มากกว่าเมมเบรนที่ตัดแปรผิว และไม่ตัดแปรผิวสามารถที่ทำความสะอาดได้ง่ายกว่า

เมื่อทำการทดสอบกับน้ำมัน เมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมได้สามารถป้องกันการเกิดการอุดตันจากอนุภาคน้ำมัน และสามารถทำความสะอาดได้มากกว่าเมมเบรนที่ดัดแปรผิวและไม่ดัดแปรผิว

จากงานวิจัยสามารถสรุปได้ว่าการนำพอลิเอเทอร์อีไมด์มาเตรียมเป็นเมมเบรนรองรับ และใช้สารละลาย AEOH เป็นสารดัดแปรผิวของเมมเบรนพอลิเอเทอร์อีไมด์ทำให้เมมเบรนพอลิเอเทอร์อีไมด์มีความชอบน้ำมากขึ้น เนื่องจากมีหมู่ -OH และ -CONH ปรากฏบนผิวเมมเบรน นอกจากนี้ยังทำให้เมมเบรนรูที่ผิวมีขนาดใหญ่ขึ้นส่งผลให้เมมเบรนมีค่าการไหลผ่านของน้ำสูงขึ้น การเคลือบติดของสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์บนผิวเมมเบรนพอลิเอเทอร์อีไมด์ที่ดัดแปรผิวแล้ว มีเสถียรภาพเนื่องจากเกิดพันธะการเชื่อมขวางระหว่างเมมเบรนรองรับและพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ทำให้ได้เมมเบรนเชิงประกอบที่มีความแข็งแรง ค่าการซึมผ่านของน้ำสูง และลดความสกปรกที่ผิวของเมมเบรนระหว่างการกรอง

5.5 ข้อเสนอแนะ

1. ในงานวิจัยที่ควรทำต่อไปคือ การนำเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยเวลาที่มากขึ้น ความเข้มข้นมากขึ้น มาทำการเตรียมเป็นเมมเบรนเชิงประกอบ โดยการเคลือบด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เพื่อเพิ่มความแข็งแรง ร่วมกับการควบคุมอุณหภูมิ เวลา และความเข้มข้นของสารเชื่อมขวาง
2. ควรทดลองกรองน้ำเสียที่มีการแขวนลอยของอนุภาคต่างๆ เพื่อทดสอบว่าเมมเบรนที่เตรียมได้เหมาะกับการนำไปใช้งานจริงหรือไม่
3. เนื่องจากการวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบในชุดทดสอบแบบปิดตาย ซึ่งทำให้เกิดการอุดตันของเมมเบรนที่มากกว่าการทดสอบกับชุดทดสอบแบบไหลขวาง ดังนั้นในงานวิจัยต่อไปควรทดสอบกับชุดทดสอบแบบไหลขวาง เพื่อลดการอุดตันของเมมเบรน

เอกสารอ้างอิง

- ชั้นทอง สุนทรภา. 2547. เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- รัตนา จิระรัตนานนท์. 2543. กระบวนการแยกด้วยเยื่อแผ่นสังเคราะห์. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- ปาริชาติ ตียปรัชญา. 2544. การพัฒนาสูตรและกระบวนการผลิตน้ำผักผสมผลไม้โดยใช้เทคโนโลยีเมมเบรน. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการอาหาร มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- อำไพ ชนะไชย. 2536. การศึกษาการเกิดฟาวลิงของเยื่อแผ่นสังเคราะห์ในกระบวนการ อัลตราฟิลเตรชันของน้ำเสาวรส. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- Asenjo A.J. 1990. Separation process in biotechnology. Marcel Dekker., Inc.212
- Arthanareeswaran C., Thanikaivelan P., and Raajenthiren M. 2009. Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate) and sulfonated poly(ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes for protein sapatation application. Mater. Sci. ENG., C. 29: 246-252.
- Ayse A., Seoktae K., Menachem E., and Anne M. 2007. Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile-graft-poly(ethylene oxide) comb copolymer additives, J. Membrane Sci.298: 136–146.
- Bae T-h., and Tal T-M. 2005. Interpretation of fouling characteristics of ultratration membranes dring the filtration of membranes bioreactor mixed liquor. J. Membrane Sci, 264:151-160.
- Baker R.W. 2000. Membrane Technology and Applications. 1st edition. The Mc Graw Hill Companies. Inc. USA.

- Bowen W., Richard C., Ying S., Teodora A., Oatley., and Darren L. 2005 Manufacture and characterisation of polyetherimide/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes, *J. Membrane Sci.* 250: 1–10.
- Bruijn J., Venegas A. and Borquez R. 2002. "Influence of crossflow ultrafiltration on membrane fouling and apple juice quality", *Desalination.* 148: 131-136.
- Chang I.S., and Lee C-H. 1998. Membrane filtration characteristics in membrane-coupled active sludge on membrane fouling, *Desalination.* 120:221-233.
- Cheryan M. 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook.* Technomic Publishing Co. Inc. Lancaster. USA.
- Durham B., Bourbigot M.M. and Pankratz T. 2001. "Membranes as pretreatment to desalination in wastewater reuse: operating experience in the municipal and industrial sectors", *Desalination.* 138: 83-90.
- Field R.W., Wu D., Howell J.A. and Gupta B.B. 1995. "Critical flux concept for microfiltration fouling", *J. Membrane Sci.* 100: 259-272.
- Santoso F., Albrecht W., Schroeter M., Weigel T., Paul D., and Schomacker R. 2003. A novel technique for preparation of aminated polyimide membranes with microfiltration characteristics, *J. Membrane Sci.* 223: 171–185
- Han-Lang W., Chen-Chi M., Fang-Yi L., Chih-Yuan C., Shu-Jung L., and Chin-Lung C. 2006. Preparation and characterization of poly(ether sulfone)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes, *European Polymer Journal.*42: 1688–1695
- Howell J.A., Sanchez V. and Field R.W. 1993. *Membranes in bioprocessing: theory and applications.* Chapman&Hall, London, UK.
- Howell J.A. 1995. "Sub-critical flux operation of microfiltration", *J. Membrane Sci.* 107: 165-171.
- Howell J.A. 2004. "Future of membranes and membrane reactors in green technologies and for water reuse", *Desalination.* 162: 1-11.

- Herman S., Carolina M., Adriana N., and Alexandra A.P. 2007. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Journal Materials Science and Engineering C*. 28: 539-348.
- In-Chul K., and Kew-Ho L. 2004. Effect of poly(ethylene glycol) 200 on the formation of polyetherimide asymmetric membrane and its performance in aqueous solvent mixture permeation, *J. Membrane Sci.* 230: 183–188.
- Wienk I.M., Meuleman E.E.B., Borneman Z., Boomgaard V., and Smolders C.A. 2004. Chemical treatment of membranes of a polymer blend: mechanism of the reaction of hypochlorite with poly(vinyl pyrrolidone), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 33 (1995) 49.
- Jianxin T., Nongyue H., Libo N., Pengfeng X., and Hong C. 2003. Hydrolysis of microporous polyamide-6 membranes as substrate for in situ synthesis of oligonucleotides, *Surface Science*. 550: 26–34.
- Jin-Sek D., BaoKu Z., Sang Hyup H., Changwoon N., and Myouy-Hoo L. 2004. Synthesis of poly(propylene glycol)-grafted-polyimide precursors and preparation of nanoporous polyimide, *Polym Int* 53: 1040-1046.
- Jones K.L. and Ó Melia C.R. 2000. "Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces : effects of pH and ionic strength", *J. Membrane Sci.* 165: 31-46.
- Khayet M. 2004. Membrane surface modification and characterization by X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy and contact angle measurements, *Applied Surface Science*. 238: 269-272.
- Li N., Zhongzhou L., and Shuguang X. 2000. Dynamically formed poly (vinyl alcohol) ultrafiltration membranes with good anti-fouling characteristics, *J. Membrane Sci.* 169:17–28.

- Lori E., Anthony Myles., and Richard R. 2000. Kinetics of Alkaline Hydrolysis of a Polyimide surface, *Langmuri*.16: 4706-4710.
- Zhu L-P., Xu L., Zhu B-K., Feng Y-X., and Xu Y-Y. 2007. Preparation and characterization of improved fouling-resistant PPESK ultrafiltration membranes with amphiphilic PPESK-graft-PEG copolymers as additives, *J. Membr. Sci.* 294 (2007) 196-206.
- Nakatsuka S., Nakate I., and Miyano T. 1996. "Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes", *Desalination*. 106: 55-61.
- NAM-WUN H., JONGGEON J., and KEW-HO L. 2000. Preparation and Characterization of Nanofiltration Composite Membrane Using Polyacrylonitrile(PAN).I. Preparation and Modification of PAN Support, *Journal of Applied Polymer science*. 80:1854-1862.
- NAM-WUN H., JONGGEON J., and KEW-HO L. 2001 Preparation and Characterization of Nanofiltration Composite Membrane Using Polyacrylonitrile(PAN).II. Preparation and Characterization Polyamide Composite Membranes, *Journal of Applied Polymer science*. 80: 2729-2736.
- Nidal H., Kochkodan V., Al-Khatib L., and Levadna T . 2004. Surface modified polymeric membrane to reduce (Bio) fouling: a microbiological study using E.coli, *DESALINATION*. 167: 293-300.
- Wang M., Wu L-G., Mo J-X., and Gao C-J. 2006. The preparation and characterization of novel charged polyacrylonitrile/PES-C blend membranes used for ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 274 (2006) 200-208
- Wang P., Tan K.L., Kang E.T., and Neoh K.G. 2002. Plasma-induced immobilization of poly(ethylene glycol) onto poly(vinylidene fluoride) microporous membrane, *Journal of Membrane Science*. 195: 103-114.
- Srinivasa P., Smitha B., Sridhar S., and Krishnaiah S. 2007. Preparation and performance of poly(vinyl alcohol)/polyethyleneimine blend membranes for the

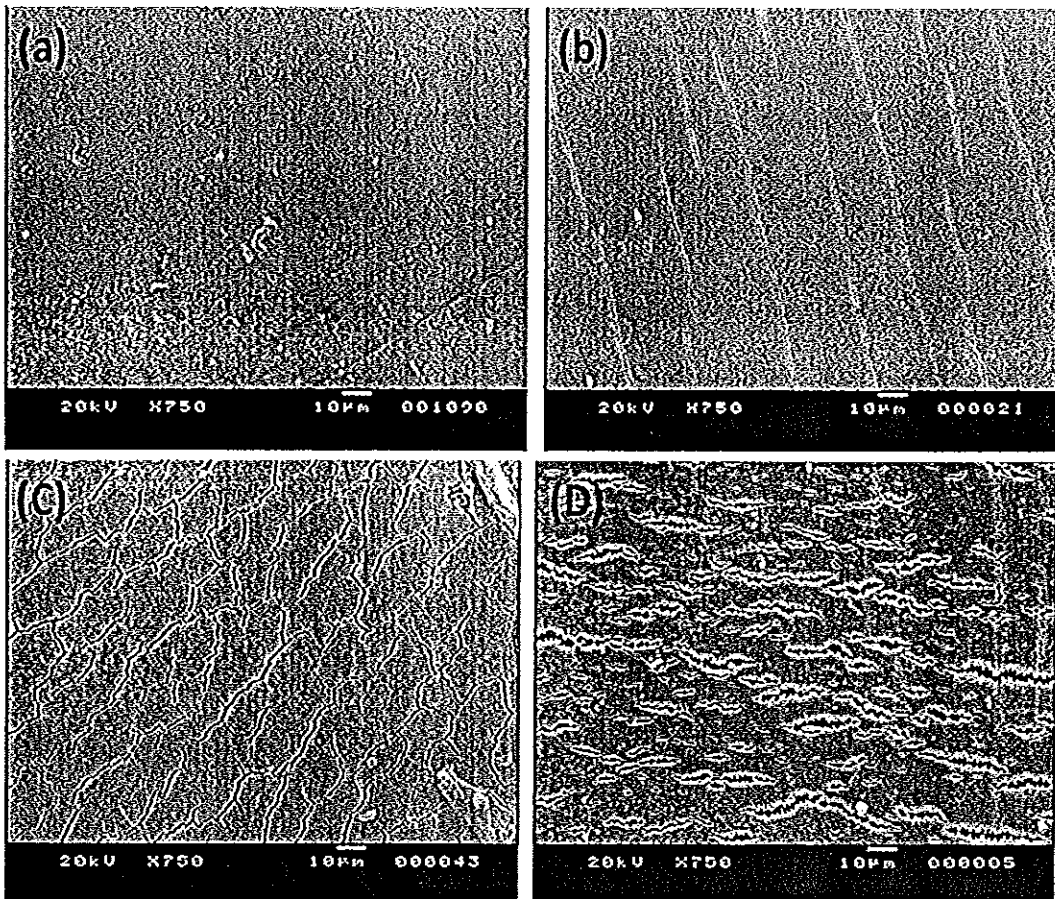
- dehydration of 1,4-dioxane by pervaporation: Comparison with glutaraldehyde cross-linked membranes, *Separation and Purification Technology*. 48: 244-254.
- Sondhi R. and Bhawe R. 2001. "Role of backpulsing in fouling minimization in crossflow filtration with ceramic membranes", *J. Membrane Sci.* 186: 41-52.
- Tansel B., Regula J. and Shalewitz R. 1995. "Treatment of fuel oil and crude oil contaminated waters by ultrafiltration membranes", *Desalination*. 102: 301-311.
- Yan-qiang W., Ting W., Yen-lei S., Fu-bing P., Hong W., and Zhong-yi J. 2006. Protein-adsorption-resistance and permeation property of polyethersulfone and soybean phosphatidylcholine blend ultrafiltration membrane, *Journal of Membrane Science*. 169: 17-28.
- Liang Y.F., Hai-Yan P., Ling-Zhu X., Yao-Xia Z., and Gao-Jian X. 2007, Studies on synthesis and property of novel acid-base proton exchange membranes, *Chinese Chemical Letters*. 18: 609-612.
- Yuzhong Z., Huiqui L., Hong L., Ran L., and Cangfa X. 2006. Preparation and characterization of modified polyvinyl alcohol ultrafiltration membrane, *DESALINATION*. 192: 214-223.
- Albrecht W., Schauer J., and Thomas W. 2006. Preparation of novel composite membranes: Reactive coating on microporous poly(ether imide) support membranes, *J. Membrane Sci.* 269: 49-59.
- Wang W.K. 2001. *Membrane separations in biotechnology*. 2nd edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker Inc. New York.
- Wakeman R.J. and Williams C.J. 2002. "Additional techniques to improve microfiltration", *Separation Purification Technology*. 26: 3-18.
- Weixing Y., and Tze-Man K. 2001. Surface characterization of potassium-hydroxide-modified Upilex-S polyamide at an elevated temperature, *European Polymer Journal*. 37: 1791-1799.

- Albrecht W., Seifert B., Weigel T., Schossig M., Holländer M., Groth T., Hilke R. 2003. Amination of Poly(ether imide) Membranes Using Di- and Multivalent Amines, *Macromol. Chem. Phys.* 204: 510–521.
- Zhao W., Su Y., Li C., Ning X., and Jing Z. 2008. Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membrane using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent. *J.Membr.Sci.* 318:405-412.
- Zhu L-P, Dong H-B, Wei X-Z, Yi Z., Zhu B-K., and Xu Y-Y. 2008. Tethering hydrophilic polymer bushes onto PPESK membranes via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *J.Membr.Sci.*318: 227-232.
- Zhu L-P, Xu L., Zhu B-K, Feng X-Y and Xu Y-Y. 2007. Preparation and characterization of improved fouling-resistant PPESK ultrafiltration membranes with amphiphilic PPESK-graft-PEG copolymer as additives. *J.Membr.Sci* 294:196-206.

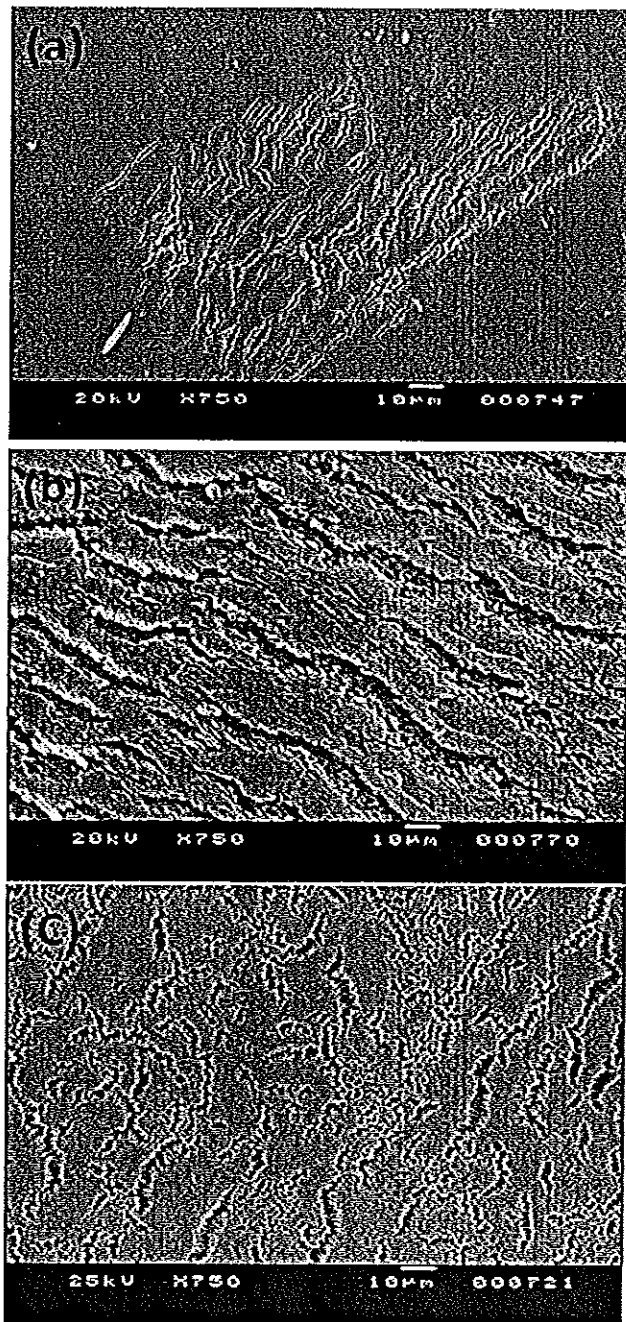
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

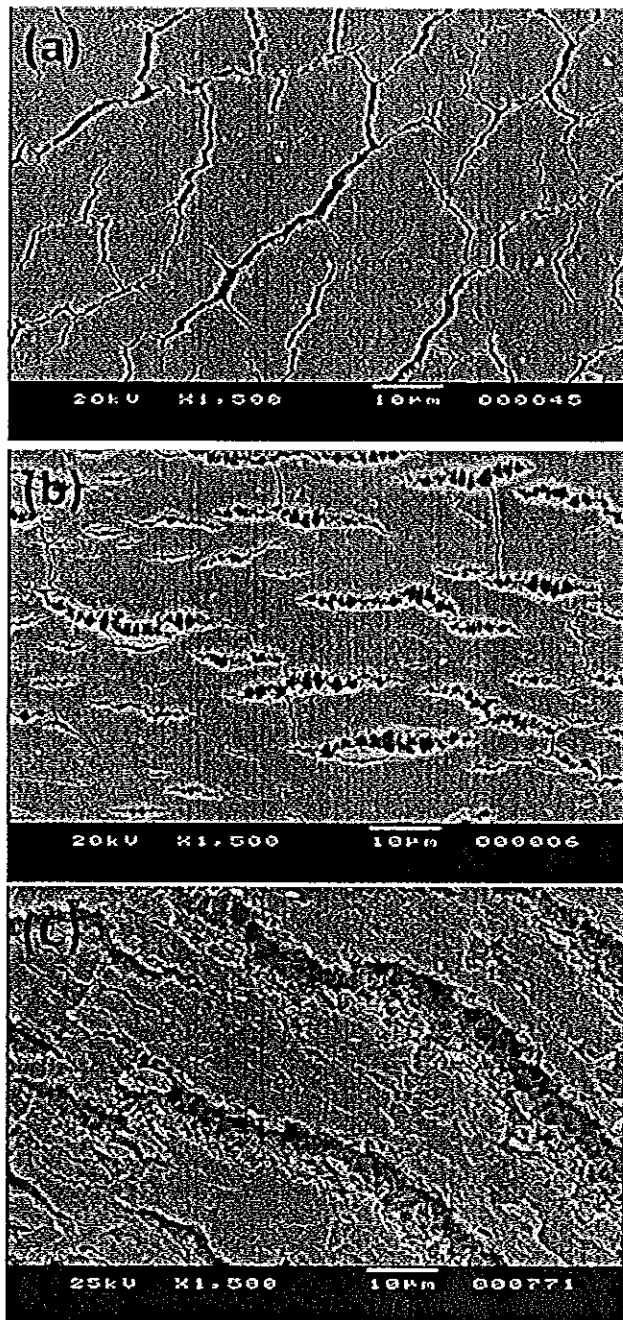
ลักษณะวิทยาของเมมเบรนที่ตัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH



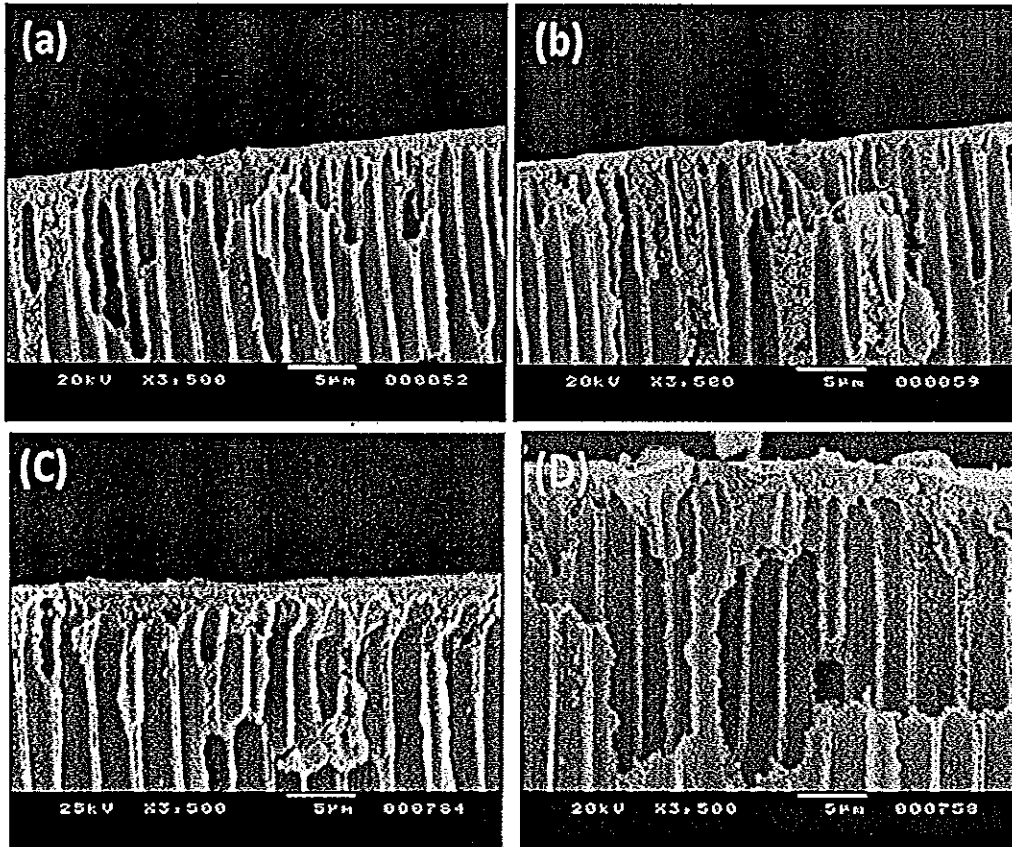
รูปที่ ก.1 ผิวของเมมเบรนที่ตัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH 4 wt% ที่กำลังขยาย 750 เท่า เป็นเวลา 10, 20 และ 30 นาที เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ตัดแปรผิว (a) UPEI (b) 10 นาที (c) 20 นาที (d) 30 นาที



รูปที่ ก.2 ผิวของเมมเบรนที่ตัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH 6 wt% ที่กำลังขยาย 750 เท่า เป็นเวลา 10, 20 และ 30 นาที (a) 10 นาที (b) 20 นาที (c) 30 นาที



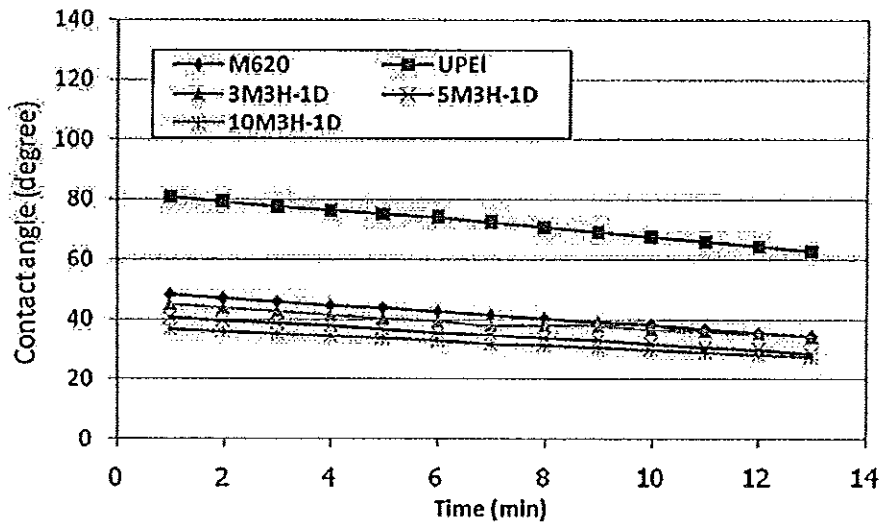
รูปที่ ก.3 ผิวของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH 4 ที่ 10 และ 20 นาที และ 6 wt% เวลา 30 นาที ที่กำลังขยาย 1500 เท่า (a) 4 wt% AEOH 10 นาที (b) 4 wt% AEOH 20 นาที (c) 6 wt% AEOH 30 นาที



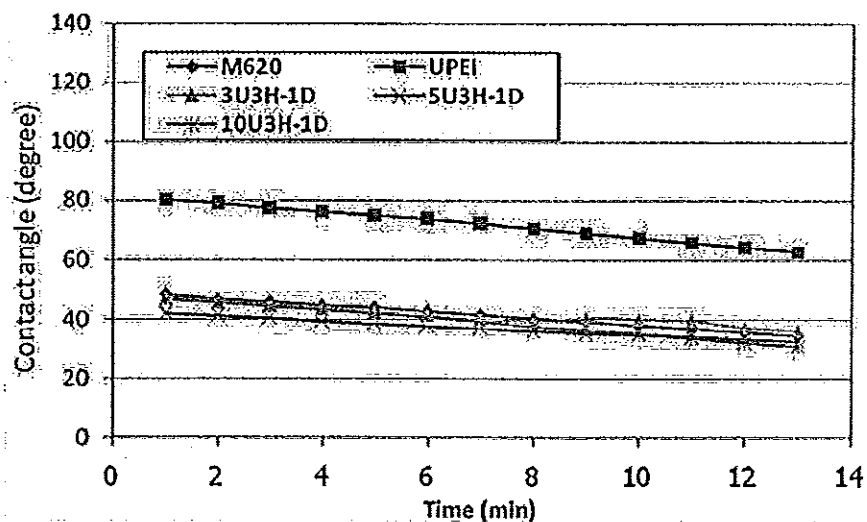
รูปที่ ก.4 ภาพตัดขวางของเมมเบรนที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย AEOH 4 wt% ที่ 20 และ 30 นาที และ 6 wt% เวลา 20 และ 30 นาที ที่กำลังขยาย 3500 เท่า (a) 4 wt% AEOH 20 นาที (b) 4 wt% AEOH 30 นาที (c) 6 wt% AEOH 20 นาที (d) 6 wt% AEOH 30 นาที

ภาคผนวก ข

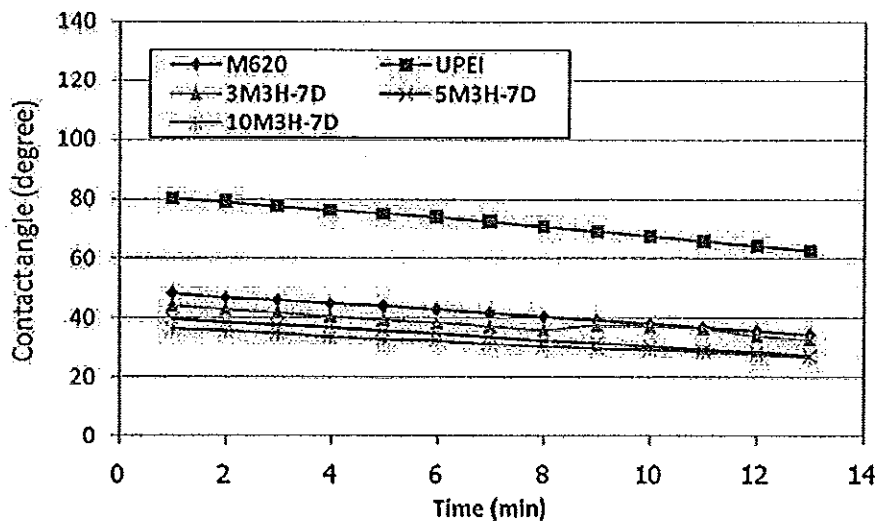
มุมสัมผัสของหยดน้ำบนผิวเมมเบรน



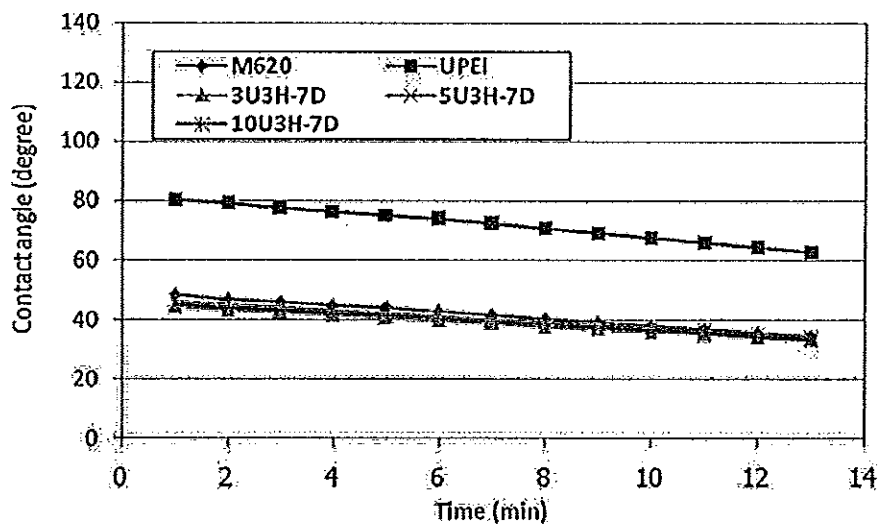
รูปที่ ข.1 มุมสัมผัสกับเวลาที่วัดได้ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 ซึ่งเคลือบด้วยสารละลาย PVA เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620 ที่ล้างน้ำ 1 วัน



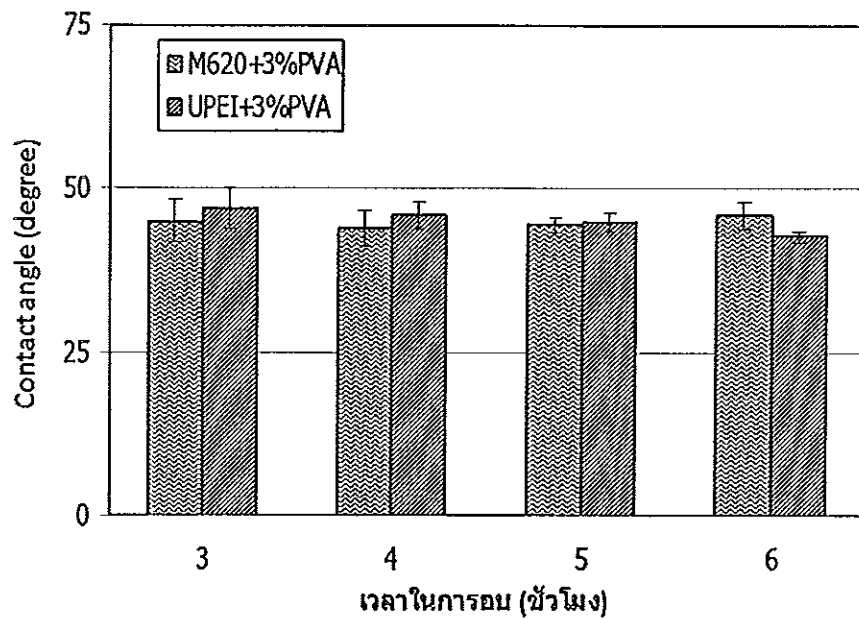
รูปที่ ข.2 มุมสัมผัสกับเวลาที่วัดได้ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก UPEI ซึ่งเคลือบด้วยสารละลาย PVA เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620 ที่ล้างน้ำ 1 วัน



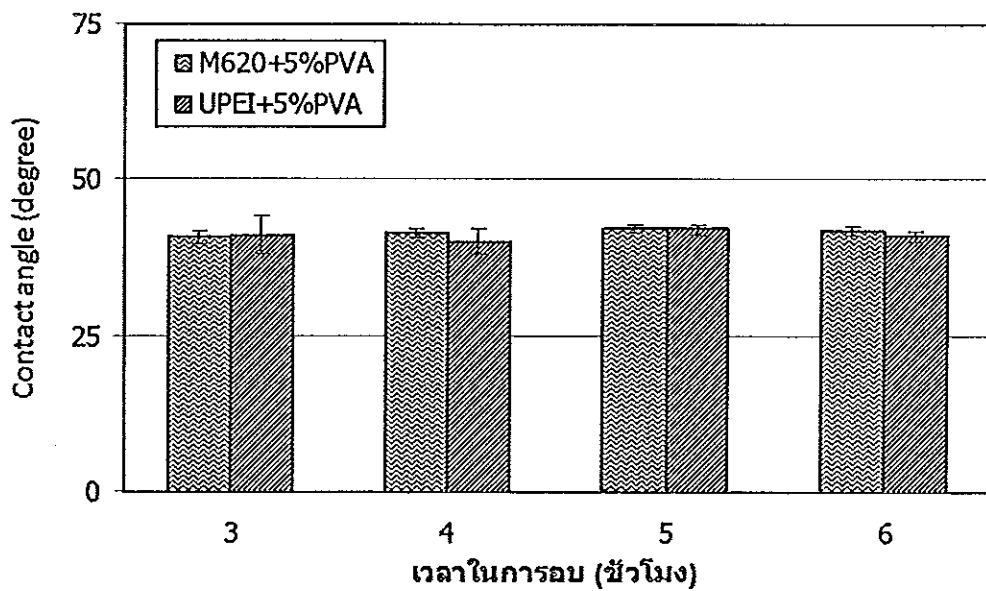
รูปที่ ข.3 มุมสัมผัสกับเวลาที่วัดได้ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 ซึ่งเคลือบด้วยสารละลาย PVA เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620 ที่ล้างน้ำ 7 วัน



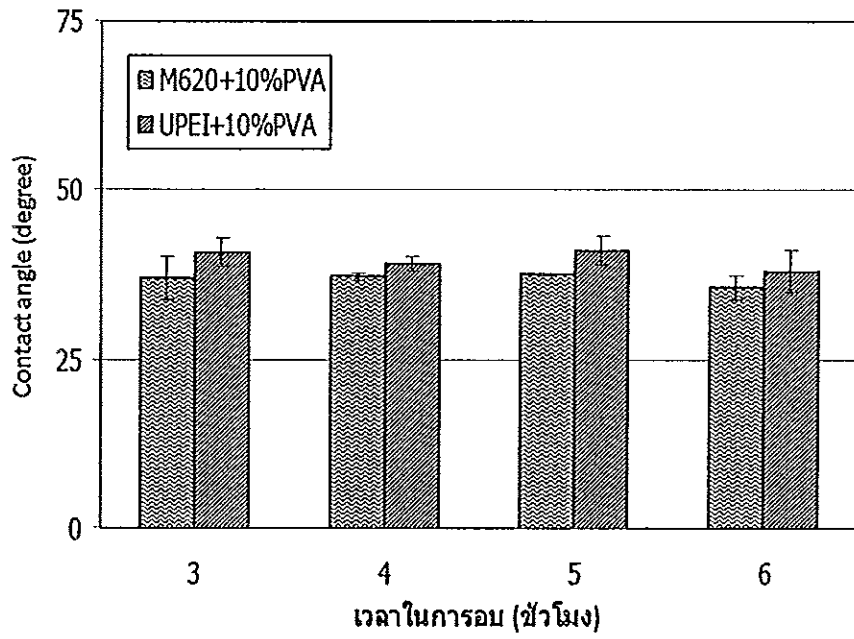
รูปที่ ข.4 มุมสัมผัสกับเวลาที่วัดได้ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก UPEI ซึ่งเคลือบด้วยสารละลาย PVA เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620 ที่ล้างน้ำ 7 วัน



รูปที่ ข.5 มุมสัมผัสกับเวลาในการอบของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 และ UPEI เคลือบด้วยสารละลาย 3 wt% PVA



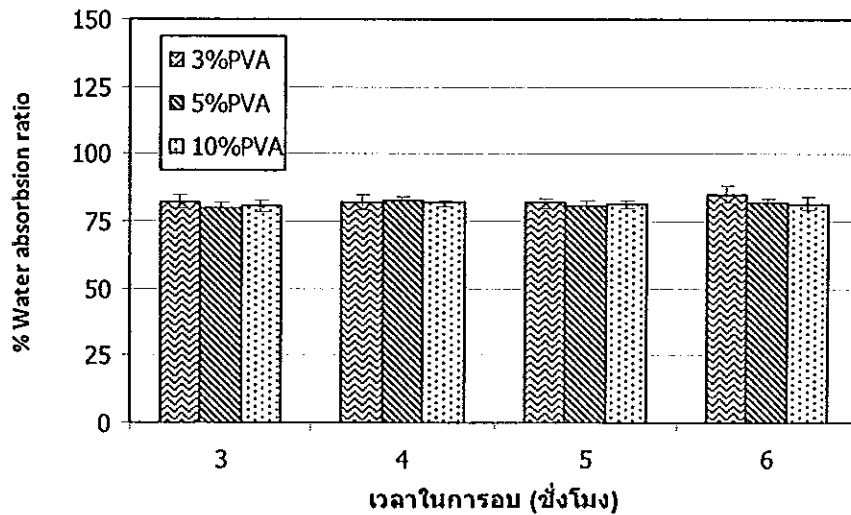
รูปที่ ข.6 มุมสัมผัสกับเวลาในการให้ความร้อนของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 และ UPEI เคลือบด้วยสารละลาย 5 wt% PVA



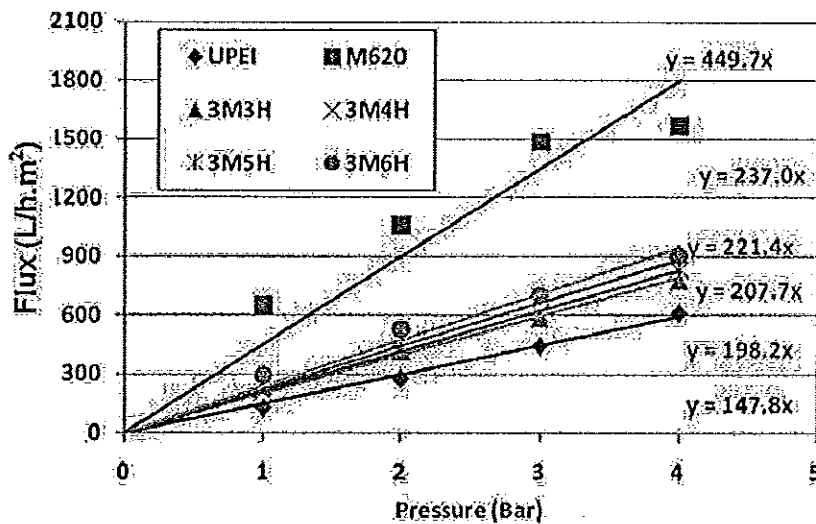
รูปที่ ข.7 มุมสัมผัสกับเวลาในการความร้อนของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 และ UPEI เคลือบด้วยสารละลาย 10 wt% PVA

ภาคผนวก ค

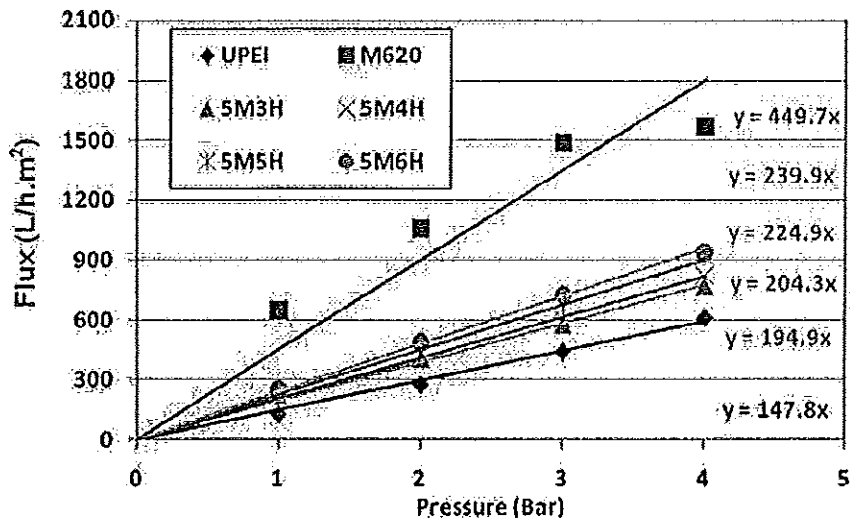
การดูดซับน้ำและค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน



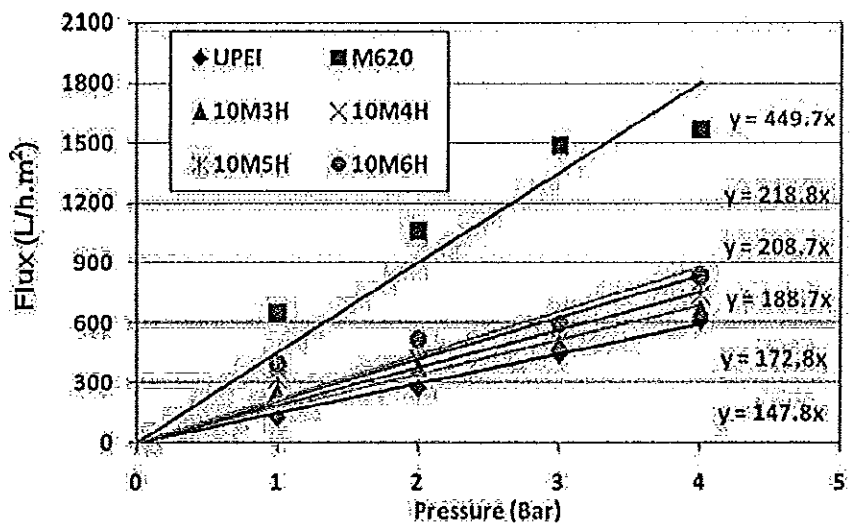
รูปที่ ค.1 การดูดซับน้ำของเมมเบรนเชิงประกอบที่เตรียมจาก M620 เคลือบด้วยสารละลาย PVA 3, 5 และ 10 %wt ทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ ค.2 ฟลักซ์ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เคลือบด้วยสารละลาย PVA 3 %wt และให้ความร้อนเป็นเวลา 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620



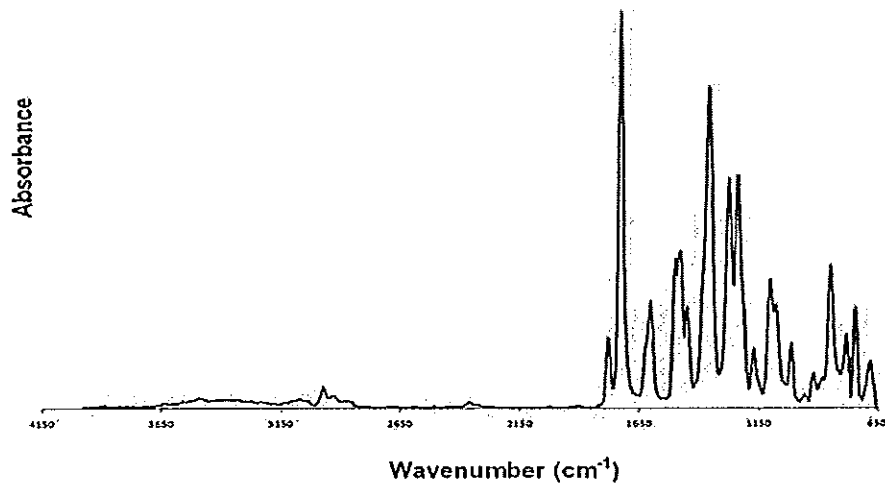
รูปที่ ค.3 พลักซ์ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เคลือบด้วย PVA 5 %wt และให้ความร้อนเป็นเวลา 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620



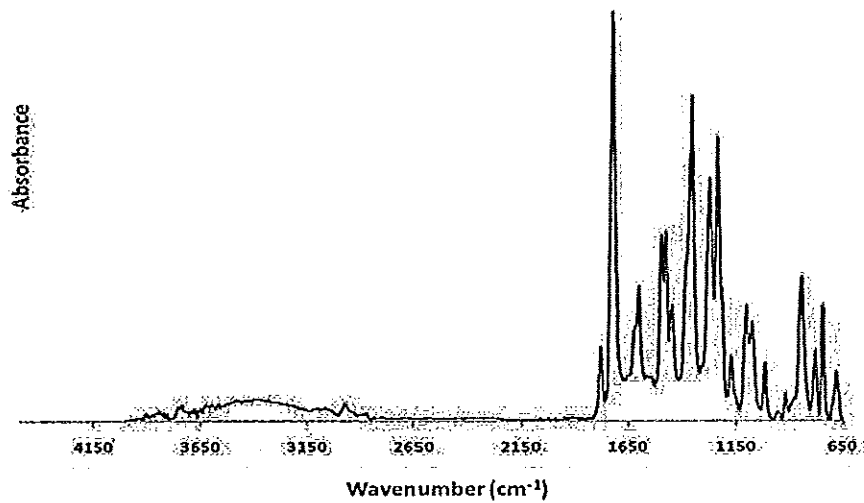
รูปที่ ค.4 พลักซ์ของเมมเบรนเชิงประกอบที่เคลือบด้วย PVA 10 %wt และให้ความร้อนเป็นเวลา 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ UPEI และ M620

ภาคผนวก ง

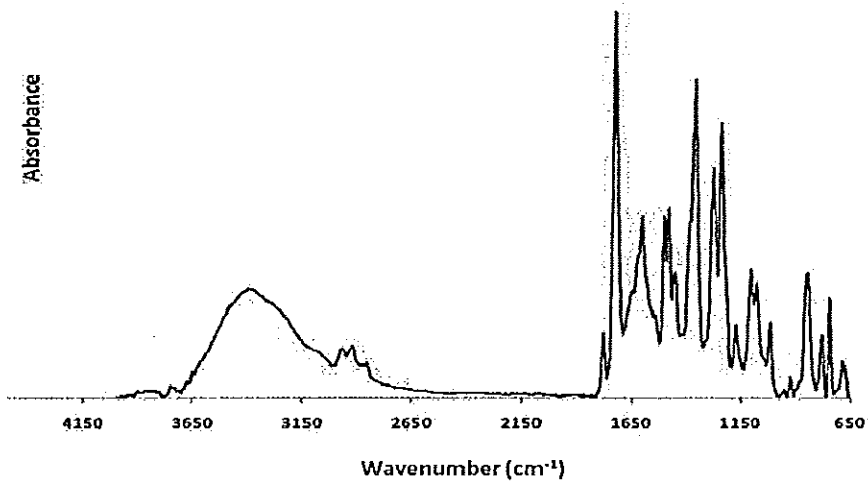
อินฟราเรดสเปกตรัมของเมมเบรนที่เตรียมได้



รูปที่ ง.1 ATR-FTIR ของ UPEI



รูปที่ ง.2 ATR-FTIR ของ M420



រូបទី ៣.៣ ATR-FTIR របស់ M620

ภาคผนวก จ.
ผลงานนำเสนอ

**Preparation and Characterization of Poly(ether imide) Support Membrane for Ultrafiltration
Composite membrane**

**การเตรียม และการวิเคราะห์เมมเบรนพอลิเอเทอร์อิมิด์เพื่อใช้เป็นเมมเบรนฐานรองรับสำหรับ
เมมเบรนเชิงประกอบชนิดอัลตราฟิลเตรชัน**

Wallop Trewjumrone (วัลลก เตียวจำเจริญ) *

Dr. Watchanida Chinpa (ดร. วัชนิดา ชินผา) **

ABSTRACT

Poly(ether imide) (PEI) support membranes useful for preparation of ultrafiltration composite membrane were prepared from 15 wt% solution of PEI in N-methylpyrrolidone (NMP), using immersion precipitation method. The surface of PEI support was treated with 4 wt% of 2-aminoethanole solution (AEOH) for certain period of times. The effect of the reaction time on the morphology, wettability, water permeability and mechanical property of membrane were investigated. The chemical structure change during the modification process was monitored by ATR-FTIR, which indicated that hydrophilic functional groups were formed on the PEI support. It was found that water permeability of modified PEI support membrane was relatively high compared to origin PEI membrane. These characteristics offer the formation of new type of composite membrane.

บทคัดย่อ

เมมเบรนจากพอลิเอเทอร์อิมิด์สำหรับเป็นเมมเบรนฐานรองรับที่ใช้ในการเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบชนิดอัลตราฟิลเตรชันสามารถถูกเตรียมได้โดยใช้สารละลายของพอลิเอเทอร์อิมิด์ที่มีความเข้มข้น 15 % โดยน้ำหนัก เมื่อใช้เมทิลไพโรลิโดลเป็นตัวทำละลาย สารละลาย 2-อะมิโนเอทานอลที่มีความเข้มข้น 4% โดยน้ำหนักถูกใช้เป็นตัวปรับแก้ผิวหน้าของเมมเบรน PEI ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดัดแปลงผิวหน้าเมมเบรนที่มีต่อสมบัติความชอบน้ำ การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน และสมบัติเชิงกลของเมมเบรน จากการศึกษาที่ผิวของเมมเบรน PEI โดยใช้เทคนิค ATR-FTIR พบว่าหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัวที่มีความชอบน้ำได้เกิดขึ้นผิวหน้าของเมมเบรน นอกจากนี้ยังพบว่าค่าการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนมีค่าสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรน PEI ที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปลงผิว ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนที่มีการดัดแปลงผิวหน้าด้วยสารละลาย AEOH สามารถใช้เป็นเมมเบรนฐานรองรับสำหรับเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบ

Key Words : Poly(ether imide), Membrane, Surface modification

คำสำคัญ : พอลิเอเทอร์อิมิด์ เมมเบรน การดัดแปลงผิวหน้า

* Graduate student of Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Songkhla, Thailand

** Lecturer of Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Songkhla, Thailand

Introduction

Poly(ether imide), PEI is an attractive material for membrane formation because of its excellent film formation and mechanical properties as well as a good thermal and moderate chemical resistance (Albrecht *et al.*, 2003). However, the hydrophobic character of PEI causes heavy fouling on the membrane surface when solution containing substances like proteins. Membrane fouling leads to a flux decline (Albrecht *et al.*, 2007) and increases the operation cost by requiring extra process of cleaning (Dai *et al.*, 2008). Increasing membrane surface hydrophilicity can effectively reduce membrane fouling (Wang *et al.*, 2007). Many modification methods for improving the hydrophilicity of membrane such as blending (Asatekin *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 1997), copolymerization (Wan *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2008) and surface modification (Albrecht *et al.*, 2003; Albrecht *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2006; Santoso *et al.*, 2003) were reported. Surface modification is a technique to generate covalently bonded chemical groups on membrane surface. At this technique, the membrane surface is treated with e.g. plasma, UV laser ablation or chemical solution (Albrecht *et al.*, 2003). Surface modification by chemical solution is an interesting way to make membrane surface more hydrophilic. This method presents the advantages of simplicity, creation of a surface with high hydrophilicity and low cost operation.

Albrecht *et al.* modified PEI membrane by wet-chemical treatment, using poly(ethylene imine)s (PEI) as modifying agent. The hydrophilic PEI membrane with amine functional groups, which can bind covalently with second modifier obtained. Using

modifies with high amine nitrogen such as PEI, diethylenetriamine (DETA), *N*-Methylaminopropylamine (MAPA), 2-aminoethanol (AEOH), etc. was reported by Santoso *et al.*. They found when DETA and MAPA were used as modifiers, water permeability was significantly increased with longer treatment time. From this data, they concluded that treatment with modifiers with containing high nitrogen content results in a functionalization of PEI membrane accompanied with the strongest opening of the pore system. Albrecht *et al.* modified PEI membrane was a two-step treatment process by using two modifiers DETA and PEI, respectively. The result showed that by DETA treatment, the pore system of membrane was opened resulting in a strong increase in water permeability. The amount of amine groups increased with PEI treatment.

In this work, AEOH was used as a surface modifier because of no detail in chemical structure change, morphology, wettability of PEI membrane modified with this substance. It is expected that AEOH can generate hydrophilic functional groups i.e. hydroxyl groups (-OH) which allows the covalent bonding with the second modifier in order to obtain the composite membrane. The aim of this work was to prepare poly(ether imide) support membrane with high water permeability and hydrophilic functional groups (-OH) for the formation of ultrafiltration composite membranes. The wet chemical modification was used by using 2-aminoethanol. The effects of the reaction time on the morphology, wettability (contact angle measurement and water uptake), water permeability, and mechanical properties of membranes were investigated.

Materials and methods

Materials

PEI (ULTEM 1000[®]) was kindly supplied by NOK Precision Component (Thailand) Ltd. Anhydrous NMP was purchased from Aldrich. NMP was used as a solvent. AEOH supplied from Carloerba was used as a modifying agent. All reagents were used without any further purification.

Membrane preparation and modification

The membranes were prepared by the classical phase inversion method in water as coagulant. 15wt % PEI solutions was cast on a glass plate with a casting rod in an environment of $50 \pm 5\%$ relative humidity. The thickness of the cast film was fixed at 250 μm . The cast films were then immediately immersed into a 25 °C water bath for complete precipitation. The membrane was removed from the glass plate and washed thoroughly in large amount of distilled water. The membranes were stored in distilled water until being used.

For the modification, the PEI membranes were heated in 4 wt% AEOH solution. Reactions were carried out at 90 °C for the indicated time of 10, 20 and 30 min, respectively. The modified membranes were then thoroughly washed with the distilled water to remove absorbed modifier and dried at 50 °C for 24 hours before further use.

Surface Characterization

Specimens were prepared by cutting the casting film into pieces. The surface of the film was then carried out using Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR), Attenuated total reflection mode (ATR-IR: Equinox 55, Bruker). For the contact angle measurement, a water droplet of a constant volume is put on the surface of a membrane by using

an automatic interfacial tensiometer (Kyowa Inc). The angle was measured after 17 ms of contact of membrane with the water droplet.

Water uptake measurement

Pure water uptake was measured by ASTM Method D 570-98. The equilibrium amount of liquid water sorbed by a sample film was determined by immersing it in pure water, blotting it between two pieces of filter paper and weighing. Pure water uptake was calculated as follows:

$$\text{Water uptake} = ((W_s - W_d) / W_d) \times 100$$

where W_s and W_d are weight of swollen and dry membrane, respectively.

Membrane morphology observation

The cross-sectional morphology of the obtained membranes was characterized by SEM (JSM 5200). The membranes were cut into a piece of various sizes. These pieces were immersed in liquid nitrogen for a period of time and then broken. The fractured membranes were coated with gold for producing electric conductivity before analysis.

Transport properties

To measure the transport of modified membranes, the UF experiments were carried out using a stirred dead-end filtration cell laboratory-scale system. All experiments were conducted at room temperature and at pressure of 100 - 400 kPa.

Tensile properties

Tensile strength and elongation at break for various membranes were tested by Universal Testing Machine (LLOYD) with load cell of 100 N. The measurement was carried out at room temperature and pull rate of 5 mm/min.

Results and discussion

To prepare PEI membrane supports for Ultrafiltration membrane, Phase Separation method was used by using NMP and water as solvent and non-solvent, respectively. The membranes had an asymmetric structure consisting of an asymmetrical structure consisting of two skin layers (a top and bottom skin layer) and a finger-like support layer or macrovoid. Generally, this structure is obtained when the casting solution is immersed directly into the non-solvent bath (van de Witte *et al.*, 1996)

Modification of PEI membrane support with AEOH solution

Albrecht *et al.* reported that the electrophilic imide group of PEI can react with a nucleophilic agent such as amines. A carbonyl group of the imide ring of PEI should then react with amine group of AEOH. One amide group is formed and a second amide group is covalently bound with methyl group in the main chain of AEOH. According to this reaction, the hydroxyl groups (-OH) are also formed on the surface of PEI membrane as shown in Figure 1.

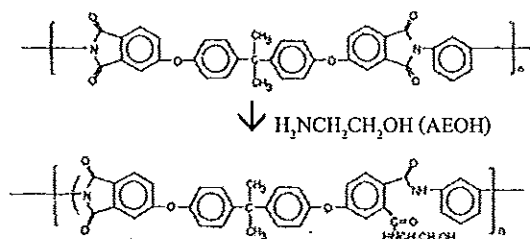


Figure 1. Expected reaction for the functionalization of PEI membrane using AEOH modifier.

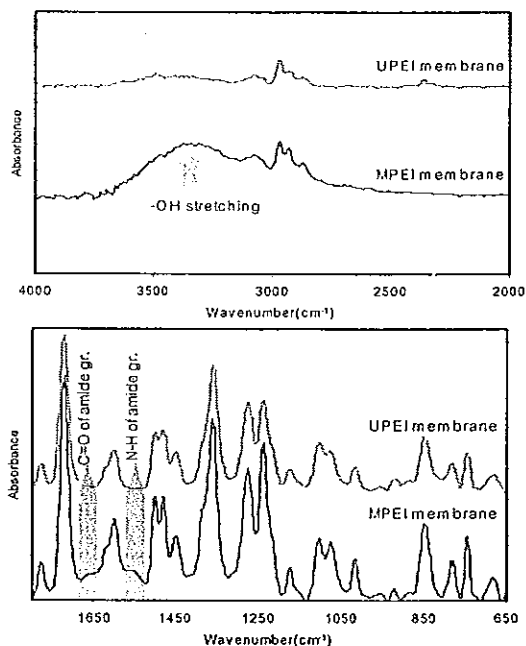


Figure 2 FTIR-ATR spectra of membrane surface: parent PEI membrane (UPEI) and PEI modified with AEOH (MPEI).

In order to confirm this expected reaction (Fig. 1), FTIR-ATR technique was carried out and the results are displayed in Fig. 2. The main changes are found: The deformation vibration of the CONH group formed by functionalization arises between 1660 cm^{-1} (C=O stretch of CONH group band) and 1550 cm^{-1} (N-H band of CONH group). The peak around 3300 cm^{-1} corresponds to the -OH stretching peak. These spectra verify the reaction of PEI with AEOH resulting in a formation of hydrophilic group such as amide and hydroxyl functional groups on the surface of PEI membrane.

For the future work, the appearance of -OH groups will be used for the formation of covalent bond with poly(ethylene glycol) with diisocyanate crosslinking agent to obtain ultrafiltration composite membrane.

Characterization of PEI membrane surface modified AEOH

Hydrophilicity and water uptake

The hydrophilicity of modified PEI membrane was studied by using contact angle and water uptake measurement.

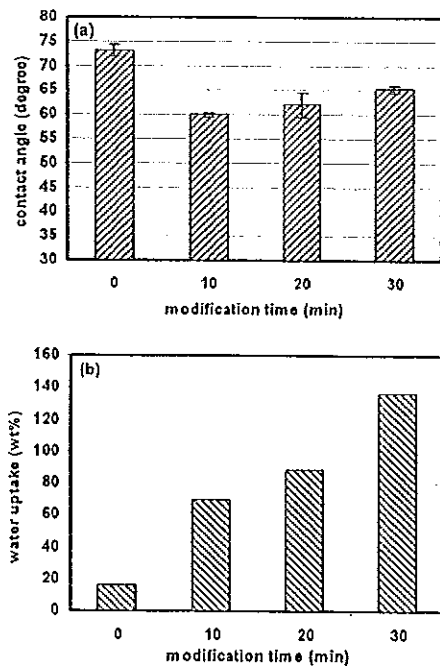


Figure 3 Contact angle (a) and water uptake (b) of PEI membrane at different modification times.

In Fig.3, a decrease in water contact angle and an increase in water uptake of modified PEI membrane indicated that the hydrophilicity of PEI membrane was improved. The results suggest that the improvement of hydrophilicity may be attributed to more hydrophilic functional groups such as amide and hydroxyl groups appearing at the membrane surface.

Transport properties and Morphology

Water permeability with respect to the treatment time was shown in Fig. 4. It can be seen that water permeability of the PEI membrane was

significantly increased with longer modification time as reported by Santoso *et al.* However, it was noted in this work that the membrane modified for 40 min was too fragile to be tested. Thus only membranes modified with AEOH for 10, 20 and 30 min were studied.

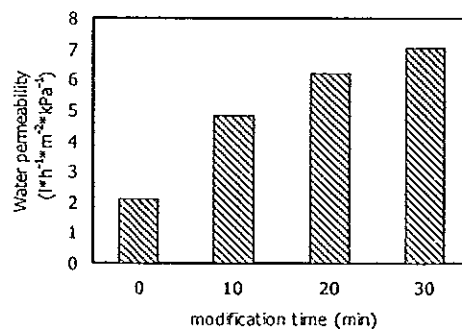


Figure 4 Influence of modification times on the water permeability of PEI support membrane

The change in water permeability can be explained by considering SEM photographs. Figure 5 showed the change in surface and cross-section morphology of PEI membrane before and after treatment with AEOH solution. Considering the membrane surface in Fig.5, the dense skin layer (Fig.5 (a)) of unmodified PEI membrane cracked when PEI membrane was treated with AEOH solution (Fig.5 (b)). Subsequently the pores underneath this skin layer were opened as shown in Fig.5 (c). SEM photographs of the cross-section near the surface of PEI membrane also show the opening of the finger-pore (Fig. 5(d)). This suggests that the opening of the pores of the modified membrane surface resulted in the increment of water permeability.

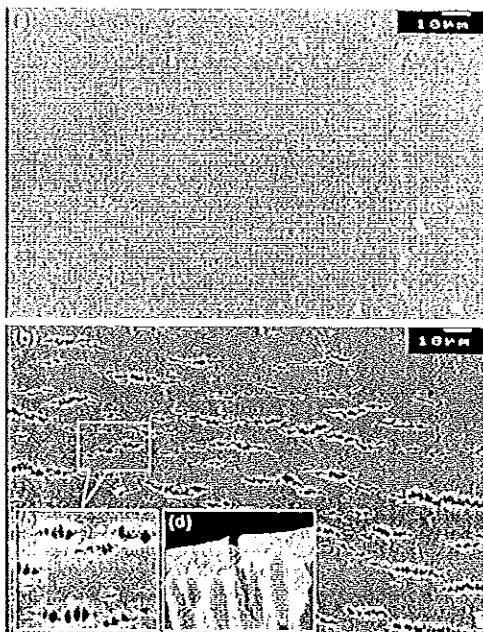


Fig. 5. SEM photographs of unmodified PEI membrane (a), modified PEI membrane (b), surface magnification of modified PEI membrane (c), and cross-section near surface of modified PEI membrane (d).

Tensile properties

Tensile strengths and elongation of the dry and wet membranes are shown in Fig. 6(a) and (b), respectively. The tensile strengths and elongation were lower than that of unmodified PEI membrane. In addition, dry membrane had higher tensile strength than wet membranes. Although the tensile properties of modified membrane were lower, they can sustain the pressure normally applied during water permeability test.

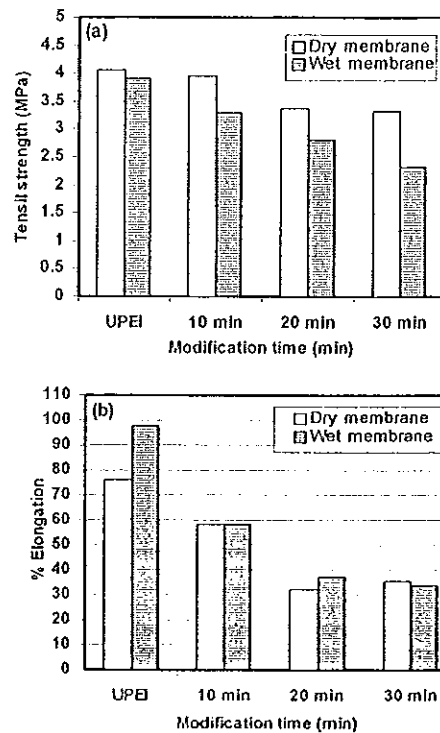


Fig. 6. Tensile strength (a) and %Elongation (b) of PEI support membranes at different modification times.

Conclusions

In this study, by using wet-chemical treatment and as AEOH modifier, PEI support membrane was covalently bound with modifier. According to this reaction, amide and hydroxyl groups were formed on the PEI support. The trend of contact angle and water uptake confirmed the chemical structure change of PEI membrane as well. The water permeability of PEI membrane increased as modification time increased due to pore opening of support membrane surface investigated by SEM. These results suggest that modified PEI support is useful for the formation of composite membrane.

Acknowledgements

The authors are grateful to Graduate school and Polymer Science Program, Prince of Songkla University for financial support. We also acknowledge King Mongkut's Institute of Technology North Bangkok for contact angle measurement, and NOK Precision Component (Thailand) Ltd. for PEI ULETM 1000.

References

- Albrecht W., Seifert B., Weigel T., Schossing M., Holländer A., Groth T., and Hilke R. 2003. Amination of Poly(ether imide) Membrane Using Di- and Multivalent amines. *Macromolecular Chemistry and Physic.* 204: 510-521.
- Albrecht W., Schauer J., Weigel Th., Richau K., Groth Th., and Lendlein A. 2007. Preparation of Aminated microfiltration membranes by degradable functionalization using plain PEI membrane with various morphologies. *Journal of Membrane Science.* 291: 10-14.
- Asatekin A., Kang S., Elimelech M., and Mayes A. M. 2007. Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile-*graft* poly(ethylene oxide) comb copolymer additives. *Journal of Membrane Science.* 298: 136-146.
- Dai Z.-W., Wan L.-S. and Xu Z.-K. 2008. Surface glycosylation of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane to improve its anti-fouling performance. *Journal of Membrane Science.* 325: 479-485.
- Santoso F., Albrecht W., Schroeter M., Weigel Th., Paul D., and Schomäcker R. 2003. A novel technique for preparation of aminated polyimide membranes with microfiltration characterization. *Journal of Membrane Science.* 223: 171-185.
- van de Witte P, Dijkstra P. J., van den Berg J. W. A., and Feijen J. 1996. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of Membrane Science.* 117: 1-31.
- Wang Q.R., Chen X.Y., Zhang J., and Pei Y.X. 1997. Study on Cellulose-based blend membrane. I. Compatibility of cellulose acetate-polyacrylonitrile blend membrane, *Polymer Advance technology.* 8: 712-716.
- Wan L.S., Xu Z.K., Huang X.J., Wang Z.G., and Ye P. 2005. Hemocompatibility of poly(acrylonitrile-co-N-vinyl-2-pyrrolidone): Swelling behavior and water states, *Macromolecular Bioscience.* 5: 229-236.
- Wang Y. Q., Wang T., Su Y. L., Peng F.B., Wu H., and Jiang Z. Y. 2007. Modification of poly(ether imide) membranes with brominated polyvinylpyrrolidone *Journal of Membrane Science.* 291: 10-14.
- Wu C.R., Zhang S.H., Yang D.L., Wei J., Yan C., and Jian X.G. 2006. Preparation, Characterization and application in waste water treatment of a novel thermal stable composite membrane, *Journal of Membrane Science.* 279: 238-245.

PMO29-8

Zhang S.H., Jian X.G., and Dai Y. 2005. Preparation of sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone) composite nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science*. 246: 121-126.

Zhao Q., Qian J. W., An Q.F., Zhu Z.H., Zhang P., and Bai Y. X. 2008. Studies on pervaporation characteristics of polyacrylonitrile-b-poly(ethylene glycol)-b-polyacrylonitrile block copolymer membrane for dehydration of aqueous acetone solutions. *Journal of Membrane Science*. 311: 284-293.



Surface Modification of Poly(ether imide) Support Membrane for Preparation of Anti-fouling Ultrafiltration Membrane

Wallop Trewjumrone¹ and Watchanida Chinpa^{2*}

บทคัดย่อ

เมมเบรนจากพอลิเอเทอร์อิมได์สำหรับเป็นเมมเบรนฐานรองรับสามารถถูกเตรียมได้โดยใช้เทคนิคการแยกเฟสแบบจุ่มจากสารละลายของพอลิเอเทอร์อิมได์ในตัวทำละลายเมทิลไพโรลิโดลที่มีความเข้มข้น 15% โดยน้ำหนัก และมีน้ำเป็นสารที่ไม่ใช่เป็นตัวทำละลาย เมมเบรนที่ได้ถูกนำมาตัดแปลงผิวหน้าโดยใช้สารละลายของ 2-อะมิโนเอทานอลที่มีความเข้มข้น 4% โดยน้ำหนัก ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษามลของเวลาที่ใช้ในการตัดแปลงผิวหน้าเมมเบรนที่มีต่อสัณฐานวิทยา ความชอบน้ำ การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน การกักกันโปรตีนชนิด BSA และสมบัติเชิงกลของเมมเบรน จากการศึกษาที่ผิวของเมมเบรน โดยใช้เทคนิค FTIR-ATR พบว่าโครงสร้างทางเคมีของพอลิเอเทอร์อิมได์ได้เปลี่ยนแปลงไป โดยพบหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัวชนิดหมู่เอไมด์ และหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวหน้าของเมมเบรน นอกจากนี้ยังพบว่าค่าการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนมีค่าสูงกว่าเมมเบรนที่ยังไม่ตัดแปลงผิวหน้า

คำสำคัญ: พอลิเอเทอร์อิมได์ การตัดแปลงผิว เมมเบรนรองรับ อัลตราฟิลเตรชันเมมเบรนต่อต้านความสกปรกของผิว

Abstract

Asymmetric porous support membrane of Poly(ether imide) (PEI) was prepared by using

immersion precipitation method from a casting solution of 15 wt% solution of PEI in N-methylpyrrolidone (NMP) and water used as non-solvent. The surface of PEI support was treated with 4 wt% of 2-aminethanole solution (AEOH). The effect of the reaction time on the morphology, hydrophilicity, pure water permeability, BSA rejection and mechanical properties of membrane were investigated. The chemical structure change during the modification process was monitored by FTIR-ATR, which indicated that hydrophilic functional groups such as hydroxyl and amide groups were generated on the PEI support. It was found that water permeability of modified PEI support membrane was relatively high compared to parent PEI membrane.

Keyword: Poly(ether imide), Surface Modification, Support Membrane, Ultrafiltration Membrane, Anti-fouling

1. Introduction

Poly(ether imide), PEI is an attractive material for preparation membrane support because of its excellent film formation and mechanical properties as well as a good thermal and moderate chemical

¹ Student, Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University.

² Lecturer, Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University.

* Corresponding Author, Tel. 0-7428-8397, E-mail: cwatchan@yahoo.com, watchanida.c@psu.ac.th



resistance [1]. However, the hydrophobic nature of PEI causes heavy fouling on the membrane surface when solution containing substance likes proteins. Membrane fouling leads to a flux decline [2] and increases the operation cost by requiring extra process of cleaning [3]. In addition, this polymer is not very reactive because its chemical structure is stabilized by mesomeric effect [4]. Therefore, it could not physically and chemically interconnect with secondary hydrophilic polymer such as polyethylene glycol (PEG) or polyethylene oxide (PEO) having ability to resist protein adsorption [5]-[8]. Although blending hydrophobic polymer with hydrophilic component such as PEG and polyvinylpyrrolidone (PVP) is frequently used and less complicate way to produce hydrophilic membrane, PEG and PVP could slowly diffuse out of the membrane matrix during filtration process [9].

The preparation of membrane support with hydrophilic reactive functional groups would be good for wettability inducing complete coating of the hydrophilic polymers. In addition, such hydrophilic functional groups on the support could increase physical and generate chemical bonds with the secondary hydrophilic polymer [10].

Surface modification is a technique to generate reactive chemical functional groups on membrane surface. In this technique, the membrane surface is treated with e.g. plasma, UV laser ablation or chemical solution [1]. Surface modification by chemical solution is an interesting method to make membrane surface with reactive functional groups and hydrophilicity. This method presents the advantages of simplicity and low cost operation. Although PEI is a stable material, it is well known

that the backbone of PEI offers functional groups suitable for wet chemical modification with suitable modifying agent [1],[4]. Jang and Shin [11] used NaOH as the modifying agent to increase interfacial adhesion of epoxy resin/PEI for improvement toughness of epoxy resin. Amines were also a modifying agent for PEI [1],[2],[12],[13]. Albrecht et al., [1] indicated that amination reaction between PEI and poly(ethylene imine) (Pei) can be produced. During this reaction, the imide groups of PEI reacts with amine, subsequently imide ring is opened forming new amide groups generated without breaking of the main chains. By modified with high aminic nitrogen such as Pei, diethylenetriamine (DETA), N-methylaminopropylamine (MAPA), 2-aminoethanole (AEOH), etc. was reported by Santoso et al., [12]. They demonstrated when DETA as modifier with longer treatment time, the wettability of PEI was improved due to transformation of hydrophobic imide to hydrophilic amide. The water permeability was also significantly increased. This is because of an opening of the pore on the treated membrane surface and thinner active layer resulting from degradation of PEI. These results transferred the separation property from ultrafiltration (UF) to microfiltration (MF) [1].

In this work, AEOH was used as surface modifier because of no detail in chemical structure change, morphology, wettability of PEI membrane modified with this substance. In addition, AEOH is low cost. It is expected that AEOH can generate hydrophilic function groups i.e. amide (CONH) and hydroxyl group (OH) which allow the covalent bonding with the second hydrophilic modifier in order to obtain anti-fouling ultrafiltration



membrane. The aim of this work was the preparation of poly(ether imide) support membrane with high water permeability and hydrophilic functional groups (OH) in order to stabilize the second hydrophilic component in the membrane surface and matrix. The effect of modification time with AEOH solution on the morphology, wettability (contact angle measurement and water absorbance ratio) water permeability, BSA rejection, and mechanical property of the membranes were investigated.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

Poly(ether imide) (PEI: ULTEM 1000®) was kindly supplied by NOK Precision Component (Thailand) Ltd. Anhydrous NMP was purchased from Aldrich. NMP was used as received. AEOH was supplied from Carloerba. Bovine serum albumin (BSA) with an average molecular weight of 67 kDa was supplied from Fluka. All reagents were used without any further purification.

2.2 Membrane Preparation and Modification

The membranes were prepared by the classical phase inversion method in water as coagulant. 15wt% PEI solutions was cast on a glass plate with a casting rod in an environment of $50 \pm 5\%$ relative humidity, at $29 \pm 1^\circ\text{C}$. The thickness of the cast film was fixed at $250 \mu\text{m}$ by a doctor blade. The cast films were then immediately immersed into a distilled water bath at room temperature for complete precipitation. The membrane was removed from the glass plate and subsequently immersed in distilled water at 70°C for 2 h in order to eliminate solvent. Finally the obtained membrane was washed

again in large amount of distilled water. The membranes were stored in distilled water until being used.

For the modification, the PEI membranes were immersed in 4 wt% AEOH solution. Reactions were carried out at 90°C for 10, 20, 30 and 40 min. The modified membranes were then thoroughly washed with distilled water to remove absorbed modifier and dried at 50°C for 24 h before further use.

2.3 Chemical Surface Characterization

Specimens were prepared by cutting the casting film into pieces. The surface of the film was then characterized using Fourier Transform Infrared Spectrometer, Attenuated Total Reflection mode (ATR-IR: Equinox 55, Bruker). Thirty-two scans were used for each spectrum at a resolution of 4 cm^{-1} .

2.4 Hydrophilicity Studies

For contact angle measurement, the samples were fixed flat on a glass slide using double side tape and dried. The water droplet of a constant volume was put on the surface of membrane by using a contact angle System OCA (Dataphysics). Water Absorbance Ratio (WA) was studied as reported by Zhu et al., [14]. The WA was calculated according to $\text{WA} (\%) = (w_{\text{wet}} - w_{\text{dry}}) / w_{\text{wet}} \times 100\%$, where w_{wet} and w_{dry} represent the weight of dried membrane and membrane soaked in water at room temperature for 24 h, respectively.

2.5 Membrane Morphology Observation

The cross-sectional morphology of the obtained membranes was characterized by SEM (JSM 5200). The membranes were cut into a piece of various sizes. These pieces were immersed in

liquid nitrogen for a period of time and then broken. The fractured membranes were coated with gold for producing electric conductivity before analysis.

2.6 Transport Properties

To measure the transport of modified membranes, the transportation experiments were carried out using a stirred dead-end filtration cell laboratory-scale system with the active area of 17.34 cm². All experiments were conducted at room temperature using an operation of 100, 200, 300 and 400 kPa, respectively. The solute rejection of membrane was tested with 1 g/L of BSA in phosphate buffer saline (PBS solution) with pH=7.4. The BSA protein concentration in the filtrate (C_p) and the feed (C_f) were measured by spectrophotometer (UV-model Lamda 25, Perkin Elmer) at a wavelength of 280 nm. The BSA rejection, R(%), was calculated according to the equation: $R(\%) = (1 - C_p/C_f) \times 100$.

2.7 Tensile Properties

Tensile strength and elongation at break for various membranes were tested by Universal Testing Machine (LLOYD). The measurement was carried out at room temperature and cross-head speed of 5 mm/min.

3. Results and Discussion

To prepare PEI membrane supports for ultrafiltration, Phase separation method was used by using NMP and water as solvent and non-solvent, respectively. The membranes had an asymmetric structure consisting of two skin layers (a top and bottom skin layer) and a finger-like support layer or macrovoid. Generally, this structure is obtained

when the casting solution is immersed directly into the non-solvent bath [15].

3.1 Modification of PEI Membrane Support with AEOH Solution

Albrecht et al., [1] reported that the electrophilic imide group of PEI could react with a nucleophilic agent such as amines. Carbonyl group of the imide ring of PEI should then react with amine group of AEOH. One amide group (CONH) is formed and a second amide group is covalently bound with methyl group in the main chain of AEOH. According to this reaction, the hydroxyl groups (-OH) are also formed on the surface of PEI membrane as shown in Figure 1.

In order to confirm this reaction (Figure 1), FTIR-ATR technique was carried out and the results are displayed in Figure 2. The deformation vibration of the CONH group formed by functionalization arises between 1660 cm⁻¹ (C=O stretch of CONH) and 1550 cm⁻¹ (N-H band of CONH). The peak at 3300 cm⁻¹ corresponds to the -OH stretching peak resulting from -OH groups from AEOH. These spectra verified the reaction of PEI with AEOH resulting in a formation of hydrophilic groups i.e. amide and hydroxyl functional groups on the surface of PEI membrane.

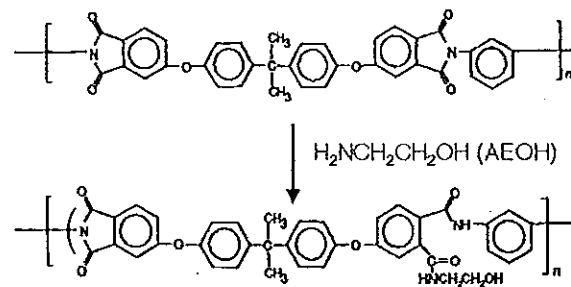


Figure 1 Schematic reaction for the functionalization of PEI membrane using AEOH modifier.

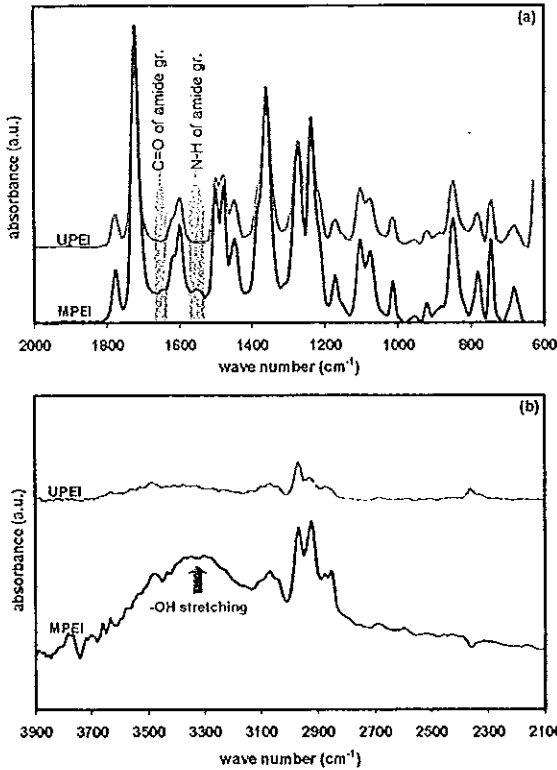


Figure 2 FTIR-ATR spectra of membrane surface: parent PEI membrane (UPEI) and PEI modified with AEOH (MPEI).

3.2 Characterization of PEI Membrane Surface Modified AEOH

3.2.1 Hydrophilicity

Several works used contact angle measurement to study the hydrophilicity of membranes [16]-[18]. However, this method is difficult to definitely interpret the surface property for porous membranes due to capillary force within pores, and roughness, etc [18]. The water absorbance ratio measurement was also studied.

In Figure 3, a decrease in water contact angle from 84 to 60.4 degree was observed when modification time was between 0 and 30 min. In addition, a significant increase in water absorbance

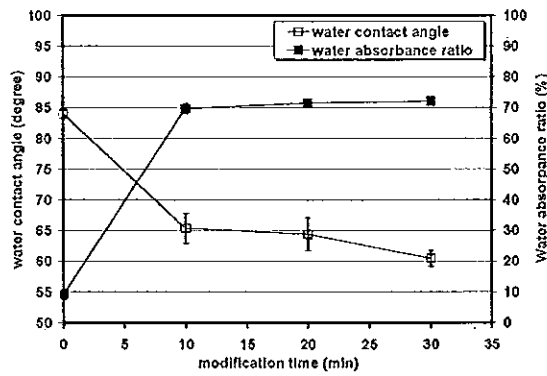


Figure 3 Water contact angle and water absorbance ratio of PEI membrane at different modification times.

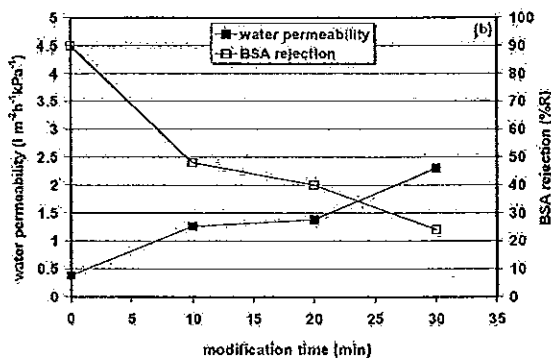
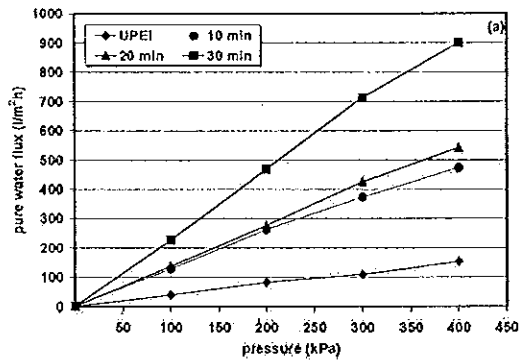


Figure 4 Influence of modification time on pure water flux on function treatment time (a) and water permeability and BSA rejection (b) of PEI support membrane.

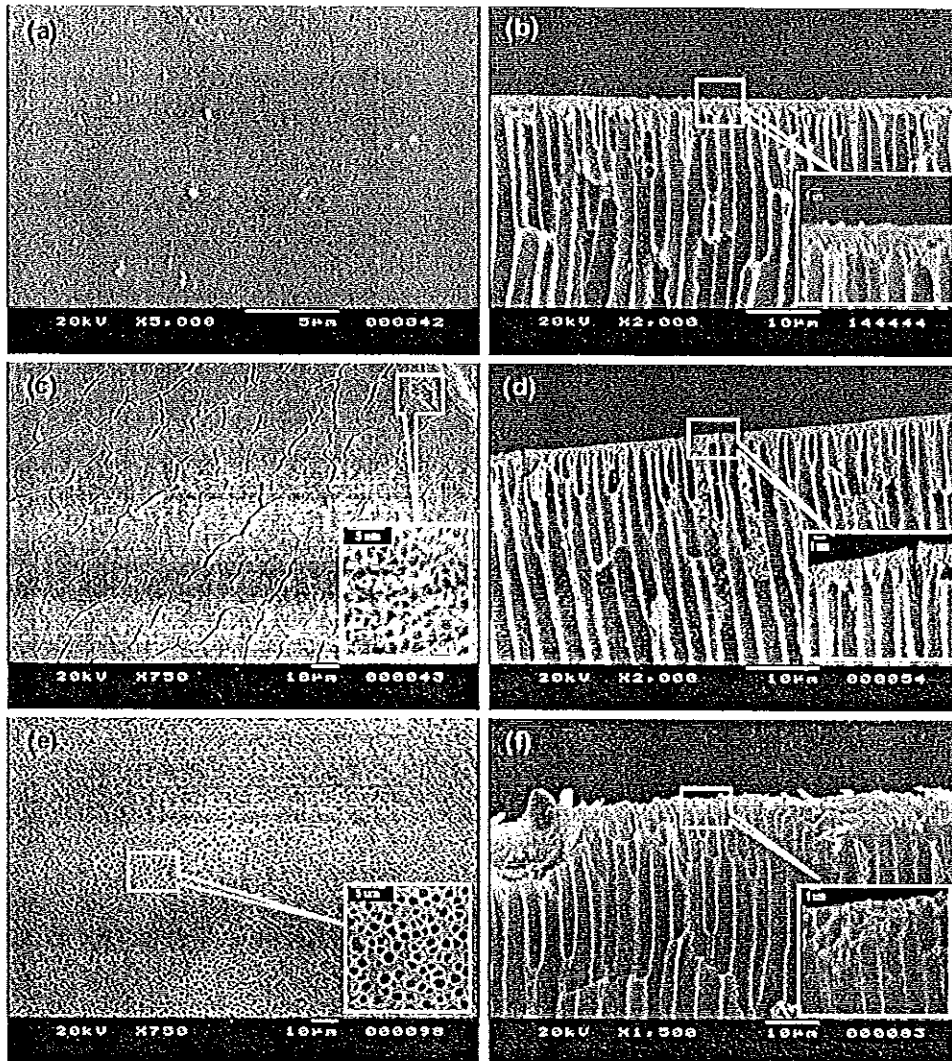


Figure 5 SEM micrographs of membrane surfaces and cross-section of unmodified PEI membranes (a-b), and modified PEI membranes for 20 min (c-d) and 40 min (e-f).

ratio from 9% to 79% of pure PEI membrane and of modified PEI membrane for 10 min, respectively was also observed. These results indicated that the hydrophilicity of PEI membrane was improved. The results suggests that the improvement of hydrophilicity may be attributed to more hydrophilic functional groups such as amide and hydroxyl groups appeared at the membrane surface. This

improvement of hydrophilicity of membrane implied a higher permeability for membrane in the filtration process [18].

3.2.2 Transport Properties and Morphology

Membrane transport properties with respect to modification times are shown in Figure 4. Pure water flux as a function of operation pressure was plotted in Figure 4(a). The result shows that an

increase in transmembrane pressure results in an increase in water flux.

It can be seen that water permeability of the PEI membrane was significantly increased with a longer modification time as reported by Santoso et al., [12] while BSA rejection presents inverse trend due to a larger pores. It is noted in this work that the membrane modified with 4 wt% AEOH for 40 min was too fragile to be tested. Thus only membranes modified with 4 wt% AEOH for 10, 20 and 30 min were studied.

The change in water permeability and BSA rejection could be explained by considering SEM micrographs. Figure 5 shows the change of surface and cross-section morphology of PEI membrane before and after treatment with AEOH solution for 0, 20 and 40 min of different modification times.

Considering in Figure 5, the dense skin layer of unmodified PEI membrane was observed with the thickness of 2.5 μm as shown in Figure 5 (b). When PEI support membrane was treated for 20 min, the dense layer of parent PEI cracked due to degradation of PEI (Figure 5 (c)-(d)) and the thickness of dense upper layer decreased to about 1.5 μm as shown in Figure 5 (d). As a longer modification time for 40 min the membrane without dense skin layer (Figure 5 (e)-(f)) was observed. The pores presented on the surface with the $1.2 \pm 0.4 \mu\text{m}$ in diameter. This morphology may cause the membrane not strong to study the transport properties.

An opening of the pore and a reduction of active layer of modified membrane surface can be explained as Albrecht et al., [2] and Santoso et al., [12] These results provide an increment of water permeability and a reduction of BSA rejection

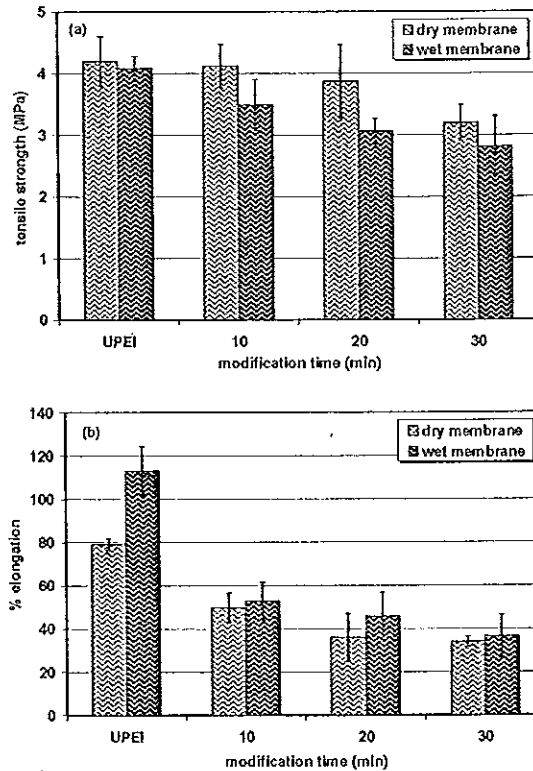


Figure 6 Tensile strength (a) and % Elongation (b) of PEI support membranes at different modification times.

3.2.3 Tensile Properties

Mechanical property of porous membrane is an important property due to during the filtration process; the operated pressure is needed to drive the filtration substance through to the porous membranes.

Tensile strengths and elongation of the dry and wet membranes were then studied and shown in Figure 6(a) and (b), respectively. Figure 6 demonstrates that both tensile strength and elongation were lower than that of unmodified PEI membrane. In addition, dry membrane had higher tensile strength than wet membranes while %



elongation presents inverse results. This result can be explained by considering the result of morphology change during modification. Although the tensile properties of modified membrane were lower, they can sustain the pressure normally applied during water permeability test.

4. Conclusion

In this study, by using wet-chemical treatment and AEOH as modifier, PEI support membrane was covalently bound with modifier. According to this reaction, amide and hydroxyl groups were formed on the PEI support verified by FTIR-ATR. The trend of contact angle and water absorption ratio confirmed the chemical structure change of PEI membrane as well. The water permeability of PEI membrane increased as modification time increased due to pore opening of support membrane surface investigated by SEM. These results suggest that modified PEI support is useful for the formation of covalent bond or good compatibility with second hydrophilic modifier to produce anti-fouling ultrafiltration membrane.

5. Acknowledgements

The authors are grateful to Graduate school and Polymer Science Program, Prince of Songkla University for financial support. We also acknowledge King Mongkut's University of Technology North Bangkok for contact angle measurement and NOK Precision Component (Thailand) Ltd. for PEI ULETM 1000.

References

- [1] W. Albrecht, B. Seifert, T. Weigel, M. Schossing, A. Holländer, T. Groth and R. Hilke, "Amination of Poly(ether imide) Membrane Using Di-and Multivalent amines," *Macromol Chem. Phys.*, vol. 204, pp. 510-521, 2003.
- [2] W. Albrecht, J. Schauer, Th. Weigel, K. Richau, Th. Groth and A. Lendlein, "Preparation of Aminated microfiltration membranes by degradable functionalization using plain PEI membrane with various morphologies," *J. Membr. Sci.*, vol. 291, pp. 10-14, 2007.
- [3] Z-W Dai, L-S Wan and Z-K Xu, "Surface glycosylation of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane to improve its anti-fouling performance," *J. Membr. Sci.*, vol. 325, pp. 479-485, 2008.
- [4] L. Bonnaud, J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Q. Zhao and D. M. Jia, "Use of reactive polyetherimide to modify epoxy thermosets. I. Synthesis of an amino-grafted polyetherimide," *Eur. Polym. J.*, vol. 40, pp. 2637-2643, 2004.
- [5] M. S. Sheu, A. S. Hoffman and J. A. Feijen, "glow discharge treatment to immobilized poly(ethylene oxide) poly(propylene oxide) surfactants for wettable and nonfouling biomaterials," *J. Adhesion. Sci. Technol.*, vol. 6, pp. 992-995, 1992.
- [6] M. Ulbricht, H. Matuschewski, A. Oechel and H.G.Hicke, "photo-induced graft polymerization surface modifications for the preparation of hydrophilic and low protein-adsorbing ultrafiltration membranes," *J. Membr. Sci.* vol. 115, pp. 31-47, 1996.
- [7] J.P. Lens, P. F.H. Harmsen, E.M.T. Schegget, J.G.A. Terlingen, G. H. M. Engbers and J. Feijen, "Immobilization of functionalized alkyl-poly(ethylene oxide) surfactants on poly(ethylene) surfaces by means of an argon



- plasma treatment," *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, vol. 8, pp. 963-982, 1997.
- [8] G. Kang, Y. Cao, H. Zhao and Q. Yuan, "Preparation and characterization of crosslinked poly(ethylene glycol) diacrylate membranes with excellent antifouling and solvent-resistant properties," *J. Membr. Sci.*, vol. 318, pp. 227-232, 2008.
- [9] Q. Zhao, J. W. Qian, Q. F. An, Z. H. Zhu, P. Zhang and Y.X. Bai, "Studies on pervaporation characteristics of polyacrylonitrile-b-poly(ethylene glycol)-b-polyacrylonitrile block copolymer membrane for dehydration of aqueous acetone solutions," *J. Membr. Sci.*, vol. 311, pp. 284-293, 2008.
- [10] N-W OH, J. Jegal and K-H Lee, "Preparation and Characterization of Nanofiltration Composite Membranes Using Polyacrylonitrile (PAN). I. Preparation and Modification of PAN Supports," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, pp.1854-1862, 2001.
- [11] J. Jang and S. Shin, "Toughness improvement of tetrafunctional epoxy resin by using hydrolysed poly(ether imide)," *Polymer*, vol. 6, pp.1199-1207, 1995.
- [12] F. Santoso, W. Albrecht, M. Schroeter, Th. Weigel, D. Paul and R. Schomäcker, "A novel technique for preparation of aminated polyimide membranes with microfiltration," *J. Membr. Sci.*, vol. 223, pp. 171-185, 2003.
- [13] C. Trimpert, G. Boese, W. Albrecht, Kl. Richau, T. Weigel, A. Lendlein and T. Groth, "Poly(ether imide) Membranes Modified with Poly(ethylene imine) as Potential Carrier for Epidermal Substitutes," *Macromol. Biosci.*, vol. 6, pp. 274-284, 2003.
- [14] L-P Zhu., L. Xu, B-K Zhu, Y-X Feng and Y-Y Xu, "Preparation and characterization of improved fouling-resistant PPESK ultrafiltration membranes with amphiphilic PPESK-graft-PEG copolymers as additives," *J. Membr. Sci.*, vol. 294, pp. 196-206, 2007.
- [15] P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W.A van den Berg and J. Feijen, "Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation," *J. Membr. Sci.* vol. 117, pp. 1-31, 1996.
- [16] Y-H Zhao, Y-L Qian, B-K Zhu and Y-Y Xu, "Modification of porous poly(vinylidene fluoride) membrane using amphiphilic polymer with different structures in phase inversion process," *J. Membr. Sci.*, vol. 310, pp. 567-576, 2008.
- [17] H. Wu, X. Zhang, D. Xu, B. Li and Z. Jiang, "Enhancing the interracial stability and solvent-resistant property of PDMS/PES composite membrane by introducing a bifunctional aminosilane," *J. Membr. Sci.*, vol. 337, pp. 61-69, 2009.
- [18] L-P Zhu, H-B Dong, X-Z Wei, Z. Yi, B-K Zhu and Y-Y Xu, "Tethering hydrophilic polymer brushes onto PPESK membranes via surface-initiated atom transfer radical polymerization," *J. Membr. Sci.*, vol. 320, pp. 407-415, 2008.



- [21] L. Koul, *Methodology in Educational Research*, Delhi: Vikas Publishing House, PVT Ltd, 1992.
- [22] P. Teeranatanakul, P. Kiattikomol and S. Yampinij, *Design and Production of Computer Instructional Package for e-Learning*, Bangkok: D Printing House, 2003 pp. 158-171.
- [23] J.L. Kolodner, "Educational implications of analogy. A review from case based reasoning," *The American Psychologist*, vol. 52, no. 1, pp. 57-66, 1997.
- [24] T. Anderson, L. Rourke, D.R. Garrison and W. Archer, "Assessing teaching presence in a computer conferencing context," *Journal of Asynchronous Learning Networks*, vol. 5, no. 2, 2001.
- [25] W. Sudsomboon, "A development of online instructional package on automotive transmission systems subject for mechanical technology education program," *The 1st International Conference on Educational Reform, Mahasarakham University, Khon Kaen*, 2007, pp. 154-167.
- [26] W. Sudsomboon and B. Hemwat, "The Effectiveness of Web-Based Training Applications in Automotive Electronic Systems," In *Proceedings of the Eighth IASTED International Conference on Web-Based Education*, Phuket: ACTA press, 2009, pp. 265-271.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นายวัลลภ เดียวจำเริญ	
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5010220117	
วุฒิการศึกษา		
วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2552

การตีพิมพ์ และเผยแพร่ผลงาน

- Trewjumroen W., and Chinpa W. Preparation and Characterization of Poly(ether-imide) Support Membrane for Ultrafiltration Composite Membrane. The 12 National Graduate Research Conference.
- Trewjumroen W., and Chinpa W. Surface Modification of Poly(ether-imide) Support Membrane for Preparation of Anti-fouling Untrafiltration Membrane. The Journal of KMUTNB, Vol. 20, No. 1, Jan-Apr 2010.