



การดัดแปลงเมมเบรนพอลิซัลโฟนสำหรับการแยกแก๊ส CO_2/CH_4 โดยเทคนิคพลาสมา
กระแสตรง

**Modification of Polysulfone Membranes by DC Plasma Technique for CO_2/CH_4
Gas Separation**

โสธรญา เรืองดิษฐ์
Soraya Ruangdit

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Science in Physics
Prince of Songkla University**

2560

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การดัดแปลงเมมเบรนพอลิซัลโฟนสำหรับการแยกแก๊ส CO_2/CH_4 โดยเทคนิคพลาสมา
กระแสตรง

**Modification of Polysulfone Membranes by DC Plasma Technique for CO_2/CH_4
Gas Separation**

โสธรญา เรืองดิษฐ์

Soraya Ruangdit

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the

Degree of Master of Science in Physics

Prince of Songkla University

2560

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การดัดแปลงเมมเบรนพอลิซัลโฟนสำหรับการแยกแก๊ส CO₂/CH₄ โดยเทคนิค
พลาสมากระแสตรง

ผู้เขียน นางสาวโสทรญา เรืองดิษฐ์

สาขาวิชา ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. ชวัช ชิตตระการ)

.....ประธานกรรมการ
(ดร. สุขสวัสดิ์ ศิริจารุกุล)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ชวัช ชิตตระการ)

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. ยุทธนา ภูริระวณิชย์กุล)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ยุทธนา ภูริระวณิชย์กุล)

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วัชนิดา ชินผา)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วัชนิดา ชินผา)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประสงค์ เกษราธิคุณ)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. ดำรงค์ดี ฟ้ารุ่งสว่าง)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ธวัช ชิตตระการ)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลงชื่อ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ยุทธนา ภูริระวณิชกุล)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ลงชื่อ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัชนิดา ชินผา)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ลงชื่อ

(นางสาว โสรญา เรืองศิษฐ์)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ

(นางสาวโสทรญา เรืองศิษฐ์)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การดัดแปลงเมมเบรนพอลิซัลโฟนสำหรับการแยกแก๊ส CO ₂ /CH ₄ โดยเทคนิคพลาสมากระแสตรง
ผู้เขียน	นางสาวโสรญา เรืองศิษฐ์
สาขา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2560

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อพัฒนาพอลิซัลโฟนเมมเบรนให้มีค่าการเลือกผ่านที่ดีในการแยกแก๊ส CO₂/CH₄ และมีค่าการซึมผ่านสูง โดยศึกษาการเตรียมเมมเบรนด้วยเทคนิค Dry/Wet Phase Inversion ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลง เวลาในการระเหยของตัวทำละลายในอากาศ อุณหภูมิของอ่างตกตะกอน และการเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลในสารละลายพอลิเมอร์ คุณสมบัติที่มีผลต่อการเลือกผ่านแก๊สให้เพิ่มขึ้น พบว่าการใช้เวลาในการระเหยของตัวทำละลายในอากาศที่ 120 วินาที อุณหภูมิของอ่างตกตะกอน 10 °C และความเข้มข้นของเอทานอล 15.9 เปอร์เซ็นต์สามารถเตรียมเมมเบรนที่มีค่าการเลือกผ่านที่ดีที่สุด แต่เนื่องด้วยความสัมพันธ์แบบผกผันของค่าการเลือกผ่านและค่าการซึมผ่าน เมื่อคุณสมบัติในการเลือกผ่านแก๊สเพิ่มขึ้นกลับส่งผลให้ค่าการซึมผ่านของแก๊สลดลง จึงได้ทำการปรับปรุงเมมเบรนด้วยเทคนิคพลาสมาเพื่อเพิ่มคุณสมบัติชอบน้ำบนพื้นผิวเมมเบรน เนื่องจากคุณสมบัติชอบน้ำสามารถเหนี่ยวนำแก๊ส CO₂ ได้ดีกว่า CH₄ ส่งผลให้ความสามารถในการซึมผ่านของแก๊ส CO₂ ผ่านเมมเบรนได้ดีขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ปรับปรุงเมมเบรนโดยใช้เทคนิค Dry / Wet Phase Inversion ร่วมกับเทคนิคพลาสมาเพื่อเพิ่มค่าการเลือกผ่านและค่าการซึมผ่านของแก๊ส แต่ความชอบน้ำบนพื้นผิวเมมเบรนที่เกิดจากการอาบพลาสมานั้นสลายไปอย่างรวดเร็ว จึงได้มีการศึกษาผลของความแตกต่างของแก๊สที่ใช้กำเนิดพลาสมาโดยใช้แก๊ส อาร์กอน(Ar) ออกซิเจน (O₂) แก๊สผสมของอาร์กอนและออกซิเจน(Ar&O₂) การอาบพลาสมาเป็นลำดับของแก๊สอาร์กอนและออกซิเจน(Ar_O₂) และการอาบพลาสมาเป็นลำดับของออกซิเจนและอาร์กอน(O₂_Ar) การวิเคราะห์ผลความชอบน้ำโดยการวัดมุมสัมผัสน้ำ พลังงานพื้นผิว และการเปลี่ยนแปลงทางเคมีโดยใช้เทคนิค Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และ X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) พบว่าการอาบพลาสมาเป็นลำดับของออกซิเจนและอาร์กอนมีคุณสมบัติชอบน้ำสูงสุดจากทั้งหมด และสามารถรักษาความชอบน้ำได้

(6)

นานกว่า 70 วัน และส่งผลให้ค่าการซึมผ่านของแก๊สเพิ่มขึ้นถึง 230 เปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบจากเมมเบรนที่ไม่ผ่านการอบพลาสติก

Thesis Title Modification of Polysulfone Membranes by DC Plasma Technique for
CO₂/CH₄ Gas Separation.

Author Miss Soraya Ruangdit

Major Program Physics

Academic Year 2017

Abstract

The aim of this work is to develop polysulfone membranes with high selectivity and permeability for separation of CO₂ / CH₄ gas using Dry/Wet Phase Inversion technique. The effects of evaporation time of solvents in air, coagulation of bath temperature and concentration of ethanol in the polymer solution on the gas selectivity were studied. The result showed that the optimum condition for gas selectivity of CO₂/CH₄ was the evaporation time, coagulation bath temperature and ethanol concentration added in casting solution of 120s, 10^oC and 15.9%, respectively. However, due to the inverse relationship of the selective value with the permeability, when the properties of the gas are increased, the gas permeability decreases. The membrane has been modified by irradiating with plasma in order to enhance the hydrophilic properties of the membrane surface. Due to its hydrophilic nature, CO₂ can be better than CH₄, resulting in better permeability of CO₂ gas through the membrane. Therefore, the improvement of the membrane using the Dry/Wet Phase Inversion technique combined with the plasma technique can increase the selectivity through the permeability of the gas. But the hydrophilic property on the surface of the plasma-derived membrane is quickly dissipated. The retention of hydrophilic property of the plasma-derived membrane that modify by argon (Ar), oxygen (O₂), mixed argon and oxygen (Ar & O₂), sequences of argon and oxygen (Ar_O₂) and sequences of oxygen and argon (O₂_Ar) plasma have been studied. The plasma-derived membrane characteristic has been studied for wettability via Water Contact Angle (WCA) measurement while surface energy measurement using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The result show that modified membrane that bombarding with sequence of argon and oxygen plasma can enhance the hydrophilic property and can increase the permeability of

CO₂/CH₄ up to 230% if compare with the untreated membrane. The hydrophilic property of plasma-derived membrane by sequence of argon and oxygen plasma has been prolonging up to 70 days.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จได้เนื่องจากได้รับความกรุณาจากบุคคลหลายท่าน ข้าพเจ้าจึงขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้ด้วย

ขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. ธวัช ชิตตระการ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รองศาสตราจารย์ ดร. ยุทธนา ภูริระวณิชกุล และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วัชานิดา ชินผา ที่ได้กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา และชี้แนะแนวทาง ตลอดจนการสนับสนุนอุปกรณ์และเครื่องมือ ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ จนสามารถทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณจรัส ฤ สุวรรณ สำหรับความช่วยเหลือและคำแนะนำในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือช่าง

ขอขอบคุณ โครงการพัฒนากำลังคนด้านวิทยาศาสตร์ (ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย) ที่ให้การสนับสนุนเงินในการศึกษา รวมทั้งสนับสนุนเงินทุนอุดหนุนการวิจัย

ขอขอบคุณสถานวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเมมเบรน และภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่อนุเคราะห์สถานที่และอุปกรณ์ในการทำการวิจัย

ขอขอบคุณ ดร. จลาต ยืนยาว และ ผศ. ชัยภรณ์ แก้วอ่อน ที่ให้คำปรึกษาและแนะนำแนวทางในการทำงานวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณ พี่ๆ น้องๆ และเพื่อนๆ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ พี่วีรพงศ์ บุตรลักษณ์และ พี่ๆ ในสถานวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเมมเบรน ที่คอยให้กำลังใจ ให้คำปรึกษาในทุกๆด้านในการทำงานวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณครอบครัว ที่สนับสนุนในทุกๆด้านในการทำวิจัย รวมทั้งกำลังใจ คำปรึกษาในการเรียนและงานวิจัยจนงานวิจัยชิ้นนี้ลุล่วงได้ด้วยดี

โสธญา เรืองดิษฐ์

สารบัญ

สารบัญ	หน้า
รายการตาราง.....	(13)
รายการรูปภาพประกอบ.....	(14)
รายการศัพท์เฉพาะ.....	(17)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 หลักการและเหตุผล	1
1.2 ตรวจสอบเอกสาร	3
1.3 วัตถุประสงค์	11
1.4 ขอบเขตวิทยานิพนธ์	11
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	12
2.1 เมมเบรน (Membrane)	12
2.1.1 ชนิดของเมมเบรน	13
2.1.2 กระบวนการเมมเบรน.....	14
2.1.3 อุปกรณ์เมมเบรน	16
2.1.4 เทคนิคการเตรียมเมมเบรน	19
2.2 พลาสมา (Plasma).....	21
2.3 การแยกแก๊สด้วยเมมเบรน (Gas Separation).....	23
2.4 สภาวะการเป็ยก.....	26
บทที่ 3 วิธีดำเนินการทดลอง.....	29
3.1 การเตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟน โดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเป็ยก	29

สารบัญ(ต่อ)

สารบัญ	หน้า
3.1.1 วัสดุและอุปกรณ์.....	29
3.1.2 การเตรียมเมมเบรนโดยการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียก.....	29
3.2 การปรับปรุงพื้นผิวเมมเบรนโดยการอาบพลาสติกของแก๊สชนิดต่างๆ.....	34
3.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติของเมมเบรน.....	35
3.3.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope).....	35
3.3.2 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope).....	36
3.3.3 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric Constant).....	37
3.3.4 มุมสัมผัสน้ำ (Water Contact Angle).....	38
3.3.5 พลังงานพื้นผิว (Surface Energy).....	39
3.3.6 เคมีวิเคราะห์โดยเทคนิค Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	39
3.3.7 เคมีวิเคราะห์โดยเทคนิค X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	39
3.3.8 การทดสอบแยกแก๊ส (Gas Separation).....	40
บทที่ 4 ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	41
4.1 ความเข้มข้นของเอทานอลในสารละลายพอลิเมอร์.....	41
4.1.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด.....	41
4.1.2 ค่าไดอิเล็กตริก (Dielectric) ของเมมเบรน.....	43
4.1.3 ผลการทดสอบการแยกแก๊ส.....	44
4.2 อุณหภูมิของอ่างตกตะกอน (Coagulation Bath Temperature : CBT).....	45

สารบัญ(ต่อ)

สารบัญ	หน้า
4.2.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด.....	45
4.2.2 ค่าไดอิเล็กตริก (Dielectric) ของเมมเบรน.....	46
4.2.3 ผลการทดสอบแยกแก๊ส.....	47
4.3 ผลของเวลาในการระเหยของตัวทำละลายในอากาศ (Evaporation Time : ET).....	48
4.3.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด.....	48
4.3.2 ค่าไดอิเล็กตริก (Dielectric) ของเมมเบรน	50
4.3.3 ผลการทดสอบแยกแก๊ส.....	51
4.4 ผลของการออบรังสีพลาสมาบนพื้นผิวเมมเบรน	52
4.4.1 ความชอบน้ำของเมมเบรนที่ผ่านการออบพลาสมา ทดสอบโดยใช้เครื่องวัดมุมสัมผัสน้ำ (Water Contact Angle)	53
4.4.2 พลังงานพื้นผิวเมมเบรนหลังการออบพลาสมา (Surface Energy)	56
4.4.3 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวเมมเบรนที่เกิดขึ้นหลังออบพลาสมา ทดสอบโดย FTIR.....	57
4.4.4 ผลการวิเคราะห์ธาตุส่วนประกอบบนพื้นผิวเมมเบรน โดย XPS.....	59
4.4.5 ความขรุขระบนพื้นผิวเมมเบรนทดสอบโดยเครื่อง AFM (Atomic Force Microscopy)	62
4.4.6 ผลการทดสอบการแยกแก๊ส.....	65
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	66
5.1 สรุปผล	66
5.2 ข้อเสนอแนะ	69
บรรณานุกรม.....	70
ภาคผนวก	77

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 Molecular Weight และ Kinetic Diameter ของแก๊สชนิดต่างๆ.....	24
2.2 คุณสมบัติของของแก๊ส CO ₂ และ CH ₄	25
3.1 อัตราส่วนระหว่างอัตราส่วนระหว่างเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของสารตัวทำละลาย และพอลิเมอร์ชนิดพอลิซัลโฟนสำหรับการเตรียมเมมเบรนในงานวิจัยนี้.....	30
4.1 ความหนาของชั้นเลือกผ่าน โดยโปรแกรม ImageJ ของเมมเบรนที่เติมเอทานอลที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	42
4.2 ผลความเข้มข้นของเอทานอลที่มีผลต่อการแยกแก๊ส CO ₂ /CH ₄	44
4.3 ผลการแยกแก๊สเมื่อเตรียมเมมเบรนในอ่างตกตะกอนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน.....	48
4.4 ภาพ SEM ของภาพภาคตัดขวางเมมเบรนที่เตรียมโดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียก โดยศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงเวลาในการระเหย.....	49
4.5 ผลการแยกแก๊สของเมมเบรนเมื่อเวลาในการระเหยในอากาศของตัวทำละลายแตกต่างกัน.....	51
4.6 เปอร์เซ็นต์ขององค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวเมมเบรนหลังการอาบพลาสมาด้วยแก๊สต่างๆ โดยวิเคราะห์ผลจาก XPS.....	61
4.7 ความขรุขระบนพื้นผิวเมมเบรนก่อนและหลังการอาบพลาสมา.....	64
4.8 ผลการแยกแก๊สของเมมเบรนในรูปของการซึมผ่าน (Permeability) และการเลือกผ่าน (Selectivity) ของเมมเบรนที่ถูกปรับปรุงคุณสมบัติของพื้นผิวด้วยการอาบด้วยรังสีพลาสมาชนิดต่างๆ.....	69

รายการรูปภาพประกอบ

รูปที่	หน้า
1.1 โครงสร้างของเมมเบรนที่แตกต่างกันของการเคลื่อนที่ของ Solvent ใน Nonsovent	6
1.2 การเปลี่ยนแปลงพื้นผิวเมมเบรนหลังการถูกอบด้วยรังสีพลาสมาของ Poly (L-lactic acid) Electrospun Membrane.....	10
2.1 โครงสร้างเมมเบรนแบบสมมาตรและอสมมาตร.....	13
2.2 กระบวนการแยกสาร.....	14
2.3 การจัดแบ่งประเภทของกระบวนการเมมเบรนตามขนาดของสารตั้งต้นที่ต้องการคัดแยก.....	16
2.4 อุปกรณ์แบบแผ่นและกรอบ.....	17
2.5 อุปกรณ์แบบท่อม้วน.....	17
2.6 อุปกรณ์แบบท่อ.....	18
2.7 อุปกรณ์แบบเส้นใยกลวง.....	19
2.8 กระบวนการเปลี่ยนเฟสด้วยเทคนิคต่างๆ.....	21
2.9 การเกิดพลาสมารอบๆขั้วอิเล็กโทรด.....	22
2.10 หยดน้ำบนพื้นผิว.....	26
2.11 มุมสัมผัสบนพื้นผิวของแข็งที่มีพลังงานพื้นผิวสูงและพลังงานพื้นผิวดำ.....	27
2.12 ความสัมพันธ์ของสมการ Young's Equation.....	27
3.1 ขั้นตอนการเตรียมเมมเบรนโดยอาศัยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียก.....	31
3.2 การขึ้นรูปเมมเบรนเมื่ออุณหภูมิของอ่างตกตะกอนเปลี่ยนแปลง (Coagulation Bath Temperature: CBT).....	32
3.3 การขึ้นรูปเมมเบรนเพื่อศึกษาเวลาในการระเหยของตัวทำละลายในอากาศ (Evaporation time: ET).....	33

รายการรูปภาพประกอบ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.4 ตำแหน่งการวางตัวอย่างบนขั้วอิเล็กโทรระหว่างการอาบพลาสมา.....	34
3.5 รูปเครื่องกำเนิดรังสีพลาสมาแบบ Low Pressure DC Glow Discharge Plasma.....	35
3.6 เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งกราดรุ่น SEM5800.....	36
3.7 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope).....	36
3.8 วิธีการวัดค่า Dielectric Constant.....	37
3.9 เครื่องวัดค่า Dielectric Constant.....	38
3.10 เครื่องวัดมุมสัมผัส (Dataphysics, OCA 15 EC, Germany).....	38
3.11 ภาพเครื่อง XPS จาก ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.....	39
3.12 เครื่องทดสอบการแยกแก๊ส.....	40
3.13 เครื่องแยกแก๊ส.....	40
4.1 ภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5,000 ของเมมเบรนที่เติมเอทานอลที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	42
4.2 ค่าไดอิเล็กตริกของเมมเบรนที่มีค่าความเข้มข้นของเอทานอลแตกต่างกัน.....	43
4.3 ภาพภาคตัดขวางของเมมเบรนที่ผลิตโดยอาศัยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียกเมมเบรนที่เตรียมโดยควบคุมอุณหภูมิของอ่างตกตะกอน.....	46
4.4 อุณหภูมิอ่างตกตะกอนที่มีผลต่อค่าไดอิเล็กตริกของเมมเบรน.....	47
4.5 ภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5,000 ของเมมเบรนที่เวลาในการระเหยแตกต่างกัน.....	49
4.6 ค่าไดอิเล็กตริกของเมมเบรนภายใต้เงื่อนไขของ การเปลี่ยนแปลงของเวลาในการระเหย.....	50
4.7 มุมสัมผัสน้ำของเมมเบรนหลังอาบรังสีพลาสมา.....	53
4.8 ผลของการอาบพลาสมาบนผิวเมมเบรนเมื่อเวลาผ่านไปในช่วงเวลา 7 วัน.....	55

รายการรูปภาพประกอบ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.9 ผลของการอบพลาสติกบนผิวเมมเบรนเมื่อเวลาผ่านไปในช่วงเวลา 70 วัน.....	55
4.10 พลังงานพื้นผิวเมมเบรนหลังอบพลาสติกด้วยแก๊สต่างๆ.....	56
4.11 อินฟราเรดสเปกตรัมบนพื้นผิวเมมเบรน.....	57
4.12 อินฟราเรดสเปกตรัมในช่วงเลขคลื่น 3,650-3,200 cm^{-1}	58
4.13 อินฟราเรดสเปกตรัมในช่วงเลขคลื่น 1,740-1,640 cm^{-1}	59
4.14 พันธะต่างๆ ที่ประกอบด้วยธาตุคาร์บอน ที่พบบนพื้นผิวเมมเบรนที่ผ่านการอบด้วยพลาสติก เป็นลำดับของอาร์กอนและออกซิเจนและ เมมเบรนก่อนอบพลาสติก.....	60
4.15 ความขรุขระบนพื้นผิวเมมเบรนก่อนและหลังการอบพลาสติกโดยแก๊สชนิดต่างๆ.....	63

รายการศัพท์เฉพาะ

ศัพท์	ความหมาย
Coagulation Bath Temperature	อุณหภูมิของอ่างตกตะกอน
Dense Skin Layer	ชั้นผิวบนของเมมเบรนที่มีลักษณะแน่น และใช้เป็นชั้นเลือกผ่านของเมมเบรนชนิดออสโมมาตร
Dry Phase Inversion	การเปลี่ยนเฟสโดยอาศัยการระเหยออกของตัวทำละลาย
Dry-Wet Phase Inversion	การเปลี่ยนเฟสโดยอาศัย Dry Phase Inversion จากนั้นตามด้วย Wet Phase Inversion
Evaporation Time (ET)	เวลาที่ใช้ในการระเหยตัวทำละลายในอากาศของตัวทำละลาย ขณะเตรียมเมมเบรนโดยอาศัยเทคนิค Dry Phase Inversion
Hydrophilicity	คุณสมบัติความชอบน้ำ
Hydrophobicity	คุณสมบัติความไม่ชอบน้ำ
Nonsolvent – Solvent Interaction Parameter	อันตรกิริยาระหว่างตัวทำละลายและสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย
Permeability	ค่าการซึมผ่าน
Polarizability	ค่าความเป็นขั้วแก๊ส ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของแก๊สชนิดนั้นๆ
Polymer – Polymer Interaction	อันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์
Quadrupole Moment	ค่าโมเมนต์ควอดรูโพลหรือค่าขั้วสี่ ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของแก๊สชนิดนั้นๆ
Selectivity	ค่าการเลือกผ่าน

รายการศัพท์เฉพาะ (ต่อ)

ศัพท์	ความหมาย
Support Layer	เป็นชั้นรองรับเมมเบรนแบบอสมาตร มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดใหญ่ มีหน้าที่ป้องกันผลกระทบจากแรงดัน
Symmetric	โครงสร้างเมมเบรนแบบสมมาตร
Transition Layer	ชั้นกลางระหว่าง Dense Skin Layer กับ Support Layer ภายในเมมเบรนแบบอสมาตร
Wet Phase Invertion	การเปลี่ยนเฟสของเมมเบรน โดยอาศัย Nonsolvent เป็นตัวนำ Solvent ออกจากเมมเบรน

บทที่ 1

บทนำ

1.1 หลักการและเหตุผล

เมมเบรนเป็นเยื่อเลือกผ่านที่สามารถพบได้ทั่วไป ทำหน้าที่เป็นเยื่อเลือกผ่านสารต่างๆ พบได้ทั่วไปในพืชและสัตว์ ในปัจจุบันมนุษย์พัฒนาเมมเบรนเพื่อการแยกสารหรือการกรองต่างๆ มากมาย ทั้งด้านอุตสาหกรรมและสิ่งแวดล้อม เช่น การใช้เมมเบรนบำบัดน้ำเสียในระบบโรงงานอุตสาหกรรมเพื่อนำน้ำกลับมาใช้ใหม่ การแยกเกลือจากน้ำทะเลเพื่อการอุปโภคบริโภค การแยกโปรตีนจากน้ำในอุตสาหกรรมอาหารเพื่อนำน้ำกลับมาใช้ใหม่ การใช้เมมเบรนในการผลิตน้ำให้มีความบริสุทธิ์สูงเพื่อการผลิตยา รวมถึงใช้ในการแยกแก๊สและสารระเหย เป็นต้น แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนที่ใช้อย่างมากมายและกว้างขวางในปัจจุบัน เมมเบรนที่มนุษย์สร้างขึ้นอาจจำแนกประเภทโดยอาศัยเกณฑ์ที่แตกต่างกัน เช่น จำแนกตามโครงสร้างของเมมเบรน ได้แก่ เมมเบรนโครงสร้างสมมาตร (Symmetric Structure) และโครงสร้างอสมมาตร (Asymmetric Structure) จำแนกตามขนาดของรูพรุน ได้แก่ ไมโครฟิลเตรชัน (Microfiltration), อัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration), นาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration) และรีเวอร์สออสโมซิส (Reverse Osmosis) เป็นต้น [1] นอกจากนี้ยังสามารถจำแนกตามลักษณะของการนำเมมเบรนไปประยุกต์ใช้งาน โดยการประยุกต์ใช้งานเมมเบรนนั้นต้องขึ้นอยู่กับคุณลักษณะเมมเบรนเป็นสำคัญ การใช้เมมเบรนเพื่อการแยกแก๊สก็เป็นหนึ่งในการประยุกต์ใช้งานที่ได้รับความสนใจและมีการพัฒนาอย่างรวดเร็วในปัจจุบัน สาเหตุหลักมาจากการตระหนักถึงปัญหาปรากฏการณ์สภาวะโลกร้อนในปัจจุบัน สภาวะโลกร้อนซึ่งเกิดขึ้นได้จากหลายสาเหตุและหนึ่งในนั้นคือ แก๊สเรือนกระจก เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และแก๊สมีเทน (CH_4) ทำให้เทคโนโลยีเมมเบรนสำหรับการแยกแก๊สถูกนำไปใช้ประโยชน์ในการแยกแก๊สเพื่อนำแก๊สกลับมาใช้ใหม่ ทดแทนการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกสู่บรรยากาศ นอกจากนี้ในกระบวนการผลิตแก๊สชีวภาพ (Biogas) เพื่อเป็นพลังงานทดแทนก็อาศัยเมมเบรนสำหรับการแยกแก๊สเพื่อเพิ่มอัตราส่วนความเข้มข้นของแก๊ส CH_4 ให้มากขึ้นโดยการแยกแก๊ส CO_2 ออกจากผลผลิตทั้งหมด เนื่องจากแก๊สชีวภาพที่ได้จากการหมักจะประกอบไปด้วยแก๊ส CH_4 และ CO_2 เป็นส่วนประกอบหลักซึ่งแก๊สที่นำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหลักคือ CH_4 ดังนั้นเทคโนโลยีเมมเบรนสำหรับการแยกแก๊สจึงมีบทบาทสำคัญต่อกระบวนการแยกแก๊ส CO_2 ออกจากแก๊สชีวภาพ เพื่อเพิ่มคุณภาพของแก๊สชีวภาพ [2] งานวิจัยเพื่อการพัฒนาเมมเบรนสำหรับการแยกแก๊สมีหลากหลายวิธี แต่มัก

ประสบปัญหาด้านความสัมพันธ์ระหว่างการเลือกผ่านของสาร (Selectivity) และการซึมผ่านของสาร (Permeability) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์แบบผกผัน [3] เมื่อการเลือกผ่านของสารเพิ่มขึ้นส่งผลให้การซึมผ่านลดลงและในทางกลับกันเมื่อการซึมผ่านเพิ่มขึ้นส่งผลให้การเลือกผ่านลดลง ดังนั้นการพัฒนาให้เมมเบรนมีคุณสมบัติทั้งสองเพิ่มขึ้นจึงเป็นสิ่งที่ท้าทายในปัจจุบัน

พอลิซัลโฟน (Polysulfone ; PSF) เป็นพอลิเมอร์ที่ถูกรวบรวมหลายในการเตรียมเมมเบรน เนื่องจากมีคุณสมบัติที่เสถียรต่ออุณหภูมิ ทนกรดและด่างในช่วงที่กว้าง [4], [5] ง่ายต่อการเตรียมและขึ้นรูปเมมเบรนที่มีโครงสร้างแบบอสมาตรเพื่อการแยกแก๊ส CO_2/CH_4 และสามารถดัดแปลงให้มีความสามารถในการเพิ่ม การเลือกผ่านของแก๊ส CO_2/CH_4 โดยอาศัยการศึกษาปัจจัยต่างๆ ในการขึ้นรูปเมมเบรน อย่างไรก็ตามพอลิซัลโฟนมีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) [6] จึงจำเป็นต้องปรับปรุงพอลิซัลโฟนเมมเบรนให้มีคุณสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilicity) เพื่อเพิ่มการซึมผ่านของแก๊ส CO_2 ซึ่งคุณสมบัติชอบน้ำเป็นคุณสมบัติที่มีความสำคัญของเมมเบรนที่ใช้ในการแยกแก๊ส CO_2/CH_4 เนื่องจากคุณสมบัติของแก๊ส CO_2 และ CH_4 มีความแตกต่างกันทำให้การซึมผ่านของแก๊สผ่านเมมเบรนแตกต่างกัน หากพื้นผิวเมมเบรนมีคุณสมบัติชอบน้ำจะส่งผลให้ CO_2 ซึ่งมีค่าโมเมนต์ขั้วสี่ (Quadrupole Moment) และค่าความเป็นขั้ว (Polarizability) ซึ่งเท่ากับ $13.4 \times 10^{-40} \text{ Cm}^2$ และ $2.93 \times 10^{-40} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^2$ ตามลำดับ [7], [8] นั้นสามารถละลายและแพร่ซึมผ่านเมมเบรนได้ดีกว่าแก๊ส CH_4 ซึ่งมีค่าโมเมนต์ควอดรูโพล และค่าความเป็นขั้วเท่ากับ 0 และ $2.89 \times 10^{-40} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^2$ ตามลำดับ [7], [8] ซึ่งการดัดแปลงพื้นผิวเมมเบรนด้วยเทคนิคพลาสมาสามารถก่อให้เกิดความชอบน้ำได้ดี เนื่องจากเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูง นอกจากนี้ยังเป็นวิธีที่ใช้สารเคมีน้อย คุณสมบัติสำคัญอันหนึ่งของการปรับปรุงผิวด้วยพลาสมาคือการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของเมมเบรนจะเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณพื้นผิวเท่านั้นไม่ส่งผลต่อ โครงสร้างภายในเมมเบรน และไม่ทำให้คุณสมบัติความเป็นวัสดุชนิดนั้นเปลี่ยนไป การอาบพลาสมาจึงเป็นเทคนิคที่สามารถเพิ่มการซึมผ่าน ของแก๊ส และในขณะเดียวกันไม่ส่งผลกระทบต่อค่าเลือกผ่านที่ขึ้นอยู่กับโครงสร้างภายในของเมมเบรน

งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการดัดแปลงเมมเบรนพอลิซัลโฟน ให้มีคุณสมบัติ การเลือกผ่านเพิ่มขึ้นพร้อมกับเพิ่มคุณสมบัติการซึมผ่านที่ดีโดยศึกษาเงื่อนไขของปริมาณเอทานอล (Ethanol) ในสารละลายพอลิเมอร์ ศึกษาผลของอุณหภูมิในอ่างตกตะกอน (Coagulation Bath Temperature) ศึกษาผลของเวลาการระเหย (Evaporation Time) เพื่อเพิ่มการเลือกผ่านรวมถึงการปรับปรุงเมมเบรนพอลิซัลโฟน ด้วยเทคนิคพลาสมา ภายใต้เงื่อนไขการกำเนิดรังสีพลาสมาด้วยแก๊สชนิดต่างๆ เพื่อศึกษาการเกิดขึ้นและคงอยู่ของคุณสมบัติการชอบน้ำของเมมเบรนพอลิ-

ซัลโฟนหลังจากการอบพลาสมา ของแก๊สอาร์กอน (Ar) ออกซิเจน (O₂) แก๊สผสมของอาร์กอน และออกซิเจน (Ar&O₂) และการอบพลาสมาแบบเป็นลำดับของอาร์กอนและออกซิเจน เพื่อเพิ่มค่าการซึมผ่านในการแยกแก๊ส CO₂/CH₄

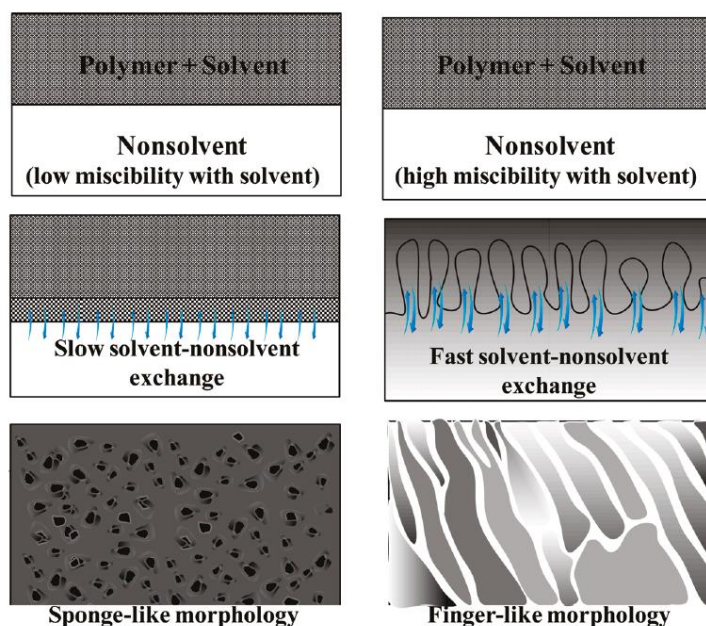
1.2 ตรวจสอบเอกสาร

ชนิดของเมมเบรนอาจแบ่งได้เป็นเมมเบรนที่ตามธรรมชาติและเมมเบรน ที่มนุษย์สร้างขึ้น เมมเบรนที่มนุษย์สร้างขึ้นนั้น สามารถแบ่งย่อยเป็นเมมเบรนที่ถูกสังเคราะห์ด้วยสารอินทรีย์ (Organic Membrane) เช่น พอลิเมอร์เมมเบรน และเมมเบรนชนิดเหลว และอีกประเภทคือ เมมเบรนที่สังเคราะห์ด้วยสารอนินทรีย์ (Inorganic Membrane) เช่น เซรามิก โลหะ เป็นต้น [1] อนินทรีย์เมมเบรนเป็นเมมเบรนที่มีคุณภาพสูง แต่ล้วนมีราคาแพง ทางด้านอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้เมมเบรนที่ผลิตจากพอลิเมอร์เนื่องจากราคาถูกกว่ามาก พอลิเมอร์ที่นิยมใช้ในการผลิตเมมเบรนมีหลากหลาย เช่น เซลลูโลสอะซิเตด (Cellulose Acetate) พอลิเอไมด์ (Polyamide) พอลิซัลโฟน (Polysulfone) และพอลีเอสเตอร์ (Polyester) เป็นต้น สำหรับเมมเบรนในการแยกแก๊สโดยทั่วไปมักเลือกใช้เมมเบรนแบบไม่มีรูพรุน (Nonporous Polymeric Membrane) โดยอาศัยกระบวนการ Solution-Diffusion ของแก๊สผ่านเมมเบรน [9] ชนิดของพอลิเมอร์มีความสำคัญ เนื่องจากต้องมีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการแยกแก๊ส หากใช้พอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นต่ำ (Glassy Polymer) จะส่งผลต่อการแยกแก๊สให้มีคุณสมบัติการเลือกผ่านสูงในขณะที่การซึมผ่าน ต่ำมาก ในทางตรงกันข้ามหากใช้พอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูง (Rubbery Polymer) จะส่งผลให้การซึมผ่านสูงแต่ การเลือกผ่านต่ำมาก นอกจากคุณสมบัติของพอลิเมอร์แล้ว ปัจจัยอื่นๆ เช่น ขนาดของรูพรุน (Pore Size) ต่างก็ส่งผลต่อการเลือกผ่าน และการซึมผ่านของการแยกแก๊สเช่นกัน ดังนั้น ในการแยกแก๊สจึงมักจะเลือกพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการเลือกผ่านของสารสูง ในขณะที่ความสามารถในการซึมผ่าน ไม่ต่ำมาก มาใช้ในการแยกแก๊ส หนึ่งในพอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมสูงใช้ในการแยกแก๊สคือ พอลิซัลโฟน (Polysulfone: PSF) เนื่องจากพอลิซัลโฟนเป็นพอลิเมอร์ที่ค่อนข้างมีความยืดหยุ่นต่ำ (A Few Glassy Polymer) ซึ่งส่งผลให้ค่าการเลือกผ่านสูงในขณะที่ค่าการซึมผ่านนั้น ไม่ต่ำมาก เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นต่ำชนิดอื่นๆ [10], [11] อีกทั้งพอลิซัลโฟนสามารถดัดแปลงคุณสมบัติของการแยกแก๊สได้จากการขึ้นรูปของเมมเบรนทั้ง โครงสร้างแบบสมมาตร (Symmetric) และอสมมาตร (Asymmetric) ซึ่งโครงสร้างต่างๆ จะส่งผลต่อการแยกแก๊สทั้งสิ้น รวมถึงพอลิซัลโฟนมีราคาต่ำ ทนต่อช่วงกรด-ด่างได้กว้าง และทนต่ออุณหภูมิสูง [12]

พอลิซัลโฟนถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลายเพื่อการแยกแก๊สโดยมีการปรับปรุงดัดแปลงเพื่อให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้นในการแยกแก๊ส N. Waheed และคณะ [13] ศึกษาการเพิ่มคุณสมบัติการซึมผ่านของพอลิซัลโฟนเมมเบรน เนื่องจากเมมเบรนพอลิซัลโฟนมีการเลือกผ่านในการแยกแก๊สที่ดีแต่มีการซึมผ่านต่ำ จึงได้ผลิตซัลโฟนาจากเปลือกข้าว และนำซัลโฟนาเจือลงในเมมเบรนพอลิซัลโฟนสำหรับการแยกแก๊ส CO_2/CH_4 และ CO_2/N_2 เนื่องจากสารซัลโฟนาที่มีความสามารถในการดูดซับ CO_2 ไว้ ทำให้ค่าการซึมผ่านในการแยกแก๊สดังกล่าวมีค่าสูงขึ้น D. Wang และคณะ [14] ได้เตรียมและปรับปรุงเมมเบรนแบบท่อกลวง (Hollow Fiber Membrane) สำหรับการแยกแก๊ส He/N_2 , CO_2/N_2 และ O_2/N_2 เพื่อให้มีค่าการซึมผ่านสูงขึ้น โดยการศึกษาระยะ Air gap ขณะขึ้นรูปเมมเบรนแบบท่อกลวง (Hollow Fiber Membrane) และความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์เพื่อหาเงื่อนไขที่ดีที่สุดที่ส่งผลให้ค่าการซึมผ่านเพิ่มสูงขึ้น

นักวิจัยหลายกลุ่มได้ศึกษาและรายงานกระบวนการขึ้นรูปพอลิซัลโฟนเมมเบรนสำหรับการแยกแก๊ส I. Pinnau และ W.J. Koros [15] ได้ศึกษาผลของการขึ้นรูปเมมเบรนด้วยวิธีต่างๆที่ส่งผลต่อการแยกแก๊ส O_2/N_2 และ He/N_2 โดยได้เตรียมเมมเบรน โดยวิธีการขึ้นรูปแบบแห้ง (Dry), แบบเปียก (Wet) และการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียก (Dry/Wet Phase Inversion) พบว่าการเตรียมเมมเบรนแบบ การเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียกสามารถทำให้เมมเบรนมีโครงสร้างแบบอสมมาตร (Asymmetric) ได้ดีที่สุด โดยผิวบนแยกชั้นเป็นชั้นเลือกผ่านโดยผิวบนของเมมเบรนที่มีลักษณะแน่น (Dense Skin Layer) และมีชั้นรองรับของเมมเบรน (Support Layer) ลักษณะคล้ายฟองน้ำ (Sponge-Like Substructure) ที่ใหญ่ซึ่งเหมาะต่อการแยกแก๊ส เนื่องจากการเตรียมแบบแห้ง (Dry Phase Inversion) และเปียก (Wet Phase Inversion) นั้นมีความสามารถในการแยกแก๊สต่ำ เพราะมีความผกผันของค่าการซึมผ่านและการเลือกผ่านสูง ดังนั้นงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่า การเตรียมเมมเบรนโดยการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียก มีความเหมาะสมต่อการใช้แยกแก๊ส S.C. Pesek และ W.J. Koros [16] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมเมมเบรนแบบ โดยการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียก เพื่อการแยกแก๊ส โดยศึกษาคุณสมบัติของตัวทำละลาย เพื่อให้ได้เมมเบรน พอลิซัลโฟนที่มีโครงสร้างแบบอสมมาตรที่สมบูรณ์ โดยใช้ตัวทำละลายที่มีคุณสมบัติละลายพอลิซัลโฟนได้ดีคือ N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) และ Dimethylacetamide (DMAc) แต่เมื่อเปรียบเทียบราคาของตัวทำละลายพบว่า DMAc มีราคาต่ำกว่ามากจึงเหมาะกับการใช้ในการผลิตเมมเบรน และการสร้างเมมเบรนโครงสร้างแบบอสมมาตรโดยอาศัยการเปลี่ยนเฟสในน้ำ จึงจำเป็นต้องให้ตัวทำละลายมีความเป็นขั้วสูงและเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ดี ซึ่ง DMAc นั้นมีปัจจัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวทำละลายและตัวไม่ทำละลาย (Nonsolvent-Solvent Interaction Parameters) ที่ต่ำเมื่อเทียบกับ Tetrahydrofuran (THF) [17], [18] ดังนั้นจึงจำเป็นต้องผสมตัวทำ

ละลายที่เกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ดีขึ้น เนื่องจากการเคลื่อนที่ออกจากเมมเบรน อย่างรวดเร็วของตัวทำละลายสามารถทำให้เกิดชั้นรองรับที่มีลักษณะคล้ายฟองน้ำ ตัวทำละลายที่ใช้ในการละลายพอลิซัลโฟนจึงมีการผสมตัวกันของ THF และ DMAc ในอัตราส่วน 1:1 และจากผลการทดลองพบว่า ให้เมมเบรนที่มีลักษณะโครงสร้างอสมมาตรได้อย่างสมบูรณ์ โดย G.R. Guillen และคณะ [19] ได้อธิบายการเกิดและการเปลี่ยนแปลงของเมมเบรนดังแสดงในรูปที่ 1.1 โดยการเคลื่อนที่ออกของตัวทำละลายที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและทันทีทันใด จะทำให้เกิดโครงสร้างคล้ายนิ้วมือ (Finger-Like Morphology) ภายในเมมเบรน ซึ่งเป็นรูพรุนขนาดใหญ่เป็นทางยาวตั้งแต่ผิวบนจนถึงผิวล่าง เมมเบรนลักษณะนี้ใช้สำหรับการแยกสารที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดนาโนเมตร เช่น อัลตราฟิวเตรชันเมมเบรน เป็นต้น ซึ่งการจำแนกชนิดนั้นจะขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุนนั้นๆ บางงานวิจัยใช้เป็นชั้นรองรับ จากนั้นจะเพิ่มชั้นเลือกผ่านโดยการเคลือบลงบนผิวด้านบนเพื่อให้การเลือกผ่านของสารผ่านเมมเบรนเพิ่มขึ้น [20], [21] อีกลักษณะหนึ่งคือการเปลี่ยนเฟสที่เกิดขึ้นภายหลังจะช้ากว่าในลักษณะแรก โดยจะเกิดเป็นเมมเบรนที่มีลักษณะ โครงสร้างคล้ายฟองน้ำ (Sponge-Like Morphology) ซึ่งจะมีขนาดของรูพรุนใหญ่หรือเล็กขึ้นอยู่กับความเร็วในการเคลื่อนที่ของตัวทำละลายที่เคลื่อนที่ออกจากเมมเบรนเช่นกัน โดยความเร็วในการเคลื่อนที่ของตัวทำละลายที่ออกมา นั้นขึ้นอยู่กับค่าอันตรกิริาระหว่างตัวสารทำละลายและสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย (Nonsolvent-Solvent Interaction Parameters) ของตัวทำละลาย [17] การเตรียมเมมเบรนแบบโครงสร้างไม่สมมาตรจะต้องมีขั้นตอน การเปลี่ยนเฟสในอากาศหรือการพักในอากาศเพื่อให้เกิดการระเหยตัวของตัวทำละลายในอากาศส่งผลให้เกิด ชั้นเลือกผ่านบนผิวด้านบนของเมมเบรน และส่งผลต่อเนื้อให้เกิดการบริเวณเชื่อมต่อระหว่าง ชั้นเลือกผ่าน กับชั้นรองรับเกิดเป็น ชั้นกลาง (Transition Layer) ขึ้นเนื่องจากบริเวณที่ติดกับส่วนที่เกิดการเปลี่ยนเฟสไปแล้วนั้น ตัวทำละลายจะเคลื่อนตัวออกได้ช้ากว่าบริเวณอื่นๆ ดังนั้นการใช้ตัวทำละลายที่มีค่าอันตรกิริาระหว่างตัวสารทำละลายและสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย สูงจะสามารถทำให้ได้เมมเบรนที่มีโครงสร้างของชั้นรองรับที่มีขนาดของรูพรุนใหญ่ขึ้น งานวิจัยนี้จึงได้ใช้วิธีการเตรียมเมมเบรนโดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียกโดยใช้คือ DMAc และ THF เป็นตัวทำละลาย



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของเมมเบรนที่เปลี่ยนแปลงหลังจากการระเหยของตัวทำละลาย (Solvent) ในตัวกลางที่ไม่ทำละลาย (Nonsolvent) [19]

การเตรียมเมมเบรน โดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียกอาศัยการเปลี่ยนเฟสของเมมเบรนในอากาศเป็นขั้นตอนแรก (Dry Phase Inversion) จากนั้นจะใช้การเปลี่ยนเฟสในสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย เช่น น้ำ (Wet Phase Inversion) ซึ่งอุณหภูมิของน้ำที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสของเมมเบรน มีผลต่อ โครงสร้างของเมมเบรน M. Pakizeh และคณะ [22] ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของอ่างตกตะกอน (Coagulation Bath Temperature) โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 5 - 80°C พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้รูพรุนที่มีลักษณะคล้ายฟองน้ำขยายตัวใหญ่ขึ้น และความหนาของแผ่นเมมเบรนก็เพิ่มขึ้นด้วย การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิดังกล่าวทำให้เกิดขยายตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ขณะเกิดการเปลี่ยนเฟส ในทางกลับกันเมื่ออุณหภูมิของอ่างตกตะกอนลดลง พบว่าเมมเบรนมีรูพรุนเล็กลง เนื่องจากการลดลงของอุณหภูมิในอ่างตกตะกอนส่งผลให้การแพร่ระหว่าง ตัวทำละลายและตัวไม่ทำละลายในระหว่างการรวมตัวกันของสายพอลิเมอร์เกิดขึ้นได้ช้าลง [23] และอุณหภูมิที่ต่ำลงทำให้เมมเบรนอัดแน่นกันมากขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิต่ำ นำไปสู่การยับยั้งการหมุนของส่วนย่อยรอบๆสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ ส่งผลให้เกิดการรวมตัวกัน (Formation) เป็นโครงสร้างที่แน่นหนาขึ้น [21] และเวลาของการระเหย (Evaporation Time) ในกระบวนการเปลี่ยนเฟสครั้งแรก (Dry Phase Inversion) ส่งผลต่อลักษณะของเมมเบรน เมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้นตัวทำละลายและตัวไม่ทำละลายบริเวณผิวบนของเมมเบรนจะระเหยได้มากขึ้น ทำให้เกิดชั้นที่มีลักษณะแน่น โดยมีความหนาเพิ่มขึ้น และความหนาที่เพิ่มขึ้นของชั้นดังกล่าวซึ่งจะทำหน้าที่เป็นชั้นเลือก

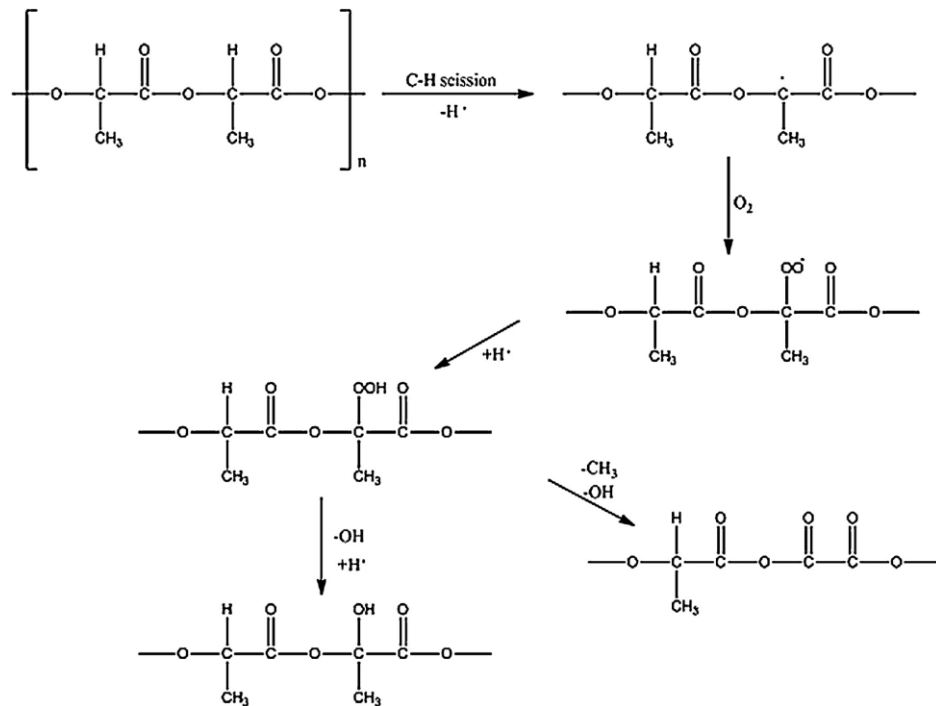
ผ่านของสารซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการแยกแก๊ส [24] A.F. Ismail และคณะ [25] ได้ศึกษาการแยกแก๊ส O_2/N_2 โดยเมมเบรน พอลิซัล โฟน พบว่าการซึมผ่านลดลงในขณะที่การเลือกผ่านเพิ่มขึ้น เมื่อความหนาของชั้นเลือกผ่านเพิ่มขึ้น

Wang และคณะ [26] ศึกษาการเพิ่มสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย (Nonsolvent) ในสารละลายพอลิเมอร์เพื่อช่วยลดการระเหยตัวในอากาศอย่างรวดเร็วของตัวทำละลาย เนื่องจากการระเหยตัวอย่างรวดเร็วหรือจุดเดือดต่ำจะทำให้เกิดความเป็นรูพรุนบนผิวเมมเบรนและไม่เกิดชั้นเลือกผ่านบนผิวเมมเบรน ในทางตรงกันข้ามหากใช้ตัวทำละลายที่ระเหยตัวช้าหรือจุดเดือดสูง การระเหยตัวของสารละลายที่ช้าเกินไป ก็จะไม่สามารถมีโครงสร้างแบบอสัณฐานได้ การเติมสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายที่มีจุดเดือดที่เหมาะสมจะก่อให้เกิดโครงสร้างเมมเบรนแบบอสัณฐานได้และการเพิ่มสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายจะเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์ (Polymer-Polymer Interaction) ทำให้เกิดการจับตัวกันระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์อย่างรวดเร็วและแน่นหนาขึ้น [27] M.A.Aroon และคณะ [28] ได้เตรียมเมมเบรนเพื่อการแยกแก๊สโดยการเจือสารต่างๆ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติการแยกแก๊ส การเติมสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายคือเอทานอล (Ethanol: EtOH) ลงไป พบว่าการเติม 10% EtOH ส่งผลให้เกิดชั้นเลือกผ่านที่ชัดเจนบริเวณผิวชั้นบนของเมมเบรน เมื่อทดสอบแยกแก๊สพบว่าให้ค่าการเลือกผ่านของแก๊ส CO_2/CH_4 เพิ่มขึ้นจากเมมเบรนที่ไม่มีการเติม EtOH และจากการศึกษาของ M. Pakizeh และคณะ [22] ได้มีการเติม 8% และ 14% EtOH ในเมมเบรนสำหรับการแยกแก๊สพบว่าเกิดการเลือกผ่านเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเอทานอลเพิ่มขึ้น จากงานวิจัยดังกล่าวผู้วิจัยจึงสนใจการปรับปรุงเมมเบรนเพื่อการแยกแก๊ส โดยการดัดแปลงโครงสร้างเมมเบรนแบบอสัณฐานโดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียกเพื่อเพิ่มค่าการเลือกผ่านของการแยกแก๊ส CO_2/CH_4

การปรับปรุงเมมเบรนโดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียกสามารถเพิ่มค่าการเลือกผ่านของเมมเบรนได้ แต่ด้วยความสัมพันธ์แบบผกผันทำให้ค่าการซึมผ่านของเมมเบรนมีค่าลดลง เทคนิคพลาสมาเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการเพิ่มค่าการซึมผ่านของการแยกแก๊ส S. Modarresi และคณะ [29] ได้ปรับปรุงเมมเบรนพอลิซัล โฟนสำหรับการแยกแก๊ส CO_2/CH_4 โดยใช้เทคนิคพลาสมาและใช้แก๊ส O_2 ปรับปรุงผิวเมมเบรนให้มีความชอบน้ำ เมื่อผิวเมมเบรนมีความชอบน้ำ ความเป็นขั้วบนพื้นผิวเมมเบรนจะสามารถเหนี่ยวนำแก๊ส CO_2 ได้ดีกว่า CH_4 ทำให้ค่าการซึมผ่านของแก๊ส CO_2 เพิ่มขึ้นหลังจากอบพลาสมา เช่นเดียวกัน C. Yuenyao และคณะ [30] พบว่าการอบพลาสมา สามารถเพิ่มคุณสมบัติในการแยกแก๊สได้ เนื่องจากความชอบน้ำที่เกิดขึ้น โดยความแตกต่างของค่าโมเมนต์ขั้วคู่และค่าความเป็นขั้วซึ่งแก๊ส CO_2 มีค่ามากกว่า CH_4 [8] ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่าการซึมผ่านจึงมีค่าเพิ่มขึ้น โดยไม่ลดค่าการเลือกผ่านเนื่องจากการอบพลาสมาจะ

ส่งผลต่อผิวบนของเมมเบรน ไม่มีผลกระทบต่อโครงสร้างภายในของเมมเบรน H. Matsuyama และคณะ [31] ได้ศึกษาการปรับปรุงผิวเมมเบรน Poly (Dimethylsiloxane) ด้วยพลาสมาของแก๊ส Ar, N₂, O₂ และ NH₄ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าแก๊ส Ar ซึ่งเป็นแก๊สเฉื่อย จะส่งผลต่อผิวเมมเบรนมากที่สุด โดยมีผลต่อการก่อกำเนิดพันธะใหม่ และการกัดกร่อนพื้นผิว ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ด้วย XPS ได้ตรวจพบการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว B. Bae และคณะ [32] ศึกษาการปรับปรุงผิวเมมเบรน Perfluorosulfonic Acid โดยใช้แก๊ส Ar เนื่องจากพลาสมาจากแก๊สอาร์กอนมีความสามารถในการตัดพันธะของสายโซ่พอลิเมอร์ได้สูงเมื่อเทียบกับอื่นๆ โดยหมู่พันธะที่ถูกตัดจะพร้อมก่อกำเนิดพันธะใหม่ และพันธะที่พบมากคือพันธะในกลุ่มที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ [33] จากการทดสอบมุมสัมผัสน้ำ (Water Contact Angle) ของผิวเมมเบรนหลังจากการอาบพลาสมา พบว่ามุมสัมผัสน้ำลดลงซึ่งสอดคล้องกับปริมาณออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นบนพื้นผิวของเมมเบรน Y. Ozdemir และคณะ [34] ได้ศึกษาการใช้ O₂ พลาสมาเพื่อปรับปรุงผิวเมมเบรน Polyurethane เพื่อใช้ในทางการแพทย์ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าแก๊ส O₂ พลาสมา สามารถเพิ่มความชอบน้ำบนพื้นผิวเมมเบรนเช่นกัน โดยสามารถเพิ่มพลังงานพื้นผิวทำให้มีแรงดึงดูดเชิงไฟฟ้าเกิดขึ้น ซึ่งคุณสมบัตินี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป เนื่องจากการอาบพลาสมาไม่ได้ก่อให้เกิดสารพิษขึ้นบนผิวเมมเบรน N. Zhao และคณะ [35] ปรับปรุงเมมเบรนไคโตซานโดยใช้ พลาสมาของแก๊ส O₂ พบว่าความชอบน้ำเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาผลจากการวิเคราะห์ด้วย XPS พบว่าเปอร์เซ็นต์ออกซิเจนบนผิวเมมเบรนเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน และเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วน O/C ของเมมเบรนไคโตซานก่อนและหลังจากการอาบพลาสมาของแก๊ส O₂ อัตราส่วนเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกันกับการศึกษาของ K.S. Kim และคณะ [36] ได้ศึกษาการใช้พลาสมาของแก๊ส O₂ เพื่อปรับปรุงเมมเบรนพอลิซัลโฟนิคชนิดอัลตราฟิวเตรชัน (Ultrafiltration) เนื่องจากพลาสมาของแก๊ส O₂ สามารถก่อให้เกิดความชอบน้ำ บนผิวเมมเบรนได้ เพื่อให้เมมเบรนมีความสามารถในการแยกโปรตีนเพิ่มขึ้น ความชอบน้ำที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันที่ก่อตัวขึ้นใหม่หลังจากการอาบพลาสมา ซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านั้นจะมีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ โดยออกซิเจนดังกล่าวมีคุณสมบัติชอบน้ำ จึงสามารถใช้เพื่อปรับปรุงเมมเบรนให้มีความชอบน้ำเพิ่มขึ้นได้ แต่การอาบพลาสมาชนิดของแก๊สออกซิเจนมักจะประสบปัญหาของการคงอยู่ของสถานะชอบน้ำ ซึ่งมักเกิดการสลายตัวอย่างรวดเร็ว R.S. Juang และคณะ [37] ได้ศึกษาการปรับปรุงเมมเบรนโดยใช้แก๊สผสม CH₄/O₂ เพื่อศึกษากลไกความชอบน้ำที่เกิดขึ้นและตำแหน่งระยะห่างของเมมเบรนในระหว่างการอาบพลาสมา เพื่อลดผลกระทบของการกัดกร่อนพื้นผิวเมมเบรนของพลาสมา และ D. Garcia และคณะ [38] ได้ศึกษาการอาบพลาสมาของแก๊สผสม เพื่อรักษาคุณสมบัติชอบน้ำของเมมเบรนหลังการอาบพลาสมา โดยเลือกใช้แก๊สผสมระหว่าง CH₄/O₂ ในอัตราส่วน 80:20 ให้กำเนิดพลาสมา เพื่อปรับปรุงผิวเมมเบรน Polypropylene

จากการปรับปรุงผิวพบว่าความชอบน้ำเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR และ XPS ที่มีปริมาณเปอร์เซ็นต์ของออกซิเจนเป็นส่วนประกอบบนพื้นผิวเมมเบรน จากนั้นได้ศึกษาการคงอยู่ของความชอบน้ำโดยการเก็บรักษาเมมเบรนที่ผ่านการอบพลาสติกไว้ที่ความชื้นและอุณหภูมิที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อความชื้นและอุณหภูมิสูงขึ้น ความชอบน้ำของพื้นผิวเมมเบรนลดลงอย่างรวดเร็ว และกลับคืนสู่สภาวะก่อนอบพลาสติกภายใน 21 วันหลังการอบพลาสติก อย่างไรก็ตามสภาพความชอบน้ำก็ยังคงอยู่ได้นานกว่าการอบพลาสติกด้วยแก๊สเดี่ยว แต่ต้องแลกเปลี่ยนกับความชอบน้ำที่เกิดขึ้นมีค่าน้อยกว่าการใช้แก๊สเดี่ยว ซึ่งการอบพลาสติกของแก๊สผสมดังกล่าวสามารถทำให้เมมเบรนมีความชอบน้ำมากขึ้นได้ โดยการก่อเกิดหมู่พันธะใหม่ที่ประกอบด้วยออกซิเจน หมู่พันธะเหล่านี้มีความชอบน้ำ ในขณะที่เดียวกันพลาสติกที่เกิดจาก CH_4 จะทับถมบนพื้นผิวเมมเบรนเปรียบเสมือนการเคลือบชั้นผิวบนไว้เพื่อป้องกันการสลายของหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำนั้น แต่ส่งผลให้ความชอบน้ำลดน้อยลงได้ ซึ่งเป็นผลมาจากหมู่ C-H เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำ แต่อย่างไรก็ตามก็สามารถรักษาความชอบน้ำที่เกิดจากหมู่ที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบได้นานขึ้น การใช้แก๊สผสมจึงเป็นอีกทางเลือกที่ได้รับความสนใจ H. Nagasawa และคณะ [39] ได้ศึกษาการอบพลาสติกบนเมมเบรน Micro porous silica โดยใช้แก๊ส Ar แก๊สผสมของ O_2/Ar และ N_2/Ar จากการวิเคราะห์ด้วย FTIR พบว่าการใช้แก๊สผสมของ O_2/Ar มีหมู่ OH เพิ่มขึ้นมากที่สุด และสามารถยืนยันผลได้ด้วยผลการวิเคราะห์ด้วย XPS ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์ออกซิเจนเพิ่มขึ้น ในกรณีของแก๊สผสม N_2/Ar พบว่ามีออกซิเจนลดลงแต่มีการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์ไนโตรเจนที่มีความชอบน้ำเช่นกัน แต่ทั้งนี้เปอร์เซ็นต์ของคาร์บอนกลับเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นแก๊สผสมของ O_2/Ar จึงให้ผลความชอบน้ำบนพื้นผิวเมมเบรนมากที่สุด D.M. Correia และคณะ [40] ศึกษาความชอบน้ำที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวเมมเบรน Poly (L-lactic acid) Electrospun หลังการอบพลาสติกของแก๊ส Ar และ O_2 โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากการอบพลาสติกนั้น เกิดขึ้นได้หลากหลายปฏิกิริยาพร้อมๆ กัน เช่นการกัดกร่อน การทับถม และการก่อหมู่ฟังก์ชันใหม่เป็นต้น ซึ่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อความชอบน้ำมักอ้างอิงถึงการตัดพันธะเดิมและก่อพันธะใหม่ดังแสดงในรูปที่ 1.2 พบว่าจะเกิดการตัดพันธะที่ไม่ชอบน้ำเช่น C-H บนพื้นผิวพอลิเมอร์ และก่อพันธะใหม่ที่ประกอบด้วยออกซิเจนส่งผลให้มีหมู่พันธะที่ชอบน้ำเพิ่มขึ้น ซึ่งพลาสติกของแก๊สอาร์กอนซึ่งเป็นแก๊สเฉื่อยมีความสามารถในการชนรวมถึงกัดกร่อนได้สูง ในขณะที่พลาสติกของแก๊สออกซิเจนนอกจากการกัดกร่อนแล้วจะมีความสามารถในการก่อหมู่ฟังก์ชันด้วย ดังนั้นจึงเป็นสาเหตุให้พลาสติกที่เกิดจากแก๊สอาร์กอนและออกซิเจนมีความสามารถในการก่อให้เกิดความชอบน้ำสูง



รูปที่ 1.2 การเปลี่ยนแปลงพื้นผิวเมมเบรนหลังการถูกอบด้วยรังสีพลาสมาของ Poly (L-lactic acid) Electrospun Membrane [40]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้สนใจศึกษาการอบพลาสมาของแก๊สผสมระหว่าง $\text{Ar} \& \text{O}_2$ และการอบพลาสมาเป็นลำดับของแก๊สดังกล่าว เพื่อเพิ่มความชอบน้ำบนผิวเมมเบรน ศึกษาการคงอยู่ของสถานะชอบน้ำ รวมถึงได้ปรับปรุงเมมเบรนโดยใช้เทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียกร่วมกับเทคนิคพลาสมาเพื่อเพิ่มค่าการเลือกผ่าน (Selectivity) และการซึมผ่าน (Permeability) ของการแยกแก๊ส CO_2/CH_4 ของเมมเบรนพอลิแลคติก โฟน

1.3 วัตถุประสงค์

1.3.1 เพื่อเตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟนและปรับปรุงผิวเมมเบรนพอลิซัลโฟนให้มีคุณสมบัติชอบน้ำโดยใช้เทคนิคพลาสมา และศึกษาการคงอยู่ของคุณสมบัติชอบน้ำของเมมเบรนพอลิซัลโฟนภายหลังจากการอาบด้วยรังสีพลาสมา

1.3.2 เพื่อศึกษาการเพิ่มความสามารถในการเลือกผ่านของแก๊ส (Selectivity) CO_2/CH_4 และการซึมผ่าน (Permeability) ของ CO_2 ของเมมเบรนพอลิซัลโฟนที่เตรียมโดยขั้นตอนที่ 1.3.1

1.4 ขอบเขตวิทยานิพนธ์

1.4.1 เตรียมและปรับปรุงเมมเบรนพอลิซัลโฟนเพื่อให้มีคุณสมบัติในการเลือกผ่านแก๊ส CO_2/CH_4 เพิ่มขึ้น โดยอาศัยการเจือเอทานอลในสารละลายพอลิเมอร์ การควบคุมระดับอุณหภูมิของอ่างตกตะกอน และระยะเวลาในการระเหยของตัวทำละลายในอากาศ ภายใต้เทคนิคการเปลี่ยน/แยกเฟสของเมมเบรนพอลิซัลโฟน

1.4.2 ปรับปรุงให้เมมเบรนพอลิซัลโฟนมีคุณสมบัติชอบน้ำจากการอาบด้วยรังสีพลาสมา ที่กำเนิดจากแก๊ส อาร์กอน (Ar) ออกซิเจน (O_2) แก๊สผสมของอาร์กอนและออกซิเจน ($\text{Ar}\&\text{O}_2$) และทั้งการอาบรังสีพลาสมาแบบเป็นลำดับของอาร์กอนและออกซิเจน ($\text{Ar_O}_2, \text{O}_2_Ar$)

1.4.3 ทดสอบผลการแยกแก๊ส CO_2/CH_4 ทดสอบมุมสัมผัสน้ำ (Water Contact Angle: WCA) ตรวจสอบโครงสร้างของเมมเบรนพอลิซัลโฟนด้วย Scanning Electron Microscope (SEM), ทดสอบหมู่ฟังก์ชันบนผิว เมมเบรนพอลิซัลโฟนด้วย Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 เมมเบรน (Membrane)

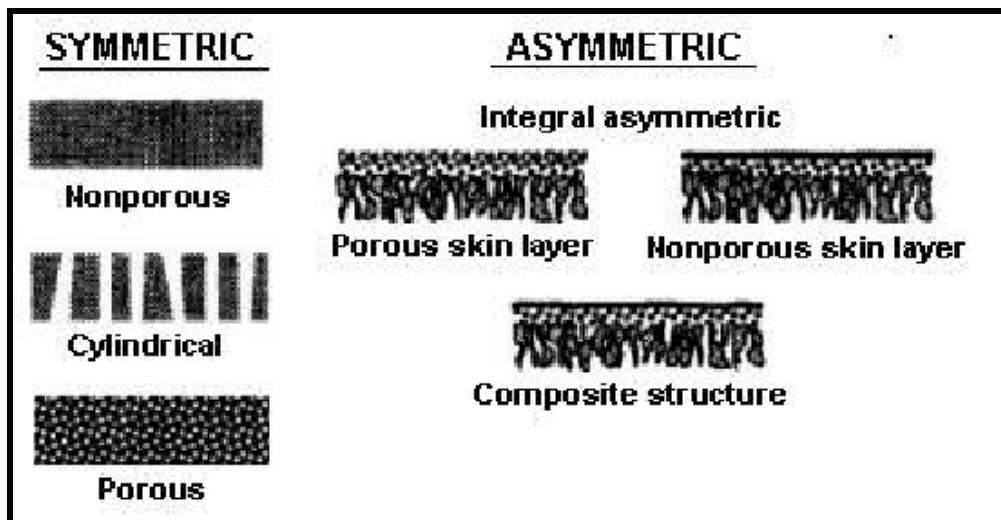
เมมเบรนคือแผ่นฟิล์มบางของสารอินทรีย์สังเคราะห์หรือสารอนินทรีย์ ที่จะทำให้เกิดการแยกตัวของอนุภาคที่แขวนตัวในของไหล เช่น แก๊สและของเหลว หรือสารแขวนลอย เมมเบรนมีได้หลายรูปร่าง เช่น แผ่นเรียบ ท่อกลวง เป็นต้น โดยทั่วไปเมมเบรนที่ทำจากสารอินทรีย์จะมีความต้านทานต่อความดันและสารเคมีสูง ความหนาแน่นของรูพรุนและมีการกระจายของรูพรุนขนาดต่างๆ เป็นคุณสมบัติสำคัญของเมมเบรนที่มีผลต่อค่าฟลักซ์ การเกิดการอุดตัน หรือฟาวลิง (Fouling) ความดัน อุณหภูมิ และความเข้มข้น รวมถึงสภาวะกรด-เบส มีผลต่อการเลือกผ่านและการซึมผ่านทั้งสิ้น โดยสามารถจำแนกเมมเบรนตามลักษณะโครงสร้าง ออกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ เมมเบรนที่มี โครงสร้างแบบสมมาตร (Symmetric Structure) เมมเบรนแบบที่มี โครงสร้างอสมมาตร (Asymmetric Structure) และเมมเบรนที่สังเคราะห์ขึ้นจากสารอนินทรีย์ เมมเบรนเกือบทั้งหมดมีการกระจายขนาดรูพรุนในช่วงกว้าง ในทางอุดมคติรูพรุนของเมมเบรนที่ดี ควรเป็นท่อตรงมีขนาดเท่ากันสม่ำเสมอและความหนาแน่นของรูพรุนสูง แต่ในทางปฏิบัติรูพรุนของเมมเบรนมีรูปร่างไม่แน่นอน มีลักษณะคดเคี้ยวและความหนาแน่นต่ำ (<10%) ทำให้ค่าฟลักซ์ที่ได้ต่ำ และต้องใช้ความดันสูงในการขับเคลื่อนสารละลายหรือแก๊สผ่านเมมเบรน อนุภาคแขวนลอยทำให้เกิดการอุดตันหรือฟาวลิงได้ง่าย ยิ่งทำให้ค่าฟลักซ์ลดลงและลดความสามารถในการแยกสารหรืออนุภาคแขวนลอย จึงต้องมีการพัฒนาเมมเบรน ให้ขนาดความกว้างของรูพรุนสม่ำเสมอ มีความหนาแน่นของรูพรุนสูงต่อไป [16] อย่างไรก็ตามการพัฒนาคุณสมบัติของเมมเบรนขึ้นอยู่กับ การนำไปประยุกต์ใช้งาน

2.1.1 ชนิดของเมมเบรน

เมมเบรนตามลักษณะโครงสร้างโดยหลักๆแล้วสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ

1. เมมเบรนที่มีโครงสร้างแบบสมมาตร (Isotropic Membranes or Symmetric Membranes) เมมเบรนชนิดนี้เป็นเมมเบรนที่มีโครงสร้างสม่ำเสมอ และเป็นองค์ประกอบเดียวกัน ทำขึ้นจากวัสดุเดียวกันทั้งหมด และเมื่อสังเกตภาพภาคตัดขวางของเมมเบรนจะมีลักษณะเหมือนกัน หากเป็นเมมเบรนที่มีชนิดรูพรุน (Porous Membranes) ขนาดของรูพรุนจะเท่ากันทั่วทั้งแผ่น หากเมมเบรนมีลักษณะแน่นไม่มีรูพรุน (Non-Porous Dense Membrane) เมมเบรนก็จะมี ความแน่นเท่ากันทั้งแผ่นและอาศัยการแพร่ของสารละลายผ่านเมมเบรน เป็นต้น

2. เมมเบรนที่มีโครงสร้างแบบอสมมาตร (Anisotropic Membranes or Asymmetric Membranes) เมมเบรนมีขนาดของรูพรุนที่แตกต่างกันในแต่ละชั้นภายใน โครงสร้างสังเคราะห์ขึ้นจากวัสดุชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้ มักประกอบด้วยชั้นผิวบน (Skin Layer) และชั้นล่าง (Support Layer) เมื่อดูจากภาพภาคตัดขวางของเมมเบรนพบว่าจะมีขนาดของรูพรุนแตกต่างกันในแต่ละชั้น และเมมเบรนชนิดนี้จะได้รับความนิยมใช้ในด้านอุตสาหกรรมเนื่องจากสามารถประยุกต์ใช้ได้อย่างหลากหลาย



รูปที่ 2.1 โครงสร้างเมมเบรนแบบสมมาตรและอสมมาตร [41]

2.1.2 กระบวนการเมมเบรน

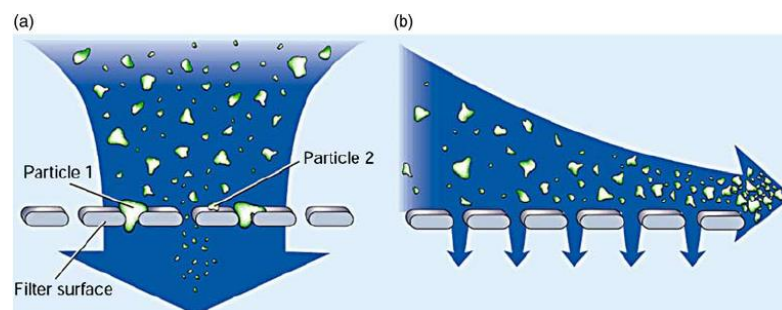
กระบวนการของเมมเบรนสามารถแบ่งกระบวนการกรอง ตามทิศทางการไหลของสารแขวนลอย ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการกรองได้เป็น 2 รูปแบบคือ

1. การกรองแบบปิดตาย (Dead-End Filtration)

การกรองแบบปิดตาย เป็นการป้อนให้สารละลายเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนทิศทางตั้งฉากกับเมมเบรน โดยอาศัยแรงดันเป็นตัวขับเคลื่อน ข้อดีของกระบวนการนี้คือสารแขวนลอยจะได้รับความดันสูงและจะเคลื่อนผ่านเมมเบรนได้ดีในช่วงแรก แต่มักจะทำให้เกิดการสะสมของอนุภาคบนผิวหน้าแผ่นเมมเบรนเรียกว่า ชั้นเค้ก (Cake Layer) ที่ส่งผลให้ค่าการซึมผ่านของสาร (Permeate) ลดลงในทันทีและมีค่าความต้านทานของการกรองเพิ่มขึ้น การกรองวิธีนี้เหมาะสำหรับการกรองสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อย หรือ ใช้ในการแยกสารละลายในปริมาณน้อยเพื่อการวิเคราะห์ ที่รวดเร็วและลดปัญหาการอุดตันที่จะเกิดขึ้นตามมา

2. การกรองแบบไหลขวาง (Cross-Flow Filtration)

การกรองแบบไหลขวาง เป็นการป้อนให้สารละลายเคลื่อนที่ในทิศทางขนานกับเมมเบรน หรือตั้งฉากกับทิศทางการไหลของสารที่ผ่านการคัดแยก การกรองแบบไหลขวางสามารถช่วยลดการสะสมของอนุภาคที่ผิวหน้าของแผ่นเมมเบรนได้ จึงเหมาะสมกับสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงและมีปริมาณมาก มักจะนิยมใช้ในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากสามารถลดการเกิดเค้กบนผิวหน้าของเมมเบรนหรือการสะสมและอุดตันของสารแขวนลอยบริเวณผิวหน้าของเมมเบรนได้ [42]



รูปที่ 2.2 แบบกระบวนการแยกสาร (a) Dead-End Filtration และ (b) Cross-Flow Filtration [42]

กระบวนการทางเมมเบรนมีความหลากหลายกระบวนการ แต่ที่ได้รับความนิยมในการใช้งานด้านอุตสาหกรรมมี 4 กระบวนการหลักได้แก่ ไมโครฟิลเตรชัน อัลตราฟิลเตรชัน นาโนฟิลเตรชัน และรีเวอร์ออสโมซิส

1. ไมโครฟิลเตรชัน (Microfiltration, MF) เป็นกระบวนการที่ใช้เมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ เพื่อแยกสารแขวนลอยที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 0.1-10 ไมโครเมตร โดยใช้ความดันอยู่ในช่วง 100-500 กิโลปาสคาล มีการประยุกต์ใช้งานใน อุตสาหกรรมผลิตไวน์และเบียร์ อุตสาหกรรมบำบัดน้ำเสีย เป็นต้น

2. อัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration, UF) เป็นกระบวนการที่ใช้เมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดเล็ก สำหรับแยกสารโมเลกุลขนาดใหญ่ที่เรียกว่า คอลลอยด์ (Colloid) ออกจากน้ำและสารโมเลกุลขนาดเล็กที่มีขนาด 0.1- 10 อังสตรอม แรงขับเคลื่อนที่ใช้ในการแยกต่ำกว่ากระบวนการออสโมซิสผันกลับคือ 100-800 กิโลปาสคาล ประยุกต์ใช้ใน อุตสาหกรรมสีและการชุบโลหะ อุตสาหกรรมอาหาร เป็นต้น

3. นาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration, NF) เป็นกระบวนการที่ใช้เมมเบรนในการคัดสารออกจากกระบวนการแพร่กระจายสารแขวนผ่านเข้าสู่เมมเบรน (Solution-Diffusion) มักจะใช้ควบคู่กับระบบรีเวอร์ออสโมซิส มีการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร นม หรือ ผลิตภัณฑ์จากนม อุตสาหกรรมสีและการฟอกสีย้อม เป็นต้น

4. ออสโมซิสผันกลับ หรือ รีเวอร์ออสโมซิส (Reverse Osmosis, RO) เป็นกระบวนการที่อาศัยผลต่างระหว่างความดันออสโมซิสของเมมเบรน การผ่านเมมเบรนของสารเกิดจากความสามารถในการละลายและการแพร่ (Solution Diffusion) ในเมมเบรน นิยมใช้ในการแยกเกลือออกจากน้ำเพื่ออุตสาหกรรมและการบริโภค [1]

Membrane Type	Non Porous	Micro-Porous	Meso-Porous	Porous			
Membrane Process	Reverse Osmosis Gas Separation Pervaporation		Nonofiltration	Ultrafiltration		Microfiltration	
Pore or Particle Size(m)		10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}
Separated components	Gases Vapours	Sugars	Proteins	Viruses	Bacteria	Emulsions	Colloids

รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงการจัดแบ่งประเภทของกระบวนการกรองด้วยเมมเบรนตามขนาดของสารแขวนลอยตั้งต้นที่ต้องการคัดแยก [43]

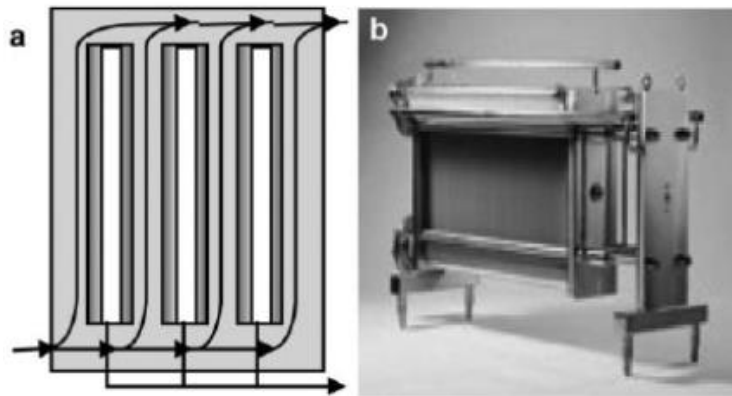
2.1.3 อุปกรณ์เมมเบรน

อุปกรณ์ที่ใช้บรรจุเมมเบรนหรือการประกอบเมมเบรนในหน่วยอุปกรณ์ เพื่อให้มีพื้นที่ของเมมเบรนตามต้องการซึ่งเรียกว่า โมดูล (Module) จัดเป็น โครงสร้างที่ทำหน้าที่รองรับแรงดันที่เกิดจากแรงดันป้อนและช่วยป้องกันไม่ให้เมมเบรนได้รับความเสียหาย การออกแบบอุปกรณ์ที่มีรูปร่างต่างกัน โดยจำเป็นที่จะต้องคำนึงถึง 2 ปัจจัยหลักคือ การเลือกกระบวนการเมมเบรน ตามลักษณะของการใช้งาน เช่น ไมโครฟิวเตรชัน อุลตราฟิวเตรชัน เป็นต้น และการเลือกรูปแบบและขนาดให้มีความกระชับรัดกุมเหมาะสมกับเมมเบรน โดยการออกแบบต้องคำนึงถึงความสามารถในการบรรจุเมมเบรนให้ได้มากที่สุด ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 4 รูปแบบใหญ่ๆ ได้แก่ แบบแผ่นและกรอบ แบบท่อ แบบเส้นใยกลวงและแบบท่อม้วน และหลักการออกแบบต้องคำนึงถึงการใช้งาน โดยต้องการอัตราการไหลผ่านสูง ลดการสะสมที่ผิวหน้าเมมเบรน มีพื้นที่ต่อหน่วยปริมาตรของอุปกรณ์สูง เป็นต้น

1. อุปกรณ์แบบแผ่นและกรอบ (Plate and Frame Module)

เมมเบรนแบบแผ่นใช้อุปกรณ์แบบแผ่นและกรอบ มีลักษณะภาคตัดขวางเป็นวงกลมและสี่เหลี่ยมผืนผ้าซึ่งเมมเบรนระบบนี้จะประกอบด้วยแผ่นเมมเบรนประกบติดกันด้วยแผ่นกั้น โดยมีช่องว่างสำหรับให้สารแขวนลอยเข้า และช่องว่างสำหรับสารแขวนลอยที่จะถูกกรอง และแยกด้วยเมมเบรน เมมเบรนจะจัดวางอยู่บนแผ่นรองรับซึ่งมีรูพรุนขนาดใหญ่กว่าตัวเมมเบรน

เพื่อให้สารที่ผ่านการคัดแยกสามารถนั้นไหลผ่านได้ โมดูลนี้ได้รับการออกแบบโครงสร้างแบบง่าย และสามารถนำมาใช้งานได้สะดวก

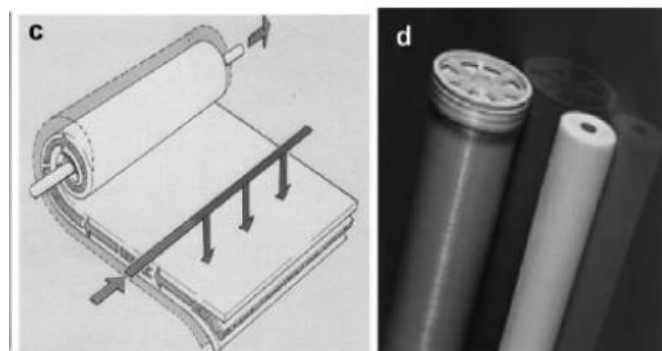


รูปที่ 2.4 อุปกรณ์โมดูลเพื่อขึ้นรูปเมมเบรนแบบแผ่น(a)และกรอบ(b) (Plate and Frame Module)

[44]

2. อุปกรณ์แบบท่อม้วน (Spiral Wound Module)

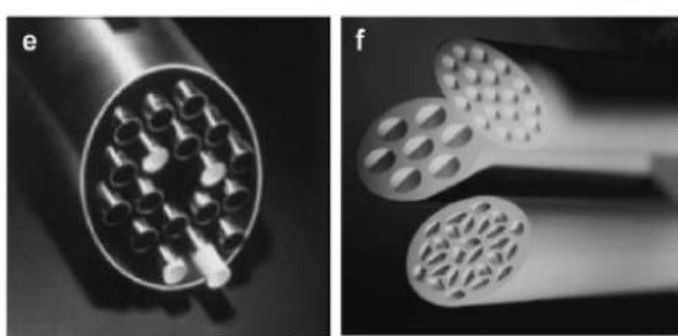
โครงสร้างของโมดูลประกอบด้วยเมมเบรนที่มีแผ่นเรียบม้วนรอบแกน โดยจะนำแผ่นเมมเบรน 2 แผ่นมาประกบกัน เมมเบรนทั้ง 2 แผ่นถูกกั้นด้วยแผ่นกั้นเพื่อให้สารที่ผ่านการคัดแยกและสารป้อนสามารถไหลผ่านเมมเบรนได้ สารป้อนจะไหลตามแนวแกนโดยสารที่ผ่านการคัดแยกจะไหลผ่านภายในท่อ ข้อดีของโมดูลแบบท่อม้วนคือ แข็งแรงสามารถทนต่อการใช้งานที่ความดันสูงได้



รูปที่ 2.5 อุปกรณ์โมดูล(c)แบบท่อม้วน(d) (Spiral wound module) [44]

3. อุปกรณ์โมดูลแบบท่อ (Tubular Module)

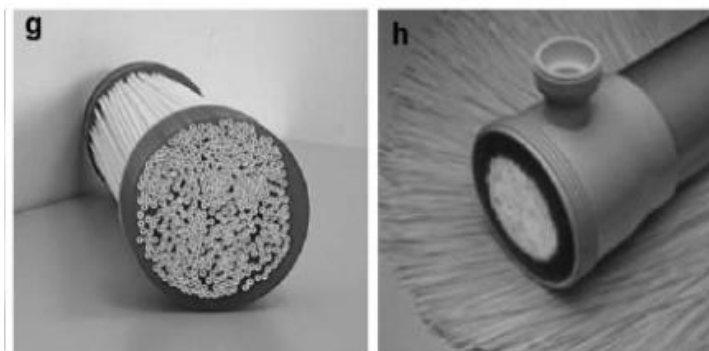
เมมเบรนแบบท่อมีลักษณะคล้ายท่อยาวโดยจะยอมให้สารละลายที่ต้องการคัดแยกนั้นไหลผ่านไปได้โดยเมมเบรนนั้นใช้บรรจุใน โมดูลนี้มีลักษณะเป็นท่อยาว โดยปกติตัวบรรจุ (Housing) ประกอบด้วยท่อของเมมเบรนหลายๆท่อรวมกัน ซึ่งสารละลายไหลเข้าด้านในท่อและสารที่ผ่านการคัดแยกไหลผ่านและเก็บมารวมกัน ซึ่งชุดอุปกรณ์โมดูลแบบนี้จะมีพื้นที่ผิวต่อหน่วยปริมาตรของอุปกรณ์ต่ำกว่าแบบแผ่นและกรอบ โดยส่วนใหญ่เมมเบรนจะผลิตมาจากพอลิเมอร์ แต่ในปัจจุบันนิยมผลิตเมมเบรนจากเซรามิกส์ด้วย



รูปที่ 2.6 อุปกรณ์โมดูลการใช้ในการจั่นรูปของเมมเบรนแบบท่อ (Tubular Module) [44]

4. อุปกรณ์แบบเส้นใยกลวง (Hollow Fiber Module)

เมมเบรนแบบท่อกลวงนั้นจะนำเส้นมัดรวมกัน ซึ่งปลายทั้งสองข้างถูกมัดตรงข้างใดข้างหนึ่ง สารจะป้อนมาจากด้านในของเส้นใยโดยเก็บสารแขวนลอยที่ผ่านการแยกไว้ด้านนอกของเส้นใย ในอีกกรณีหนึ่งคือสารจะถูกป้อนจากด้านนอกโดยสารที่ผ่านการแยกจะส่งผ่านออกจากท่อกลวงด้านใดด้านหนึ่ง ข้อดีของเมมเบรนแบบนี้คือเป็นเมมเบรนที่มีความยืดหยุ่นและสามารถใช้งานได้ 2 ทางคือ Inside-Out หรือ Outside-In ดังกล่าวไว้ในข้างต้น อุปกรณ์โมดูลจึงมักจะมีขนาดเล็กกว่าอุปกรณ์เมมเบรนแบบอื่นๆ แต่มักจะให้ประสิทธิภาพสูง แต่ก็มีข้อเสียคือ เมมเบรนแบบเส้นใยกลวงจะมีราคาแพง เนื่องจากการวิจัยและพัฒนา ยังมีน้อยเพราะมีข้อจำกัดในการผลิตมากและมักจะเกิดการอุดตันได้ง่าย



รูปที่ 2.7 อุปกรณ์โมดูลการขึ้นรูปของเมมเบรนแบบเส้นใยกลวง (Hollow Fiber Module) [44]

2.1.4 เทคนิคการเตรียมเมมเบรน

การเตรียมเมมเบรนพอลิเมอร์ด้วยวิธีการเปลี่ยนเฟสนั้น ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ และอัตราส่วนของตัวทำละลาย (อัตราส่วนของตัวทำละลายที่ระเหยได้น้อยและระเหยได้มาก) ล้วนมีความสำคัญต่อคุณสมบัติของเมมเบรนแบบอสมมาตร ระยะเวลาในการระเหยออกโดยการบังคับด้วยการพา และอุณหภูมิของอ่างตกตะกอน ล้วนส่งผลต่อความสมบูรณ์ของเมมเบรน ซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติการแยกสารแขวนลอยของเมมเบรนชนิดอสมมาตร มีงานวิจัยที่มุ่งในการปรับพารามิเตอร์เหล่านี้ พบว่าสามารถผลิตเมมเบรนพอลิซัลโฟนชนิดอสมมาตรที่มีสมรรถนะสูงขึ้น กล่าวคือค่าความสามารถในการเลือกผ่านของเมมเบรนที่เตรียมได้สูงกว่าเมมเบรนชนิดเดียวกัน ที่เตรียมด้วยวิธีเดิมที่ไม่ได้ปรับพารามิเตอร์เหล่านี้ให้เหมาะสม โดยเทคนิคการเตรียมเมมเบรนแบบเปลี่ยนเฟสนั้น โดยทั่วไปมี 3 วิธีคือ การเปลี่ยนเฟสแบบแห้ง (Dry Phase Inversion) การเปลี่ยนเฟสแบบเปียก (Wet Phase Inversion) และการเปลี่ยนเฟสแบบแห้ง-เปียก (Dry/Wet Phase Inversion)

1. การเตรียมเมมเบรนด้วยการเปลี่ยนเฟสแบบแห้ง (Dry Phase Inversion)

การเปลี่ยนเฟสแบบแห้งจะอาศัยการระเหยตัวของตัวทำละลายในอากาศ โดยหลังจากขึ้นรูป เมมเบรนจะถูกทิ้งไว้เพื่อให้ตัวทำละลายระเหยในอากาศจนหมด ขณะที่ตัวทำละลายระเหย เมมเบรนจะจับตัวกันแน่นทั้งแผ่น ลักษณะของเมมเบรนที่ได้จะมีลักษณะเป็นรูพรุน หรือเป็นเมมเบรนแบบแน่นขึ้นอยู่กับตัวทำละลายและสารเจือ หากมีการระเหยของตัวทำละลายแบบทันทีทันใด จะเกิดเมมเบรนแบบรูพรุน หากตัวทำละลายในอัตราที่ช้าจะเกิดเป็นเมมเบรนแบบแน่น ในบางกรณีจะอาศัยการอบเมมเบรนที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อเร่งการระเหยของตัวทำละลาย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะและการประยุกต์ใช้งานของเมมเบรนนั้นๆ โดยทั้งแผ่นจะมีขนาดของรูพรุนใกล้เคียงกัน

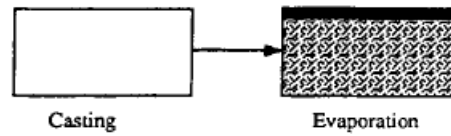
2. การเตรียมเมมเบรนด้วยการเปลี่ยนเฟสแบบเปียก (Wet Phase Inversion)

การขึ้นรูปเมมเบรนโดยวิธีการเปลี่ยนเฟสแบบเปียกเมมเบรนจะถูกเปลี่ยนเฟสโดยสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายทันทีทันใด โดยมีระยะเวลาอยู่ในอากาศน้อยที่สุด เมื่อเมมเบรนสัมผัสกับสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายในอ่างตกตะกอน สารละลายที่อยู่ภายในเมมเบรนจะเกิดแรงดึงดูดกับสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายและจะเคลื่อนตัวออกจากเมมเบรนทำให้เมมเบรนเกิดการแข็งตัว และจับตัวกันได้ โดยอัตราการเคลื่อนตัวของตัวทำละลายออกจากเมมเบรนจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Nonsolvent – Solvent Interaction Parameters [16] หากมีค่าสูงก็จะสามารถเคลื่อนตัวออกจากเมมเบรนได้ อย่างรวดเร็วส่งผลให้เมมเบรนมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่ แต่หากมีค่าต่ำ การเคลื่อนตัวของตัวทำละลายก็จะเกิดขึ้นได้ช้าลง ส่งผลให้เมมเบรนที่ได้จะมีขนาดรูพรุนที่เล็กลง โดยเมมเบรนทั้งแผ่นจะมีขนาดของรูพรุนใกล้เคียงกัน

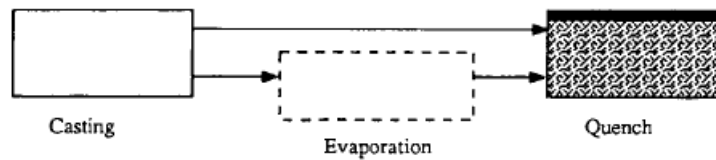
3. การเตรียมเมมเบรนด้วยการเปลี่ยนเฟสแบบแห้ง-เปียก (Dry/Wet Phase Inversion)

การเปลี่ยนเฟสแบบผสม เป็นการรวมการเปลี่ยนเฟสแบบแห้ง (Dry Phase Inversion) ดังแสดงในรูปที่ 2.8.1 และการเปลี่ยนเฟสแบบเปียก (Wet Phase Inversion) ดังแสดงในภาพที่ 2.8.2 และเมื่อนำทั้งการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและแบบเปียกเข้าด้วยกัน เมมเบรนที่ได้เป็นเมมเบรนที่มีโครงสร้างแบบอสมมาตร โดยหลังจากขึ้นรูปจะพักเมมเบรนไว้ในอากาศเป็นการเปลี่ยนเฟสแบบแห้ง เพื่อให้เกิดการระเหยของตัวทำละลายในอากาศเป็นระยะเวลาหนึ่งซึ่งเวลาที่พักในอากาศก็จะมีผลต่อโครงสร้างของเมมเบรน การระเหยของตัวทำละลายในอากาศจะเกิดขึ้นบริเวณผิวบนของเมมเบรนก่อน จึงส่งผลให้บริเวณนั้นเกิดเป็นชั้นเมมเบรนแบบแน่น (Dense Skin Layer) จากนั้นจะอาศัยการเปลี่ยนเฟสแบบเปียก โดยจุ่มเมมเบรนลงในสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายภายในอ่างตกตะกอน ตัวทำละลายจะเคลื่อนที่ออกจากแผ่นเมมเบรนเกิดเป็นชั้นล่างที่มีความเป็นรูพรุนสูง (Support Layer) และระหว่างชั้นบนกับชั้นล่างจะเกิดคล้ายๆ ชั้นอีกชั้นหนึ่งขึ้น หลายงานวิจัยเรียกชั้นนี้ว่า Transition Layer แต่โดยรวมแล้วมักจะมุ่งเน้นไปยังชั้นเลือกผ่านและชั้นรองรับและการเปลี่ยนเฟสแบบผสมนี้สามารถปรับเปลี่ยน เงื่อนไขต่างๆ ในการเปลี่ยนเฟส เพื่อความสมบูรณ์และเหมาะสมต่อการประยุกต์ต่อไป

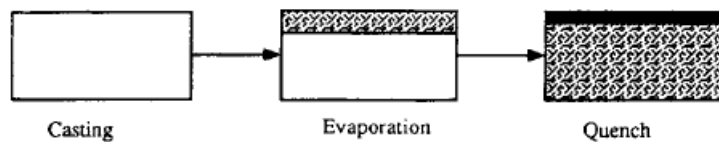
1. Dry Phase Inversion



2. Wet Phase Inversion



3. Dry/Wet Phase Inversion



รูปที่ 2.8 กระบวนการเตรียมเมมเบรนด้วยการเปลี่ยนเฟสด้วยเทคนิคต่างๆ [15]

2.2 พลาสมา (Plasma)

พลาสมาเป็นสถานะที่แก๊สจะเกิดการแตกตัว (Ionized) ซึ่งการแตกตัวจะประกอบด้วย อิเล็กตรอน ไอออน และอนุภาคของแก๊สในอัตราส่วนที่ทำให้ประจุรวมสุทธิเป็นศูนย์ (ไอออนบวก ไอออนลบ และอิเล็กตรอนมีจำนวนอนุภาครวมกันแล้วมีค่าทางไฟฟ้าเป็นกลาง) โดยทำให้รวมแล้วพลาสมายังคงสภาพเป็นสถานะกลางทางไฟฟ้า ดังนั้นพลาสมาจึงเป็นสถานะที่ 4 ของสสาร อนุภาคของพลาสมาจะกระทำต่ออนุภาคซึ่งกันและกัน โดยเรียกว่าเป็นพฤติกรรมร่วม (Collective Behaviour) ซึ่งพฤติกรรมร่วมนี้เป็นมักจะมีพฤติกรรมที่พลาสมาแสดงออกมารวมกัน และพลาสมาจะสามารถก่อให้เกิดได้โดยการให้สนามไฟฟ้าความเข้มสูงแก่แก๊สที่มีสถานะทางไฟฟ้าเป็นกลาง โดยเมื่อพลังงานส่งผ่านไปยังอิเล็กตรอนอิสระมากพอ ทำให้อิเล็กตรอนอิสระนั้นจะชนกับอะตอม และจะทำให้อิเล็กตรอนนั้นหลุดออกมาจากอะตอม มักจะกระบวนการนี้เรียกว่า กระบวนการแตกตัวเป็นไอออน (Ionization) โดยกระบวนการนี้จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว และทำให้

จำนวนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมานั้นจะเพิ่มจำนวนขึ้นอย่างมากและรวดเร็ว ส่งผลให้เกิดที่เป็นกลางเกิดการแตกตัวและกลายเป็นพลาสมาในที่สุด [45]

การระบุว่าสถานะคือสถานะพลาสมาจะต้องครอบคลุมเงื่อนไข 3 เงื่อนไขดังนี้ [46]

$$1. \lambda_D \ll L$$

$$2. N_D \gg 1$$

$$3. \omega\tau > 1$$

เมื่อ λ_D คือ รัศมีเดอบาย (m)

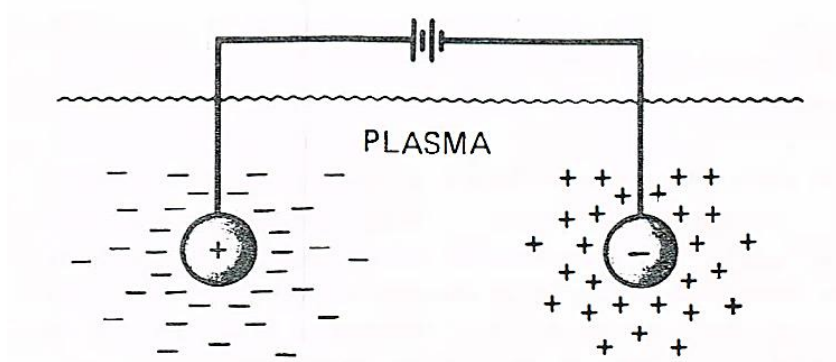
L คือ ระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรด (m)

N_D คือ จำนวนอนุภาคภายใต้รัศมีเดอบาย, เมื่อ $N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3$

n = Particles Density (Plasma density)

ω คือ ความถี่เชิงมุมของการชนกันของอนุภาคที่ทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน,

T หรือ $1/\omega_{\text{nature}}$ คือ คาบของการชนกันของอนุภาคที่ทำให้เป็นกลาง



รูปที่ 2.9 ภาพการเกิดพลาสมารอบๆ ขั้วอิเล็กโทรดชนิดบวกและชนิดลบตามลำดับ [46]

การจำแนกพลาสมาจะสามารถแบ่งได้โดยอาศัยคุณสมบัติต่างๆ เช่น

1. จำแนกพลาสมาตามสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ สมดุลของสถานะพลาสมานั้น จะพิจารณาได้จากอุณหภูมิของไอออนและอิเล็กตรอนในระบบ หากพบว่าอุณหภูมิที่เท่ากันจะเรียกว่า สภาวะสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ และหากพบว่าอุณหภูมินั้นมีความแตกต่างกัน เรียกว่า สภาวะไม่สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์

2. จำแนกตามเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของอะตอมภายในพลาสมา หากมีอะตอมแตกตัวน้อยกว่า 1% จะเรียกว่า Weakly Ionized Plasma เช่นพลาสมาที่เกิดในหลอดไฟฟ้าทั่วไป

หากพบอะตอมนั้นเกิดการแตกตัว 100% จะเรียกว่า Fully Ionized Plasma เช่น พลาสมาที่เกิดขึ้นในดวงอาทิตย์

3. จำแนกตามความดันในระบบ โดยกรณีที่พลาสมาเกิดได้ที่ความดันสูงคือ High Pressure Plasma เช่น พลาสมาที่เกิดจากการอาร์คไฟฟ้า และส่วนของพลาสมาที่เกิดได้ในระบบที่มีความดันต่ำ คือ Low Pressure Plasma

4. จำแนกตาม Life time เช่น DC Plasma, Pulse Plasma เป็นต้น โดยพลาสมาที่กำลังเกิดการเรืองแสงนั้น เกิดจากการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกจากไอออน หรือกำลังอยู่ในสภาวะการสลายตัว เรียกว่า After Glow Plasma [47]

2.3 การแยกแก๊สด้วยเมมเบรน (Gas Separation)

การเคลื่อนที่ของแก๊สผ่านเมมเบรนแบบไม่มีรูพรุน อาศัยความแตกต่างในการซึมผ่านของแก๊สแต่ละชนิด กลไกการเคลื่อนตัวของแก๊สผ่านเมมเบรนไม่มีรูพรุน โดยอาศัยกลไกการละลายแพร่ผ่าน (Solution-diffusion mechanism) การเคลื่อนที่ของแก๊สที่ผ่านเมมเบรนจึงมีความสัมพันธ์กับการละลาย การแพร่ การดูดซับ และการคายแก๊สออก ในบางกรณีที่ไม่มียันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลแก๊สกับสายโซ่พอลิเมอร์ โดยความสามารถในการละลายของแก๊สในพอลิเมอร์นั้น จะสามารถเพิ่มขึ้นได้ตามค่าความสามารถในการควบแน่นของแก๊สชนิดนั้นๆ โดยสัมประสิทธิ์การแพร่จะลดลงเมื่อขนาดของสารแพร่ผ่านเมมเบรนเพิ่มขึ้น ดังนั้นหากมีขนาดโมเลกุลแก๊สและความสามารถในการควบแน่นของสารแตกต่างกัน อัตราการซึมผ่านของพอลิเมอร์ก็จะแตกต่างกันด้วย โดยพอลิเมอร์ที่มีสถานะคล้ายแก้ว สัมประสิทธิ์การแพร่จะมีความสำคัญมากกว่าสัมประสิทธิ์การละลาย โดย Sadrzadeh และคณะ [48] ได้ศึกษาการดูดซึม การแพร่และการผ่านไปพอลิเมอร์ของ C_3H_8 , CO_2 , CH_4 และ O_2 พบว่า การเพิ่มความดันจะทำให้ความสามารถในการซึมผ่าน การละลายและการแพร่ของแก๊สเพิ่มขึ้น

การแยกแก๊สด้วยเมมเบรน อาศัยหลักการซึมผ่านของแก๊สผ่านเมมเบรน โดยสายโซ่พอลิเมอร์ไม่เกิดอันตรกิริยากับแก๊ส จึงสามารถแยกได้เนื่องจากความแตกต่างของขนาดโมเลกุลแก๊ส เนื่องจากพอลิเมอร์เมมเบรนที่ใช้ในการแยกแก๊ส แม้ว่าจะเป็นเมมเบรนแบบแน่นแต่มีโพรงขนาดเล็กภายใน โครงสร้างเหล่านั้น ซึ่งขนาดโพรงนั้น กว้างพอสำหรับให้แก๊สที่มีโมเลกุลขนาดเล็กแพร่ผ่านได้ ขนาดของโมเลกุลแก๊สแสดงในตารางที่ 2.1 [9] เมื่อพิจารณาความแตกต่างของแก๊ส

CO₂ และแก๊ส CH₄ พบว่า แก๊ส CO₂ มีขนาด เส้นผ่านศูนย์กลางจลนศาสตร์ หรือ เส้นผ่านศูนย์กลางวิถี (Kinetic Diameter) น้อยกว่า และ น้ำหนัก โมเลกุล (Molecular Weight) มากกว่า แก๊ส CH₄ จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้พอลิเมอร์เมมเบรนสามารถแยกแก๊สทั้งสองชนิดนี้ออกจากกันได้ เพียงแต่มีความสามารถในการแยกแก๊ส และการซึมผ่านของแก๊สยังคงต่ำอยู่ การปรับปรุงเมมเบรนเพื่อการแยกแก๊ส CO₂/CH₄ จึงได้รับความสนใจจากนักวิจัย

ตารางที่ 2.1 Molecular Weight และ Kinetic Diameter (Å) ของแก๊สชนิดต่างๆ [9]

Molecules	Molecular Weight	Kinetic Diameter (Å)
CO ₂	44	3.3
O ₂	32	3.46
N ₂	28	3.64
H ₂ O	18	2.65
CH ₄	16	3.8
H ₂	2	2.89

การปรับปรุงเมมเบรนสำหรับการแยกแก๊สมีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย เช่น การศึกษาคุณสมบัติที่แตกต่างกันของพอลิเมอร์ที่มีผลต่อการแยกแก๊ส การเจือสารที่มีความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ การปรับปรุงผิวเมมเบรนให้มีคุณสมบัติชอบน้ำเพื่อความสามารถในการแยกแก๊สเพิ่มขึ้น เป็นต้น ซึ่งการปรับปรุงเมมเบรนมักประสบปัญหาความสัมพันธ์แบบผกผันของ ค่า Selectivity – Permeability ของแก๊สอยู่เสมอ งานวิจัยนี้มุ่งเน้นปรับปรุงเมมเบรนให้มีค่าการเลือกผ่านสูงจากการปรับปรุงโครงสร้างเมมเบรน และเพิ่มค่าการซึมผ่าน โดยการปรับปรุงให้ผิวเมมเบรนชอบน้ำ คุณสมบัติชอบน้ำของพื้นผิวเมมเบรนจะส่งผลต่อการซึมผ่านของแก๊สเนื่องจาก แก๊ส CO₂ และ CH₄ มีค่า Polarizability และ Quadrupole Moment ที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2.2 ซึ่งค่าดังกล่าวเป็นคุณสมบัติเฉพาะของแก๊สนั้นๆจะไม่สามารถเปลี่ยนแปลงได้ ดังนั้นเมื่อค่า Polarizability และ Quadrupole Moment ของแก๊ส CO₂ มีค่าสูงกว่า CH₄ ดังนั้นแก๊ส CO₂ จะถูกเหนี่ยวนำโดยพื้นผิวเมมเบรนที่มีความชอบน้ำได้ดีกว่าแก๊ส CH₄ [8] และการใช้พลาสมาในการปรับปรุงผิวนั้นสามารถทำให้พื้นผิวเมมเบรนมีความชอบน้ำได้ และพลาสมานั้นจะส่งผลกระทบต่อเมมเบรน เฉพาะบริเวณพื้นผิวเท่านั้น ไม่ส่งผลกระทบต่อเปลี่ยนแปลง

โครงสร้างภายในของเมมเบรน ดังนั้นเทคนิคการอบพลาสติกนั้นจึงสามารถลดปัญหาความสัมพัทธ์แบบผกผันของ ค่า Selectivity – Permeability สำหรับการแยกแก๊สได้

ตารางที่ 2.2 ลักษณะ โครงสร้างและคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของแก๊ส CO₂ และ CH₄

Molecules	Structure	Quadrupole Moment (10 ⁻⁴⁰ Cm ²)	Polarizability (10 ⁻⁴⁰ J ⁻¹ C ² m ²)
CO ₂	Linear	13.4	2.93
CH ₄	Tetrahedral	0	2.89

การคำนวณการซึมผ่านของแก๊สบริสุทธิ์ผ่านเมมเบรน ภายใต้แรงดันขับเคลื่อนที่อุณหภูมิ 24°C โดยใช้วิธี Bubble Flow Meter ในการวัดอัตราการซึมผ่าน แสดงดังสมการที่ 2.1 [49]

$$\text{Pressure-Normalized Fluxes } (P/L)_i = \frac{Q_i}{\Delta P_i A} \quad (2.1)$$

เมื่อ Q_i คือ อัตราการไหลของแก๊สผ่านเมมเบรน

ΔP คือ ความดันที่ทำให้เป็นแรงขับแก๊สผ่านเมมเบรน

A คือ พื้นที่ผิวเมมเบรน

และสามารถรายงานค่าการซึมผ่านเมมเบรน ในหน่วย GPU แสดงดังสมการที่ 2.2

$$\text{GPU} = (1 \times 10^{-6}) \frac{\text{cm}^3 (\text{STP})}{\text{cm}^3 \text{-sec- cmHg}} \quad (2.2)$$

สำหรับค่าการเลือกผ่านแก๊สของเมมเบรนสามารถคำนวณได้จาก สมการที่ 2.3

$$\alpha_{a/b} = \frac{(P/L)_a}{(P/L)_b} \quad (2.3)$$

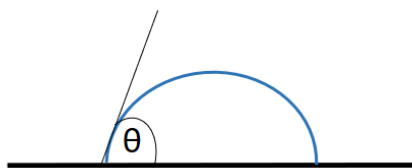
เมื่อ $\alpha_{a/b}$ คือ ค่าการเลือกผ่านของเมมเบรน

$(P/L)_a$ คือ ค่าการซึมผ่านของแก๊ส a ผ่านเมมเบรน

$(P/L)_b$ คือ ค่าการซึมผ่านของแก๊ส b ผ่านเมมเบรน

2.4 สภาวะการเปียก

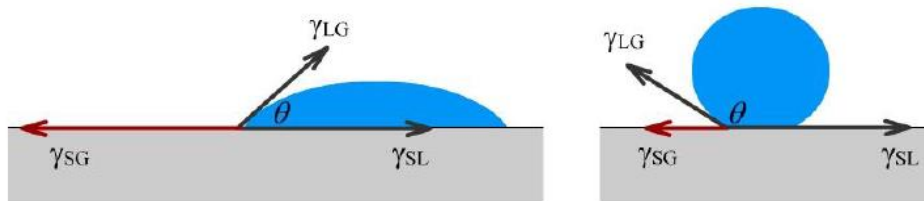
ภาวะการเปียกเป็นความสามารถของของเหลวที่สัมผัสกับพื้นผิวของแข็ง ซึ่งเป็นผลจากปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุล ระดับของภาวะการเปียก อธิบายโดยความสัมพันธ์ของแรงระหว่างแรงยึดติด (Adhesive) และแรงเชื่อมแน่น (Cohesive) แรงยึดติดจะเป็นแรงระหว่างของเหลวและของแข็ง จะทำให้ของเหลวกระจายทั่วพื้นผิว ส่วนแรงเชื่อมแน่นเป็นแรงภายในของเหลว ทำให้ของเหลวเป็นหยดทรงกลมและไม่สัมผัสกับพื้นผิวของแข็ง ภาวะการเปียกเกี่ยวข้องกับ 3 สถานะของวัสดุ ได้แก่ แก๊ส ของเหลว และของแข็ง ภาวะการเปียกมีความสำคัญในการสร้างพันธะหรือยึดติดกันของวัสดุสองชนิด ภาวะการเปียกและแรงพื้นผิวที่กำหนดภาวะการเปียก เรียกว่า แรงยกตัว (Capillary Effect) รูปร่างของหยดของเหลวบนพื้นผิวของแข็งที่มีความขรุขระ จะมีรูปร่างเป็นหยดน้ำค้าง



รูปที่ 2.10 มุมสัมผัส (θ) ของหยดน้ำบนพื้นผิว

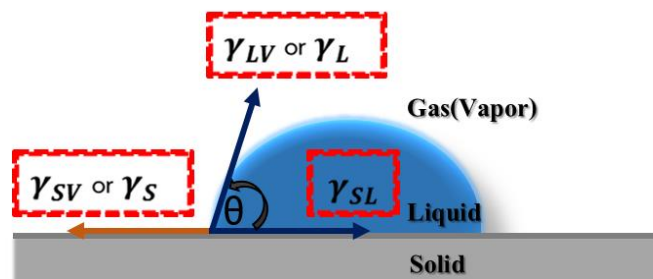
จากรูปที่ 2.10 มุมสัมผัส (θ) เป็นมุมระหว่างของเหลวกับอากาศ และของแข็งกับของเหลว ซึ่งเป็นผลมาจากสมดุลระหว่างแรงยึดติดและแรงเชื่อมแน่น แนวโน้มของการกระจายตัวของหยดของเหลวบนพื้นผิวจะบอกขนาดของมุมสัมผัส โดยขนาดมุมสัมผัสจะแปรผกผันกับความสามารถในการกระจายตัวของเหลว [50] โดยมุมสัมผัส (θ) มากกว่า 150° แสดงถึงความไม่ชอบน้ำยิ่งยวด $90^\circ < \theta < 150^\circ$ แสดงถึงความไม่ชอบน้ำ $10^\circ < \theta < 90^\circ$ แสดงถึงความชอบน้ำ และ $10^\circ < \theta$ แสดงถึงความชอบน้ำยิ่งยวด หาก θ มีค่าเท่ากับ 90° แสดงถึงคุณสมบัติกึ่งชอบน้ำ

พลังงานพื้นผิวของแข็งกับของเหลวที่สามารถทำปฏิกิริยาต่อกันสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ พลังงานพื้นผิวสูง (High Energy Surface) และพลังงานพื้นผิวต่ำ (Low Energy Surface) ของแข็งจำพวกโลหะ แก้ว และเซรามิก มีพลังงานที่สูง ของเหลวเป็นโมเลกุลที่ดีที่สุดที่ทำให้ภาวะการเปียกสมบูรณ์ของพื้นผิวมีพลังงานสูง ของแข็งอีกจำพวกหนึ่ง เช่น Fluorocarbons และ Hydrocarbon เป็นโมเลกุลที่เกิดขึ้นโดยแรงทางกายภาพ ของแข็งจำพวกนี้ยึดกันด้วยแรงอย่างอ่อน และมีพลังงานที่ต่ำ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของของเหลว การปรับปรุงให้พื้นผิวมีความชอบน้ำคือการปรับปรุงให้พื้นผิวนั้นๆ ให้มีพลังงานพื้นผิวสูงขึ้น



รูปที่ 2.11 มุมสัมผัสบนพื้นผิวของแข็งที่มีพลังงานพื้นผิวสูง (ซ้าย) และพลังงานพื้นผิวต่ำ (ขวา) [50]

พลังงานพื้นผิว (Surface Energy) ประกอบด้วย 2 ส่วนคือ Polar Component (γ^p) และ Dispersive Component (γ^d) โดยมีความสัมพันธ์กันตาม The Owens-Wendt Model [51] โดยเริ่มจากสมการ Young's Equation แสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ของสมการ Young's Equation

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Young's Equation}$$

จากสมการ Young's Equation เมื่อแก้สมการและจัดรูปตาม The Owens-Wendt Model จะได้ความสัมพันธ์ดังสมการที่ 2.4 ความสัมพันธ์ดังกล่าวนี้ นำไปสู่การวัดพลังงานพื้นผิวของของแข็ง (γ_s) จากการวัดมุมสัมผัสของสารที่มีพลังงานพื้นผิวแตกต่างกันอย่างน้อย 2 ชนิด [37]

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d)^{1/2} + 2(\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p)^{1/2} \quad (2.4)$$

โดย γ_{LV} คือ แรงตึงผิวระหว่างของเหลวและอากาศ

γ_L คือ พลังงานพื้นผิวของของเหลว ซึ่งประกอบด้วย Polar Component (γ_L^p) และ Dispersive Component (γ_L^d) เนื่องจากของเหลว

γ_s คือ พลังงานพื้นผิวของของแข็ง ซึ่งประกอบด้วย Polar Component (γ_s^p) และ Dispersive Component (γ_s^d) เนื่องจากของแข็ง

θ คือ เป็นมุมระหว่างของเหลวกับอากาศ และของแข็งกับของเหลวแสดงดังรูปที่ 2.12

บทที่ 3

วิธีดำเนินการทดลอง

3.1 การเตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟนโดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียก

3.1.1 วัสดุและอุปกรณ์

- พอลิซัลโฟน (Polysulfone: PSF) ชนิดเม็ด UDEL P-1700 ผลิตโดยบริษัท Solvay (China).
- ตัวทำละลายพอลิเมอร์ N,Ndimethylacetamide (DMAc) และ Tetrahydrofuran (THF) ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich (Singapore) และ ACI Lab-scan (Australia) ตามลำดับ
- สารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย เพื่อทำให้เกิดชั้นเลือกผ่านคือ Ethanol (EtOH) และอ่างตกตะกอนลำดับที่สองคือ Methanol (MeOH) ซึ่งทั้งคู่ผลิตโดยบริษัท ACI Lab-scan (Australia)
- แก๊สที่ใช้ในการทดลอง ประกอบด้วย แก๊สมีเทน (CH_4) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แก๊สออกซิเจน (O_2) และแก๊สอาร์กอน (Ar) ความบริสุทธิ์ 99.5% รวมถึงแก๊สผสมของอาร์กอนกับออกซิเจน ($\text{Ar}\&\text{O}_2$) อัตราส่วน 20:80% ผลิตโดยบริษัท Linde (Thailand) Co. Ltd.
- อุปกรณ์สำหรับการผลิตเมมเบรน ประกอบด้วย บีกเกอร์, ขวดดูแรน, เครื่องกวนสารและให้ความร้อน (Magnetic Stirrer), เครื่องอัลตราโซนิค (Ultrasonic Cleaner), เครื่องอบสูญญากาศ

3.1.2 การเตรียมเมมเบรนการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียกปัจจัยที่ศึกษามีดังนี้

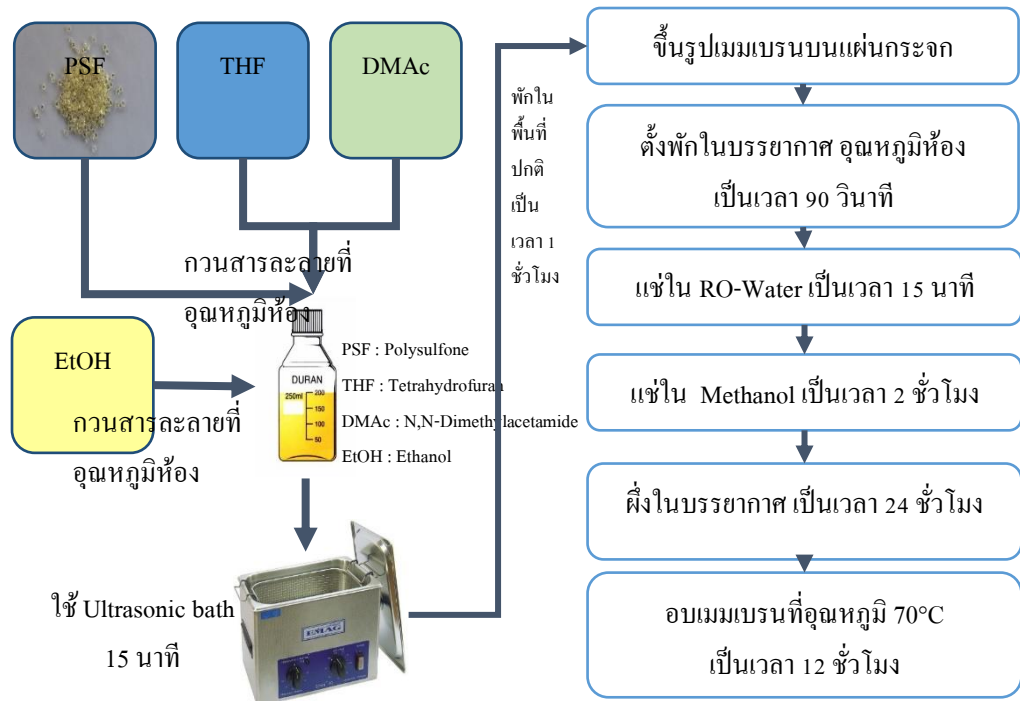
- ความเข้มข้นของเอทานอลในสารละลายพอลิเมอร์

ในการละลายพอลิเมอร์อัตราส่วนดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารตัวทำละลายและเอทานอลสำหรับเตรียมเมมเบรนในงานวิจัยนี้

PSF (%wt)	DMAc(%wt)	THF(%wt)	EtOH(%wt)
22.00	31.55	31.55	14.9
	31.30	31.30	15.4
	31.05	31.05	15.9
	30.80	30.80	16.4
	30.55	30.55	16.9

ขั้นตอนการเตรียมเมมเบรนเริ่มจากการเตรียมสารละลายพอลิซัลโฟนและตัวทำละลายในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน แล้วกวนสารละลายด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer) เป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง (25°C) จากนั้นเติมเอทานอลตามปริมาณดังแสดงในตารางที่ 3.1 แล้วคนสารละลายต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นไล่ฟองอากาศออกจากสารละลายเป็นเวลา 15 นาทีด้วยเครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic Cleaner) และพักไว้ในอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนขึ้นรูปเมมเบรน แสดงดังรูปที่ 3.1

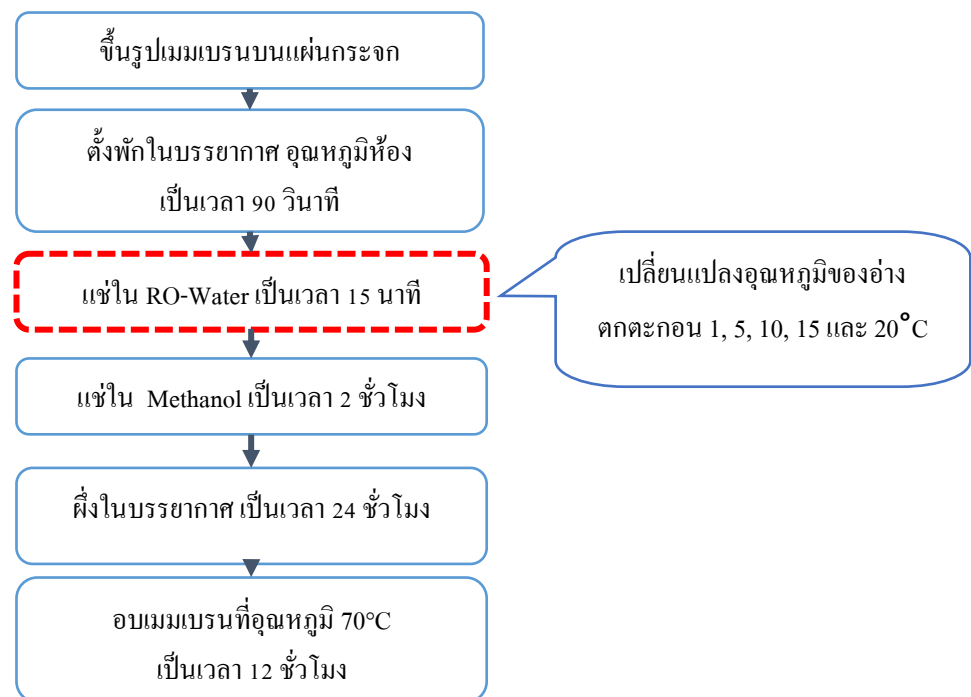


รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมเมมเบรน โดยอาศัยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียก

การขึ้นรูปเมมเบรน โดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียก ใช้วิธีขึ้นรูปเมมเบรน บนแผ่นกระจก จากนั้นพักแผ่นเมมเบรนไว้ในอากาศเพื่อให้ตัวทำละลายและเอทานอลระเหยจากบริเวณผิวบนของแผ่นเมมเบรน การระเหยจะทำให้เกิดชั้นเปลือกผ่านบนพื้นผิวเมมเบรน สำหรับการศึกษการเติมเอทานอลในสารละลายพอลิเมอร์นั้น ได้ควบคุมเวลาในการระเหยตัวทำละลายในอากาศที่ 90 วินาที หลังจากนั้นจุ่มแผ่นเมมเบรนในอ่างตกตะกอนอ่างที่ 1 ซึ่งใช้น้ำ RO ที่มีอุณหภูมิเฉลี่ยอยู่ที่ 20°C เป็นเวลา 15 นาที และจุ่มในอ่างตกตะกอนอ่างที่ 2 เมทานอล (MeOH) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนฝังเมมเบรนในบรรยากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมงและสุดท้ายนำเมมเบรนอบในเครื่องอบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

- อุณหภูมิของอ่างตกตะกอน (Coagulation Bath Temperature : CBT)

การเตรียมเมมเบรนสำหรับศึกษาผลของอุณหภูมิของอ่างตกตะกอน (CBT) จะเตรียมสารละลายที่อัตราส่วน 16.9% EtOH และเวลาในการระเหยตัวทำละลายในอากาศ 90 วินาที สำหรับการวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) และค่าไดอิเล็กตริก การทดสอบแยกแก๊ส จะเตรียมเมมเบรนที่ 14.9% EtOH และเวลาในการระเหยตัวทำละลายในอากาศ 90 วินาที เพื่อให้ง่ายต่อการทดสอบ ขั้นตอนการเตรียมเมมเบรนดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 3.2



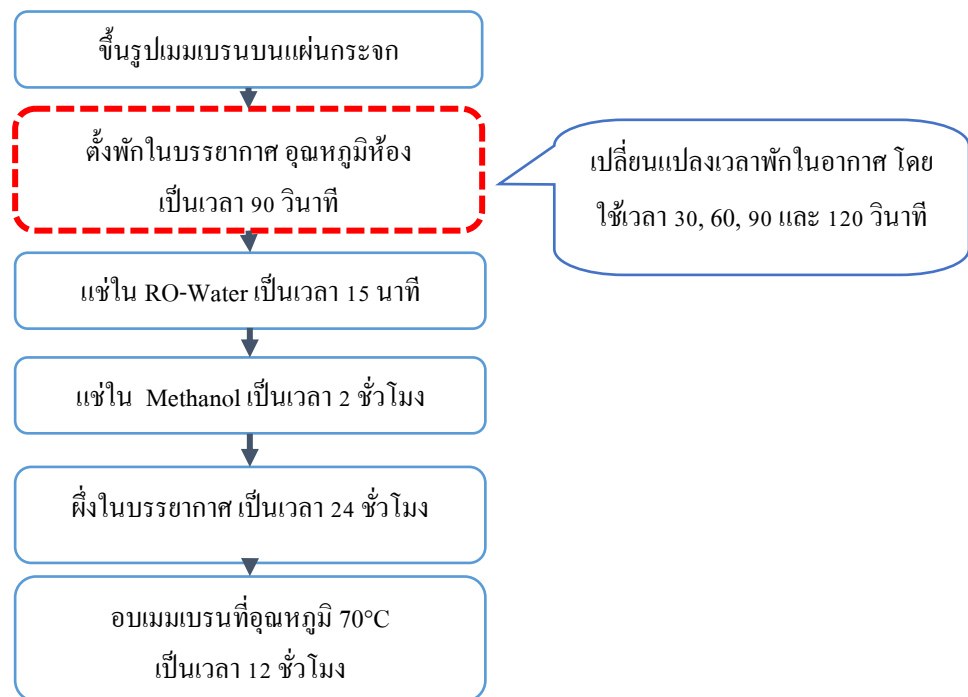
รูปที่ 3.2 การจุ่มรูปเมมเบรนเมื่ออุณหภูมิของอ่างตกตะกอนเปลี่ยนแปลง
(Coagulation Bath Temperature : CBT)

เมื่อจุ่มรูปเมมเบรนบนแผ่นกระจก จะพักในอากาศเพื่อให้ตัวทำละลายระเหยเป็นเวลา 90 วินาที จากนั้นจะจุ่มลงในอ่างตกตะกอนที่ 1 ที่มีอุณหภูมิแตกต่างกันคือ 1, 5, 10, 15 และ 20°C เป็นเวลา 15 นาที แล้วจุ่มในอ่างตกตะกอน

ที่ 2 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนตากในบรรยากาศ 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปอบในเครื่องอบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

- เวลาในการระเหยตัวทำละลายและเอทานอลในอากาศ (Evaporation Time : ET)

การเตรียมเมมเบรนสำหรับศึกษาเวลาในการระเหยในอากาศ จะใช้อัตราส่วนของสารละลายที่เจือที่ 16.0% EtOH และควบคุมอุณหภูมิของอ่างตกตะกอนที่ 20°C ในการวิเคราะห์ผลด้วย SEM และ ค่าไดอิเล็กตริก ในการทดสอบแยกแก็สจะเตรียมเมมเบรนที่ 14.9% EtOH และอุณหภูมิอ่างตกตะกอน 20°C เพื่อให้ง่ายต่อการทดสอบ โดยมีขั้นตอนการเตรียมแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 การขึ้นรูปเมมเบรนเพื่อศึกษาเวลาในการระเหย (Evaporation time : ET)

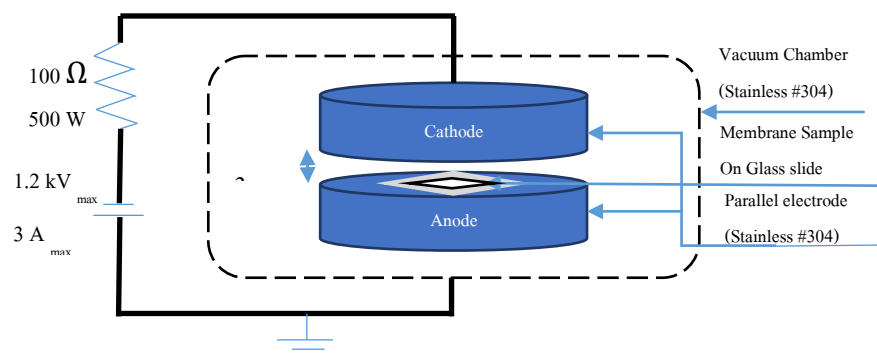
การขึ้นรูปเมมเบรน จะขึ้นรูปบนแผ่นกระจก และเปลี่ยนแปลงเวลาพักในอากาศ โดยใช้เวลา 30, 60, 90 และ 120 วินาที จากนั้นจุ่มเมมเบรนในอ่างตกตะกอนทั้งสองเป็นเวลา 15 นาที และ 2 ชั่วโมงตามลำดับ ก่อนนำมาผึ่งในบรรยากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และอบด้วยเครื่องอบสูญญากาศที่ 70°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

- การเตรียมเมมเบรนสำหรับศึกษาผลการอาบพลาสมาด้วยแก๊สชนิดต่างๆ

การเตรียมเมมเบรนสำหรับการอาบพลาสมา จะเตรียมเมมเบรนโดยใช้เงื่อนไขที่ทำให้ค่า Selectivity ที่สูงที่สุด จากการศึกษาผล คือ 15.9% EtOH, CBT 10°C และ ET 120 วินาที จากนั้นนำเมมเบรนที่ได้เข้าสู่กระบวนการอาบพลาสมาต่อไป

3.2 การปรับปรุงพื้นผิวเมมเบรนโดยการอาบพลาสมาของแก๊สชนิดต่างๆ

งานวิจัยนี้ใช้ระบบพลาสมากระแสตรงที่ความดันต่ำ (Low Pressure DC Glow Discharge Plasma) โดยมี Plasma Chamber เป็นรูปทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 255 มิลลิเมตรและยาว 381 มิลลิเมตร ขั้วแอโนดและแคโทดมีระยะห่างกัน (Discharge Gap) 3 เซนติเมตร คุณอากาศออกจนได้ความดันก่อนปล่อยแก๊สเข้า 1.0×10^{-1} bar ความดันหลังปล่อยแก๊สเข้า 2.0×10^{-2} bar และกำลังไฟฟ้าที่ใช้คือ 60 วัตต์ การอาบพลาสมาจะวางชิ้นตัวอย่างบนขั้วแอโนด ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ใช้เวลาในการอาบพลาสมา 4 นาที ส่วนการอาบพลาสมาเป็นลำดับ จะอาบพลาสมาของแก๊สชนิดแรกเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นจะอาบพลาสมาด้วยแก๊สชนิดที่สองเป็นเวลา 2 นาที



รูปที่ 3.4 ตำแหน่งการวางตัวอย่างบนขั้วแอโนดระหว่างการอาบพลาสมา



รูปที่ 3.5 เครื่องกำเนิดรังสีพลาสมาแบบ Low Pressure DC Glow Discharge Plasma

3.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติของเมมเบรน

3.4.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

การศึกษาลักษณะผิวด้านบนและภาคตัดขวางของเมมเบรนโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ผลิตโดยบริษัท JEOL JSM-5800 LV (SEM5800) ใช้กำลังในการขยาย 30,000 เท่า เพื่อคุณภาพพื้นผิวบน และใช้กำลังขยาย 5,000 และ 500 เพื่อคุณภาพภาคตัดขวางของเมมเบรน หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะสามารถได้ภาพได้เมื่อ เครื่องกำเนิดอิเล็กตรอนปลดปล่อยอิเล็กตรอนและส่งผ่านมายังตัวอย่าง หลังจากนั้นตัวอย่างจะให้กำเนิด Secondary Electron ซึ่งจะถูกรวบรวมโดยหัววัดอิเล็กตรอนและถูกแปลงไปเป็นสัญญาณปรากฏภาพบนจอรับภาพ [52] การเตรียมตัวอย่างเมมเบรนเพื่อวิเคราะห์ด้วย SEM จะทำให้ชิ้นตัวอย่างเมมเบรนแข็งโดยการแช่ด้วยไนโตรเจนเหลวส่งผลให้เมมเบรนมีลักษณะเปราะง่ายต่อการแตกหัก ซึ่งการดูภาพตัดขวางของเมมเบรนจำเป็นต้องหักเมมเบรนในขณะที่แช่ด้วยไนโตรเจนเหลว จากนั้นเคลือบ

ด้วยทองคำก่อนจะวิเคราะห์ด้วย SEM การวิเคราะห์ความหนาจากภาพ SEM ใช้โปรแกรม ImageJ ในการวิเคราะห์ภาพ



รูปที่ 3.6 เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งกราดรุ่น SEM5800 (ภาพจากศูนย์เครื่องมือ วิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์)

3.4.2 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope)

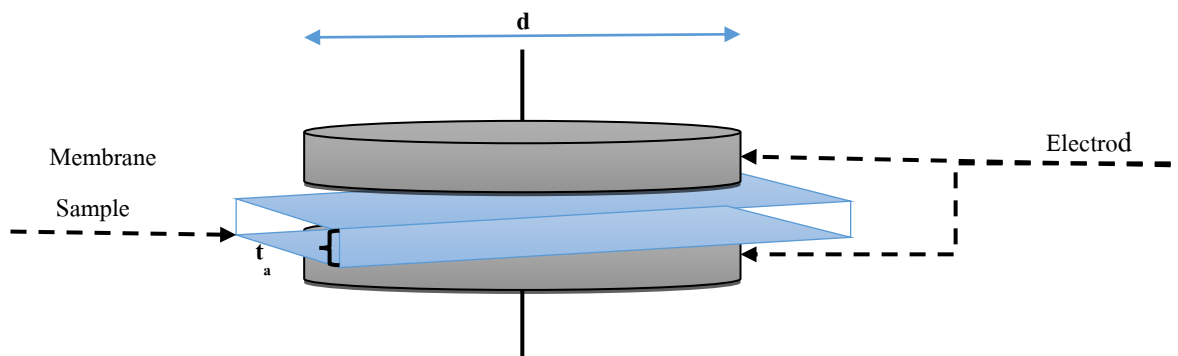
การวิเคราะห์ความขรุขระบนพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม จะทำโดย หัวอ่านซึ่งเป็นเข็มขนาดเล็กระดับนาโนเมตร เป็นตัววัดแรงดึงดูดหรือแรงผลักที่เกิดขึ้นระหว่างหัว เข็มกับพื้นผิวที่ต้องการวิเคราะห์ จากนั้นคอมพิวเตอร์จะแปลงสัญญาณเป็นภาพของพื้นผิวที่ต้องการวิเคราะห์ ดังนั้น AFM จึงสามารถให้สภาพพื้นผิวที่มีความขรุขระระดับนาโนเมตรของ พื้นผิวเมมเบรนที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจากการอบพลาสมาได้



รูปที่ 3.7 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM)

3.4.3. ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric Constant)

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกหรือ Dielectric Constant สามารถวัดได้โดยเครื่อง LRC Meter (Agilent 4258A) โดยใช้ความถี่จาก 75 kHz ถึง 30 MHz ซึ่งสามารถคำนวณค่าไดอิเล็กตริกได้จากสมการที่ 3.1



รูปที่ 3.8 วิธีการวัดค่า Dielectric Constant

$$\epsilon_r = \frac{t_a \times C_p}{A \times \epsilon_0} \text{----- (3.1)}$$

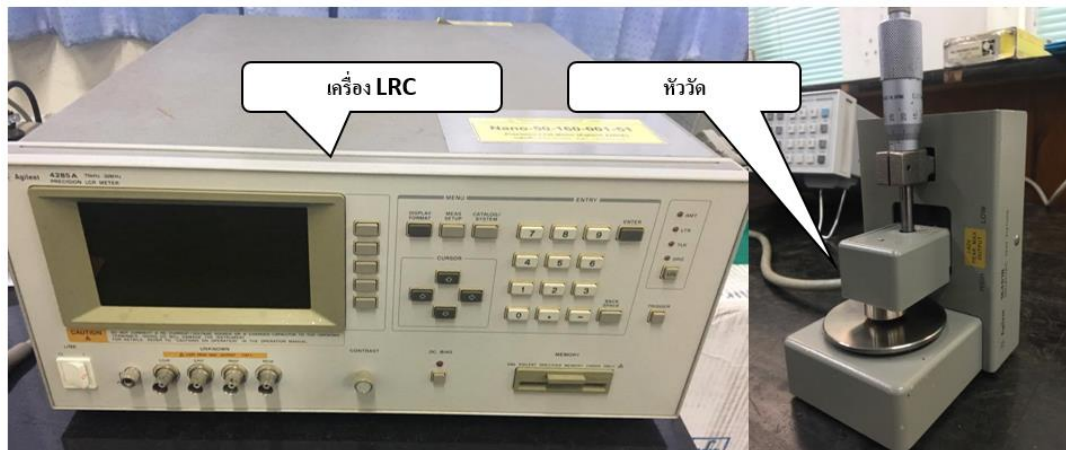
เมื่อ C_p คือ ค่าความจุไฟฟ้าสมมูลในวงจรรขนาน (F)

t_a คือ ความหนาเฉลี่ยของวัสดุทดสอบ (m)

A คือ พื้นที่ของอิเล็กโทรด (m^2)

ϵ_0 คือค่า Permittivity of free space เท่ากับ 8.854×10^{-2} (F/m)

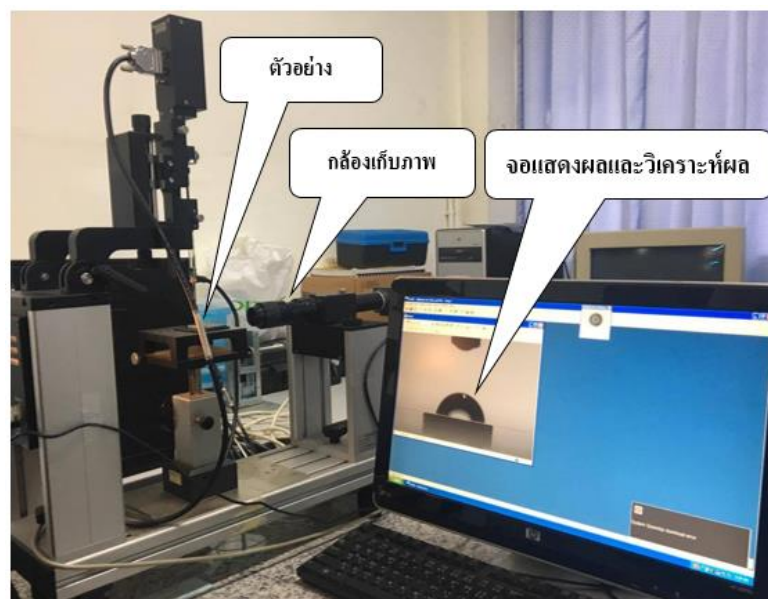
ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุทดสอบ (F/m)



รูปที่ 3.9 เครื่องวัดค่า Dielectric Constant

3.3.4 มุมสัมผัสน้ำ (Water Contact Angle)

มุมสัมผัสน้ำสามารถวัดได้จาก เครื่องวัดมุมสัมผัส (Dataphysics, OCA 15 EC, Germany) โดยใช้ปริมาณหยดน้ำ 2 ไมโครลิตรของน้ำ Deionized Water : DI หยดบนผิวเมมเบรนเพื่อทดสอบมุมสัมผัส โดยการวัดมุมสัมผัส 3 ครั้งในตำแหน่งที่แตกต่างบนผิวเมมเบรนและหาค่าเฉลี่ยของมุมสัมผัสของตัวอย่างนั้น



รูปที่ 3.10 เครื่องวัดมุมสัมผัส (Dataphysics, OCA 15 EC, Germany)

3.3.5 พลังงานพื้นผิว (Surface Energy)

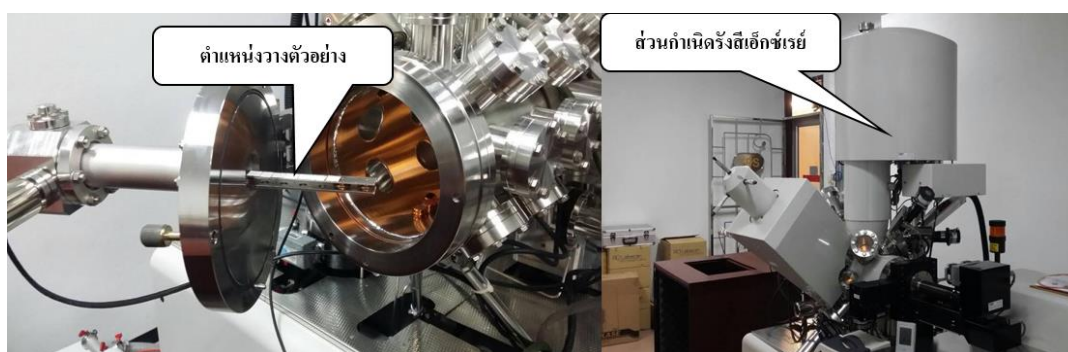
พลังงานพื้นผิวสามารถหาค่าได้จากการวัดค่ามุมสัมผัสของ น้ำ DI, Formamide และ Ethylean Glycol โดยเครื่องวัดมุมสัมผัส (Dataphysics, OCA 15 EC, Germany) มุมสัมผัสที่ได้จากการวัดจะนำไปวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมวิเคราะห์พลังงานพื้นผิว (Analysis Software SCA20) โดยการวัดค่าพลังงานพื้นผิวจะบ่งบอกถึงคุณสมบัติความชอบน้ำของวัสดุ พลังงานพื้นผิวประกอบด้วย 2 ส่วนประกอบคือ Polar Component และ Dispersive Component ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากเครื่องวัดมุมสัมผัสดังกล่าว

3.3.6 เคมีวิเคราะห์ โดย Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

FTIR (Bruker, EQUINOX55) สามารถใช้วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีบนพื้นผิวของเมมเบรน โดยสามารถวิเคราะห์ได้ในช่วงเลขคลื่น $400 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$ โดยงานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่หมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ เช่น หมู่ OH และ C=O เป็นต้น

3.3.7 เคมีวิเคราะห์ โดย X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

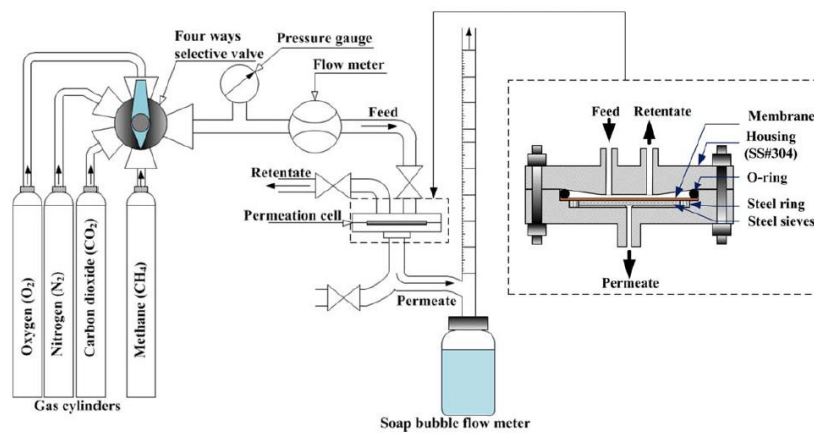
XPS สามารถใช้วิเคราะห์ปริมาณหมู่ฟังก์ชัน และปริมาณองค์ประกอบของธาตุของตัวอย่างเมมเบรนที่ต้องการวิเคราะห์ได้ ซึ่ง XPS มีความแตกต่างจากการวิเคราะห์ FTIR คือ XPS เป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี เป็นต้น โดยในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ได้อาศัยเครื่อง XPS จากศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่



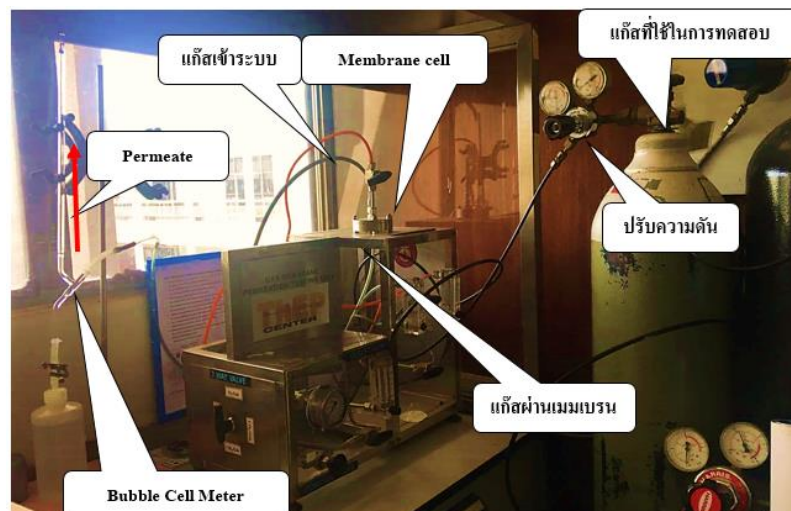
รูปที่ 3.11 เครื่อง XPS จาก ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

3.3.8 ทดสอบแยกแก๊ส (Gas Separation)

การทดสอบการซึมผ่านของแก๊ส ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง (25°C) ความดันแก๊สควบคุมที่ 5 bar แก๊สที่ใช้ในการทดสอบคือ CO₂ และ CH₄ สามารถคำนวณค่าการซึมผ่านและค่าการเลือกผ่านได้จากสมการที่ 2.1 และ 2.3 เครื่องทดสอบการแยกแก๊ส (Bubble flow meter) แสดงดังภาพที่ 3.12 และ 3.13 กระบวนการในการทดสอบแยกแก๊สเริ่มจากการเตรียมแผ่นเมมเบรน โดยตัดเป็นรูปวงกลมให้มีพื้นที่ 3.14 cm² จากนั้นปล่อยแก๊สเข้าไปในความดันที่ควบคุม สามารถวัดปริมาณของแก๊สที่ผ่านเมมเบรนได้จากการจับเวลาอัตราการไหลผ่านของแก๊สผ่าน จากอัตราการเคลื่อนที่ของฟองสบู่ (Soap bubble) และสามารถคำนวณการซึมผ่านและค่าการเลือกผ่านของแก๊สต่อไป



รูปที่ 3.12 เครื่องทดสอบการแยกแก๊ส (Chalad et al. 2015) [30]



รูปที่ 3.13 เครื่องแยกแก๊ส

บทที่ 4

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการทดลอง

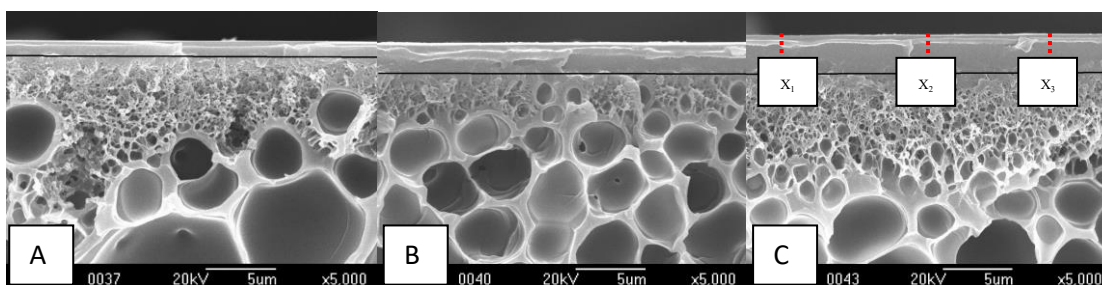
4.1 ความเข้มข้นของเอทานอลในสารละลายพอลิเมอร์

การเตรียมเมมเบรนเพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของเอทานอลในสารละลายพอลิเมอร์ได้เตรียมเมมเบรนโดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียก โดยควบคุมอุณหภูมิอ่างตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง (20°C) โดยใช้ น้ำ RO และใช้เวลาในการระเหยตัวทำละลายในอากาศ 90 วินาที

4.1.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงภาพผิวบนของเมมเบรน (Top Surface) ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า และแสดงภาพภาคตัดขวาง (Cross Section) ที่กำลังขยาย 500 และ 5,000 เท่า ของเมมเบรนที่เตรียมโดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียก โดยใช้ความเข้มข้นของเอทานอลในสารละลายพอลิเมอร์ที่เปอร์เซ็นต์ 14.9, 15.9 และ 16.9 % โดยมวล ภาพที่ได้จากแต่ละเงื่อนไขการเตรียมแสดงในภาคผนวกตารางที่ 1

จากภาพ SEM ภาพผิวบนของเมมเบรน ที่มีการเติม %EtOH ที่ 14.9% และ 15.9% ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า จะมีลักษณะผิวเมมเบรนที่เรียบมากกว่าที่ความเข้มข้นของเอทานอล 16.9% และ 16.9% นั้นพบรอยแตกแยกที่ชัดเจน และเมื่อพิจารณาภาพภาคตัดขวางของเมมเบรนที่ กำลังขยาย 5,000 เท่า พบว่าความหนาของชั้นเปลือกผ่านหรือ Dense Skin Layer ของเมมเบรนนั้นจะแปรผันตามความเข้มข้นของเอทานอล จากการวัดความหนาของชั้นเปลือกผ่าน โดยโปรแกรม ImageJ จากภาพ SEM โดยทำการวัดความหนาและหาค่าเฉลี่ยของชั้นเปลือกผ่านจาก 3 ตำแหน่งต่อ 1 ภาพตัวอย่าง แสดงดังรูปที่ 4.1 และตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5,000 ของเมมเบรนที่เติมเอทานอลที่ความเข้มข้น 14.9%(A), 15.9%(B), 16.9%(C)

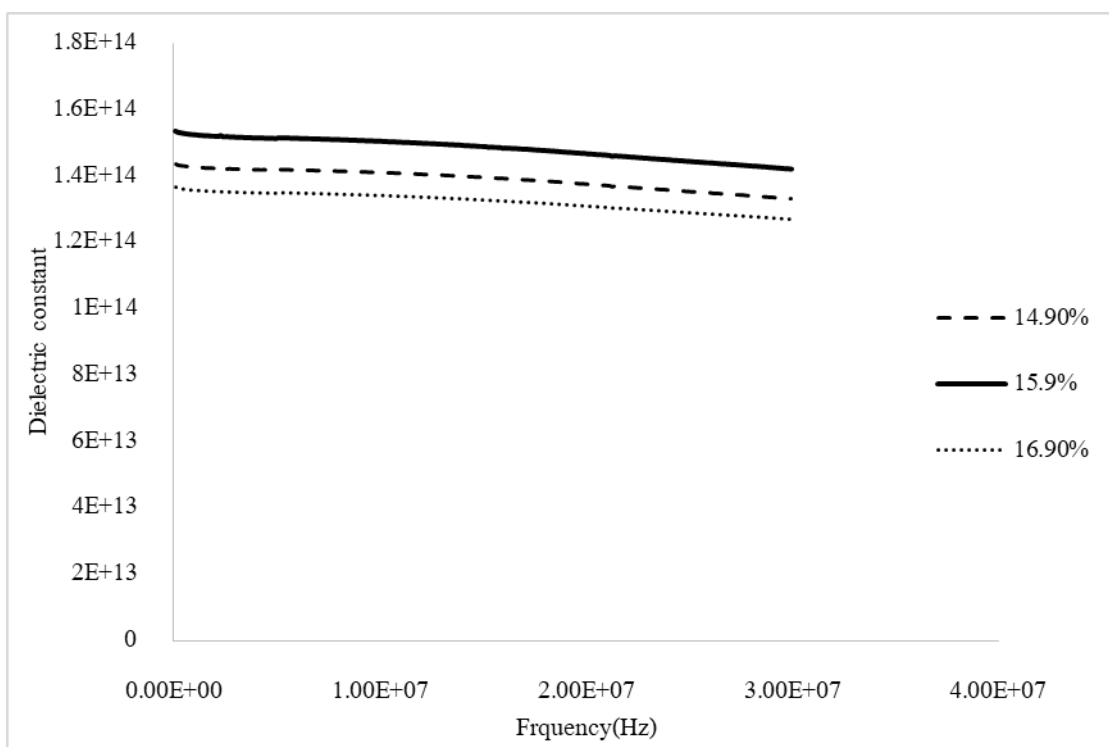
ตารางที่ 4.1 ความหนาของชั้นเลือกผ่านโดย โปรแกรม ImageJ ของเมมเบรนที่ความเข้มข้นเอทานอลต่างๆ

Sample	Thickness of Dense Skin Layer (μm)			
	Min	Max	Mean	SD
14.9%EtOH	1.04	1.12	1.07	0.03
15.9%EtOH	1.95	2.06	2.01	0.04
16.9%EtOH	2.67	2.81	2.72	0.05

จากตารางที่ 4.1 พบว่าเมื่อเติม EtOH ที่ปริมาณมากขึ้น จะทำให้ชั้นเลือกผ่านของเมมเบรนมีความหนาเพิ่มขึ้น คือ 1.07 ± 0.03 , 2.01 ± 0.04 และ 2.727 ± 0.05 ไมโครเมตร ที่ปริมาณ %EtOH 14.9, 15.9 และ 16.9 ตามลำดับ โดยเมื่อปริมาณ %EtOH เพิ่มมากขึ้น การระเหยตัวของเอทานอลระหว่างการเตรียมเมมเบรนจะเกิดได้มากขึ้น ส่งผลให้ความหนาของชั้นเลือกผ่านมีความหนาเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของเอทานอลเพิ่มขึ้น [24], [25]

4.1.2 ค่าไดอิเล็กตริก (Dielectric) ของเมมเบรน

ค่าไดอิเล็กตริกของเมมเบรนสามารถบอกถึงลักษณะความพรุนภายในเมมเบรนได้ โดยหากมีรูพรุนมีขนาดใหญ่ หรือมีรูพรุนจำนวนมาก จะให้ค่าไดอิเล็กตริกที่น้อยกว่าเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดเล็กและปริมาณน้อย ซึ่งเมมเบรนดังกล่าวต้องเป็นเมมเบรนแบบสมมาตร [53] จากการศึกษาในงานวิจัยนี้ได้วัดค่าไดอิเล็กตริกของเมมเบรนภายใต้เงื่อนไขของความเข้มข้นของเอทานอลที่แตกต่างกัน โดยค่าไดอิเล็กตริกนั้นจะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อค่าความถี่ในการทดสอบเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นธรรมชาติของค่าไดอิเล็กตริกไม่ได้เกิดจากความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของเอทานอล ผลการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของเอทานอลเพิ่มขึ้นค่าไดอิเล็กตริกลดลง แต่เนื่องจากเมมเบรนในงานวิจัยนี้คือเมมเบรนชนิดอสมมาตร ความหนาของชั้นเลือกผ่านมีผลต่อความแตกต่างของค่าไดอิเล็กตริก โดยแสดงผลดังรูปที่ 1 ในภาคผนวก โดยเมื่อเปรียบเทียบกับค่าความหนาของชั้นเลือกผ่านในตารางที่ 4.1 พบว่าค่าความหนาของชั้นเลือกผ่านของเมมเบรนที่แต่ละเงื่อนไขส่งผลต่อค่าไดอิเล็กตริก โดยเมื่อความหนาของชั้นเลือกผ่านเพิ่มขึ้นค่าไดอิเล็กตริกลดลง ดังนั้นการวัดค่าไดอิเล็กตริกของเมมเบรนชนิดอสมมาตร สอดคล้องกับภาพ SEM ซึ่งสามารถบ่งบอกถึงความแตกต่างภายในเมมเบรนได้



รูปที่ 4.2 ค่าไดอิเล็กตริกของเมมเบรนที่มีค่าความเข้มข้นของเอทานอลที่แตกต่างกัน

4.1.3 ผลการทดสอบการแยกแก๊ส

จากการทดสอบการแยกแก๊สของเมมเบรนที่เตรียมจากค่า %EtOH ที่แตกต่างกัน พบว่าทำให้เกิดความแตกต่างของผลการแยกแก๊ส ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลของความเข้มข้นของเอทานอลที่มีผลต่อการแยกแก๊ส CO₂/CH₄

%EtOH	Permeability (GPU)		Selectivity (CO ₂ /CH ₄)
	CO ₂	CH ₄	
14.9	140.02	98.42	1.42
15.4	99.18	5.43	18.25
15.9	82.02	3.92	20.90
16.4	85.79	44.72	1.92
16.9	1662.25	1507.37	1.10

เมื่อความเข้มข้นของเอทานอลเพิ่มขึ้นทำให้ค่าการเลือกผ่านเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นของเอทานอลที่ 15.9% ให้ค่าการเลือกผ่านสูงสุดที่ 20.90 เนื่องจากชั้นเลือกผ่านมีความหนาเพิ่มขึ้นตามปริมาณเอทานอลที่เพิ่มขึ้นแสดงดังตารางที่ 1 แสดงในภาคผนวก อย่างไรก็ตามเมื่อความเข้มข้นของเอทานอลสูงกว่า 15.9% ค่าการเลือกผ่านกลับมีค่าลดลง เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลที่สูงเกินไป เกิดการอึดตัวของสารละลาย ทำให้สารละลายจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนก่อให้เกิดความไม่สม่ำเสมอของแผ่นเมมเบรน และทำให้ชั้นเลือกผ่านที่เกิดขึ้นมีความไม่สม่ำเสมอส่งผลต่อการแยกแก๊ส ทำให้ค่าการเลือกผ่านแก๊สมีค่าลดลง นอกจากนี้การเพิ่มค่าการเลือกผ่านส่งผลให้ ค่าการซึมผ่านมีค่าลดลง

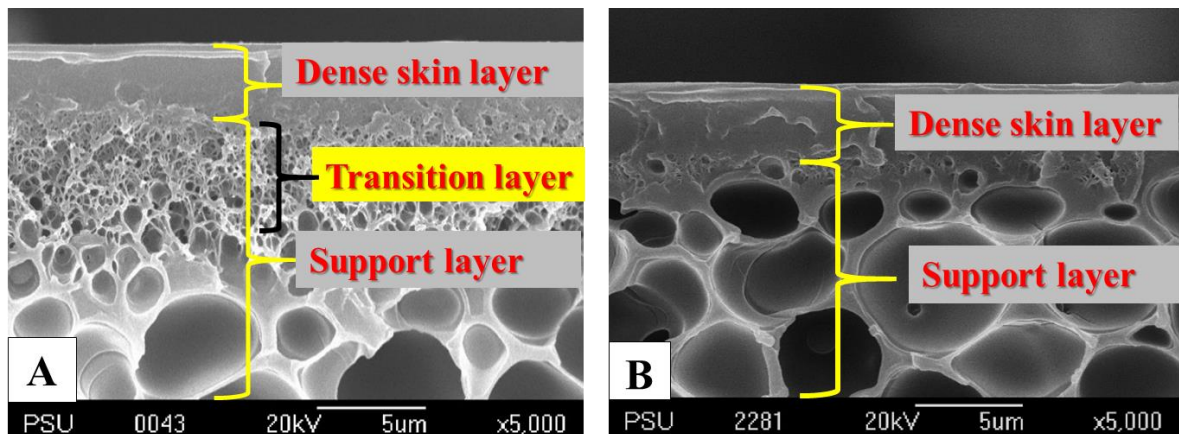
4.2 อุณหภูมิของอ่างตกตะกอน (Coagulation Bath Temperature : CBT)

การศึกษาผลของอุณหภูมิของอ่างตกตะกอนได้เตรียมเมมเบรนโดยใช้ความเข้มข้นของเอทานอลที่ 16.9% ได้เตรียมเมมเบรนโดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียกโดยใช้เวลาในการระเหยตัวทำละลายในอากาศเป็นเวลา 90 วินาที ซึ่งการควบคุมอุณหภูมิของน้ำ RO ในอ่างตกตะกอนได้เปลี่ยนแปลงตามการศึกษาคือ $1-2^{\circ}\text{C}$, $5\pm 2^{\circ}\text{C}$, $10\pm 2^{\circ}\text{C}$, $15\pm 2^{\circ}\text{C}$ และ $20\pm 2^{\circ}\text{C}$

4.2.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อุณหภูมิของอ่างตกตะกอนในการเตรียมเมมเบรนส่งผลต่อสัณฐานวิทยาของเมมเบรน เพราะอุณหภูมิส่งผลต่อการจับตัวของพอลิเมอร์ เมื่ออุณหภูมิต่ำการจับตัวกันของพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วกว่าที่อุณหภูมิสูง [22], [23] ดังนั้นจึงพบว่าที่อุณหภูมิต่ำการแยกชั้นเลือกผ่านของเมมเบรนแบบอสมาตรเกิดขึ้นได้ชัดเจนกว่าการเตรียมที่อุณหภูมิสูงขึ้น ภาคผนวกตารางที่ 2 แสดงภาพ SEM ของเมมเบรนอสมาตร ที่เตรียมโดยใช้อ่างตกตะกอนที่มีอุณหภูมิที่แตกต่างกัน

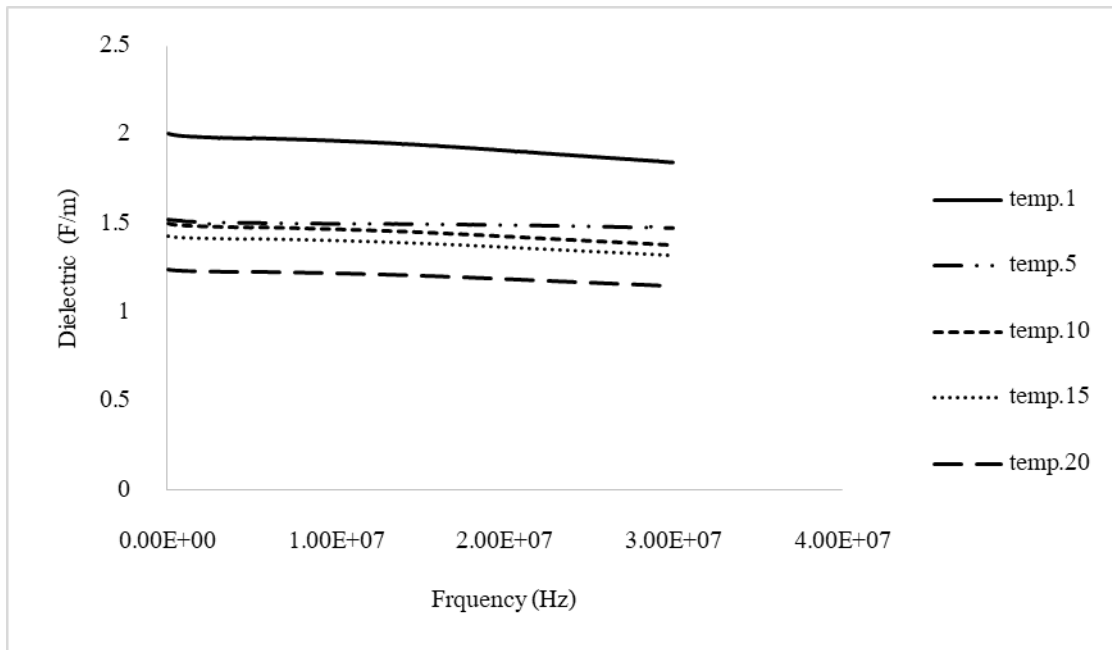
เมื่อเปรียบเทียบเมมเบรนที่เตรียมตามเงื่อนไขของอุณหภูมิจากอ่างตกตะกอนที่ 20°C รูป 4.3(A) และ 10°C รูป 4.3(B) จะสามารถเห็นความแตกต่างที่ชัดเจน โดยเมมเบรนที่เตรียมในอ่างตกตะกอนที่อุณหภูมิ 10°C จะเกิดการแยกชั้นโดยชัดเจน ส่วนของเมมเบรนที่เตรียมในอ่างตกตะกอนที่อุณหภูมิ 20°C จะเกิดขึ้นกลางชั้นระหว่างชั้นเลือกผ่านและชั้นรองรับชั้น ซึ่งชั้น กลางจะเป็นชั้นที่มีรูพรุนขนาดเล็ก สำหรับเมมเบรนในแยกสารแขวนลอย การเกิดรูพรุนขนาดเล็กที่ไม่ได้มีไว้สำหรับการคัดเลือกหรือแยกสาร จะก่อให้เกิดผลทางด้านลบ เนื่องจากจะสามารถก่อให้เกิดการอุดตันได้ง่ายกว่ารูพรุนขนาดใหญ่ของชั้นรองรับของเมมเบรน



รูปที่ 4.3 ภาคตัดขวางของเมมเบรนที่ผลิตโดยอาศัยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียก (A) คือเมมเบรนที่เตรียมโดยควบคุมอุณหภูมิของอ่างตกตะกอนที่ 20°C และ (B) คือที่ 10°C

4.2.2 ค่าไดอิเล็กตริก (Dielectric) ของเมมเบรน

ค่าไดอิเล็กตริกของเมมเบรนที่เตรียมโดยใช้อุณหภูมิที่แตกต่างกันพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าไดอิเล็กตริกมีค่าลดลง โดยค่าไดอิเล็กตริกสามารถบ่งบอกถึงคุณลักษณะความเป็นรูพรุนภายในเมมเบรน หากมีรูพรุนปริมาณมากจะทำให้ค่าไดอิเล็กตริกที่ต่ำกว่าเมมเบรนที่มีปริมาณรูพรุนน้อยกว่า[53] ในกรณีนี้เมมเบรน ถูกเตรียมขึ้น โดยเงื่อนไขการควบคุมความเข้มข้นของ เอทานอลที่ 16.9% และใช้เวลาในการระเหยของตัวทำละลายในอากาศ 90 วินาทีเท่ากัน ความแตกต่างของโครงสร้างการแยกชั้นของเมมเบรนโดยแตกต่างกันตามอุณหภูมิของอ่างตกตะกอนที่เปลี่ยนไปตามกรณีศึกษาคือ 1-2°C, 5±2°C, 10±2°C, 15±2°C และ 20±2°C ซึ่งลักษณะของโครงสร้างเมมเบรนจากการถ่ายภาพด้วยเครื่อง SEM พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การเกิดชั้นกลางมีมากขึ้น ปริมาตรรูพรุนจึงเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับค่าไดอิเล็กตริกที่ลดลง ในรูปที่ 4.3 และค่าไดอิเล็กตริกนั้นจะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อค่าความถี่ในการทดสอบเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นธรรมชาติของค่าไดอิเล็กตริกไม่ได้เกิดจากความสัมพันธ์กับอุณหภูมิอ่างตกตะกอน



รูปที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิของอ่างตกตะกอนที่ส่งผลต่อค่าไดอิเล็กตริกของเมมเบรนโดยการเตรียมภายใต้อุณหภูมิอ่างตกตะกอนที่เปลี่ยนไปตามกรณีศึกษาคือ 1-2°C, 5±2°C, 10±2°C, 15±2°C และ 20±2°C

4.2.3 ผลการทดสอบแยกแก๊ส

การเตรียมเมมเบรนสำหรับทดสอบการแยกแก๊สในกรณีศึกษา นี้ จะเตรียมเมมเบรนโดยควบคุมความเข้มข้นของเอทานอลในสารละลายพอลิซัลโฟนที่ 14.9% และเวลาในการระเหยในอากาศเท่ากับ 90 วินาทีเพื่อให้ง่ายต่อการทดสอบแยกแก๊ส โดยแตกต่างกันตามอุณหภูมิอ่างตกตะกอนที่เปลี่ยนคือ 1-2°C, 5±2°C, 10±2°C, 15±2°C และ 20±2°C การแยกแก๊สได้แสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าเมื่ออุณหภูมิกวคุมของอ่างตกตะกอนเปลี่ยนแปลงไป ส่งผลต่อการแยกแก๊สเล็กน้อย โดยเมื่ออุณหภูมิกวคุมของอ่างตกตะกอนลดลง ผลการแยกแก๊สจะให้ค่าการเลือกผ่านแก๊สเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยที่อุณหภูมิ 10°C จะให้ค่าการเลือกผ่านแก๊สที่ดีที่สุด และสอดคล้องกับผลจาก SEM ในตารางที่ 2 ในภาคผนวก ที่แสดงโครงสร้างการแยกชั้นของชั้นเลือกผ่านและ ชั้นรองรับที่ชัดเจน ทำให้มีคุณสมบัติในการแยกแก๊สได้ดีกว่าเมมเบรนที่ผลิตได้โดยควบคุมอุณหภูมิของอ่างตกตะกอนที่อุณหภูมิสูงกว่า สำหรับกรณีของการเตรียมที่ 1-2°C การแยกชั้นระหว่างชั้นเลือกผ่านและชั้นรองรับเกิดขึ้นได้ดี แต่มีอุปสรรคในขั้นตอนการเตรียมอ่างตกตะกอนให้มีอุณหภูมิ 1-2°C ก็คือจะเกิดเกร็ดน้ำแข็งขึ้นในอ่างตกตะกอน เกร็ดน้ำแข็งที่เกิดขึ้นมานั้นจะส่งผลต่อแผ่นเมมเบรน

โดยสามารถไปชี้คั่ววนแผ่นเมมเบรน ส่งผลให้เกิดร่องรอยบนแผ่นเมมเบรนทำให้เมมเบรนเกิดรอยร้าวขึ้นได้ในหลายๆจุด ดังนั้นการเตรียมเมมเบรนที่ อุณหภูมิ 1-2°C จึงไม่สามารถใช้ในการแยกแก๊สได้ และที่ อุณหภูมิ 5°C ให้ผล SEM ค่าไดอิเล็กตริก และผลการแยกแก๊สที่ใกล้เคียงกับการเตรียมเมมเบรนที่ อุณหภูมิ 10°C แต่เนื่องด้วยการเตรียมอย่างตกตะกอนที่อุณหภูมิ 10°C สามารถเตรียมได้รวดเร็วกว่าอีกทั้งใช้ต้นทุนในการเตรียมที่ต่ำกว่า ดังนั้นจึงถือว่าเมมเบรนที่เตรียมที่อุณหภูมิ 10°C เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการศึกษา ผลของการควบคุมอุณหภูมิของอ่างตกตะกอนในการผลิตแผ่นเมมเบรน

ตารางที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิอ่างตกตะกอนที่มีผลต่อการแยกแก๊สของเมมเบรน

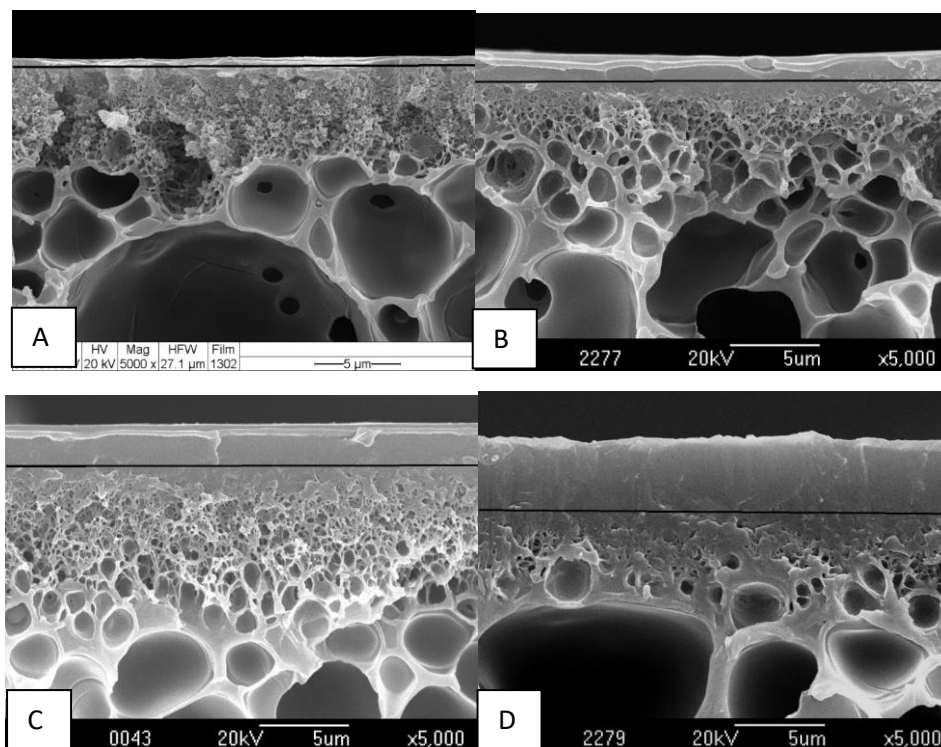
Coagulation Bath Temperature, °C	P/L(GPU)		Selectivity (CO ₂ /CH ₄)
	CO ₂	CH ₄	
5	119.37	83.46	1.43
10	119.22	82.93	1.44
15	137.30	96.68	1.42
20	140.02	99.50	1.41

4.3 ผลของเวลาในการระเหยของตัวทำละลายในอากาศ (Evaporation time : ET)

4.3.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การเตรียมเมมเบรนสำหรับศึกษาผลของเวลาในการระเหย เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาภายใน โดย SEM ได้เตรียมที่ความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับ 16.9% อุณหภูมิของอ่างตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง (20°C) จากตารางที่ 4.4 พบว่าเมื่อเวลาในการระเหยเพิ่มขึ้นความหนาของชั้นเลือกผ่านได้เพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากเวลาในการพักเมมเบรนหลังจากขึ้นรูปบนแผ่นกระจก ทำให้เอทานอลและตัวทำละลายที่ผสมอยู่ในการละลายนั้นระเหยขึ้น และการระเหยนั้นจะเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณพื้นผิวบนของเมมเบรนเท่านั้น ดังนั้นยิ่งเวลาเพิ่มขึ้นปริมาณเอทานอลและตัวทำละลายที่ระเหยตัวจะมีปริมาณมากขึ้น ทำให้เกิดชั้นเลือกผ่านเพิ่มหนาขึ้นตามเวลาที่เพิ่มขึ้น [24] โดยที่เวลา 30, 60, 90 และ 120 วินาที มีความหนาเฉลี่ยของชั้นเลือกผ่านเป็น 0.46 ± 0.06 , 1.43 ± 0.08 , 2.25 ± 0.05 และ 4.08

± 0.13 ไมโครเมตร ตามลำดับ ซึ่งการวัดความหนาดังกล่าวใช้โปรแกรม ImageJ และใช้เทคนิคการวัดเหมือนกับตารางที่ 4.1



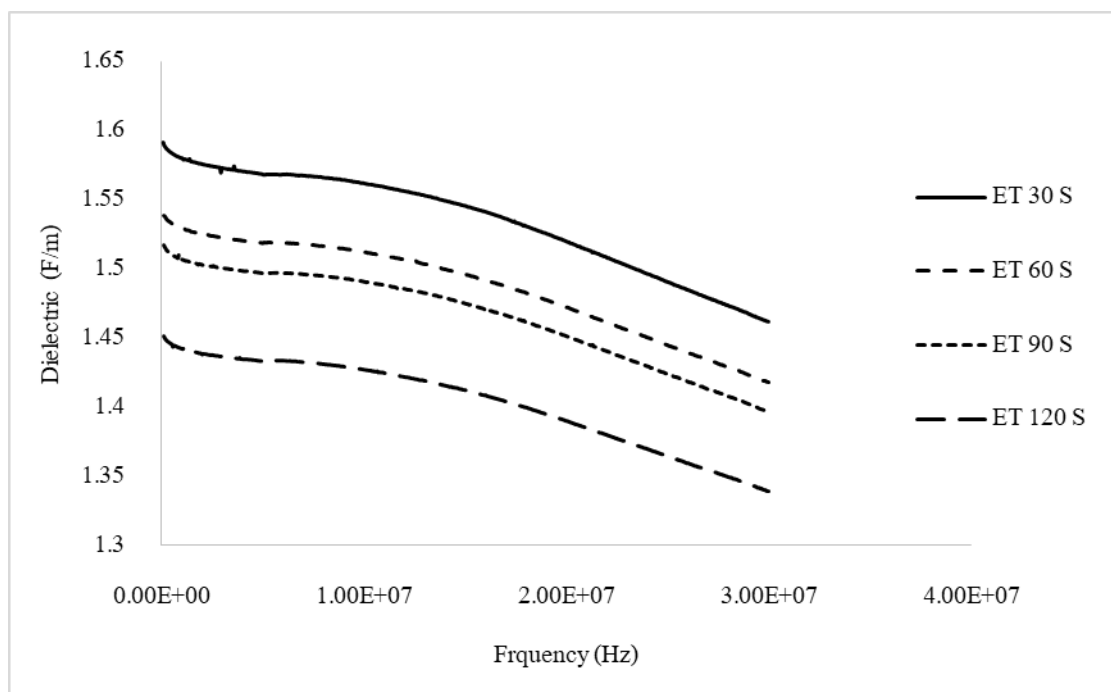
รูปที่ 4.5 ภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5,000 ของเมมเบรนที่ใช้เวลาในการระเหยในอากาศ 30s(A), 60s(B), 90s(C) และ 120s(D)

ตารางที่ 4.4 ความหนาของชั้นเปลือกผ่านจากภาคตัดขวางเมมเบรนที่เตรียมโดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียกโดยศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงเวลาในการระเหย

Sample	Thickness of Dense Skin Layer (μm)			
	Min	Max	Mean	SD
30s	0.38	0.56	0.46	0.06
60s	1.29	1.54	1.43	0.08
90s	2.67	2.81	2.72	0.05
120s	3.91	4.24	4.08	0.13

4.3.2 ค่าไดอิเล็กตริก (Dielectric) ของเมมเบรน

จากการศึกษาในกรณีนี้ ได้วัดค่าไดอิเล็กตริกของเมมเบรนภายใต้เงื่อนไขของการเปลี่ยนแปลงของเวลาในการระเหย (Evaporation time : ET) ที่แตกต่างกัน โดยใช้ความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับ 16.9% และอุณหภูมิของอ่างตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง (20°C) พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ค่าไดอิเล็กตริกจะลดลงเนื่องจากเมมเบรนในงานวิจัยนี้คือเมมเบรนชนิดอสสมมาตร ความหนาของชั้นเลือกผ่านจึงส่งต่อความแตกต่างของค่าไดอิเล็กตริก โดยแสดงผลในรูปที่ 4.5 พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นค่าไดอิเล็กตริกมีค่าลดลง โดยเมื่อเปรียบเทียบกับ ตารางที่ 4.4 พบว่าค่าความหนาของชั้นเลือกผ่านของเมมเบรนที่แต่ละเงื่อนไขส่งผลต่อค่าไดอิเล็กตริก โดยเมื่อความหนาของชั้นเลือกผ่านเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าไดอิเล็กตริกลดลง ค่าไดอิเล็กตริกนั้นจะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อค่าความถี่ในการทดสอบเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นธรรมชาติของค่าไดอิเล็กตริกไม่ได้เกิดจากความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของเวลาในการระเหยตัวทำละลายในอากาศ



รูปที่ 4.6 ค่าไดอิเล็กตริกของเมมเบรนภายใต้เงื่อนไขของการเปลี่ยนแปลงของเวลาในการระเหย

4.3.3 ผลการทดสอบแยกแก๊ส

ประสิทธิภาพของการแยกแก๊สในการเปลี่ยนแปลงของเวลาในการระเหยที่แตกต่างกัน โดยใช้ความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับ 14.9% และอุณหภูมิของอ่างตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง (20°C) เพื่อช่วยต่อการทดสอบแยกแก๊ส พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ค่าการเลือกผ่านเพิ่มขึ้น และมีค่าสูงสุดที่ 120 วินาที ซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.45 เนื่องจากชั้นเลือกผ่านที่มีลักษณะแน่นมีความหนาเพิ่มขึ้นตามเวลาที่เพิ่มขึ้น จึงส่งผลต่อประสิทธิภาพการแยกแก๊ส ทำให้ค่าการเลือกผ่านมีค่าเพิ่มขึ้นด้วยแสดงดังตารางที่ 4.5 อย่างไรก็ตามในทางตรงข้ามเมื่อค่าการเลือกผ่านสูงขึ้นย่อมส่งผลให้ค่าการซึมผ่านลดลง

ตารางที่ 4.5 แสดงผลการแยกแก๊สของเมมเบรนเมื่อเวลาในการระเหยในอากาศของตัวทำละลายแตกต่างกัน

ET	Permeability (GPU)		Selectivity (CO ₂ /CH ₄)
	CO ₂	CH ₄	
30	421.56	349.37	1.21
60	195.16	153.78	1.27
90	140.02	98.42	1.42
120	33.29	9.64	3.45

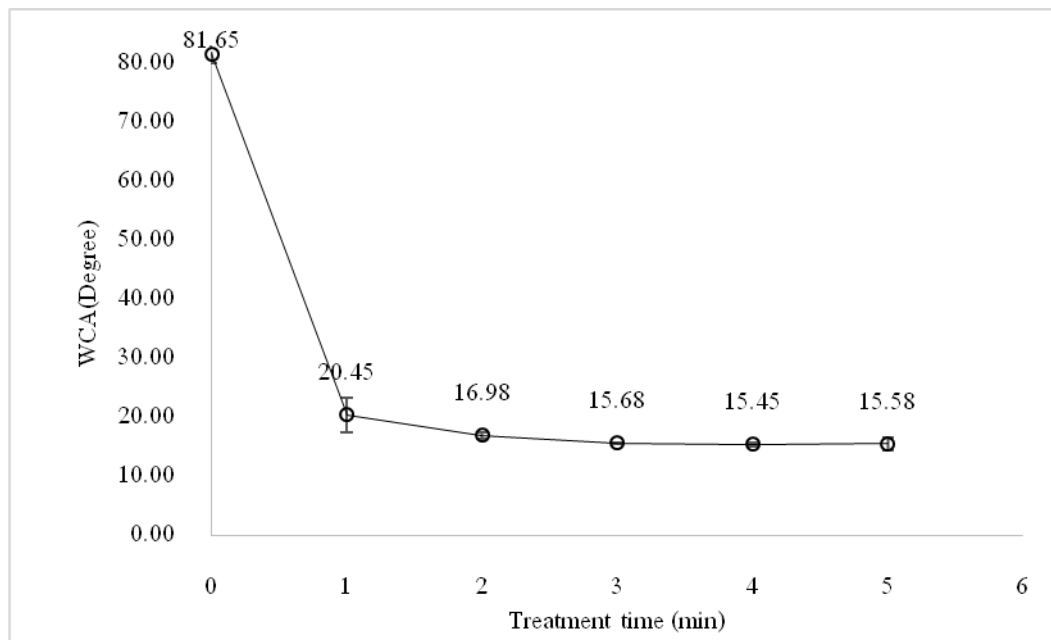
ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าเมมเบรนที่ให้มีความสมบัติในการเลือกผ่านแก๊ส CO₂/CH₄ ที่ดีที่สุดจากการศึกษาในข้างต้นคือ เมมเบรนที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของเอทานอลที่ 15.9% อุณหภูมิของอ่างตกตะกอนที่ 10 ± 2°C และ เวลาในการระเหยของตัวทำละลายในอากาศที่ 120 วินาที

4.4 ผลของการอาบรังสีพลาสมาบนพื้นผิวเมมเบรน

เนื่องมาจากการปรับปรุงเมมเบรน โดยการเติมเอทานอลในสารละลายพอลิ-ซัลโฟน การศึกษาอุณหภูมิของอ่างตกตะกอน และการศึกษาผลของเวลาในการระเหยตัวของตัวทำละลายในอากาศ สามารถเพิ่ม ค่าการเลือกผ่านของการแยกแก๊ส CO_2/CH_4 ได้ แต่ในทางตรงข้ามเมื่อค่าการเลือกผ่านเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าการซึมผ่านลดลงด้วย การปรับปรุงเมมเบรนโดยการอาบพลาสมาจึงเป็นกระบวนการที่มีความสำคัญ เนื่องจากการอาบพลาสมาจะมีผลโดยตรงต่อผิวของเมมเบรนโดยไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างภายในเมมเบรน และการอาบพลาสมาสามารถเพิ่มค่าการซึมผ่านของเมมเบรนได้ โดยพลาสมาสามารถสลายพันธะเก่าและก่อพันธะใหม่บนผิวเมมเบรนได้ โดยงานวิจัยนี้มีจุดประสงค์ให้ผิวเมมเบรนก่อพันธะใหม่ที่มีคุณสมบัติชอบน้ำ เนื่องจากคุณสมบัติชอบน้ำบนผิวเมมเบรนสามารถเหนี่ยวนำให้แก๊ส CO_2 เคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้ดีกว่า CH_4 เพราะคุณสมบัติเฉพาะตัวของแก๊ส CO_2 มีค่า Polarizability และ Quadrupole Moment ที่สูงกว่าของแก๊ส CH_4 [8], [29], [30] หากบนผิวเมมเบรนประกอบด้วยพันธะที่มีคุณสมบัติชอบน้ำ ค่าการซึมผ่านของแก๊สจะสูงขึ้น ซึ่งพันธะใหม่ที่ก่อขึ้นนั้นจะเป็นพันธะที่มีคุณสมบัติแบบโคvalent ขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สที่ก่อให้เกิดพลาสมา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการปรับปรุงผิวเมมเบรน โดยเลือกศึกษาชนิดของแก๊สที่ก่อให้เกิดพลาสมาคือ อาร์กอน(Ar), ออกซิเจน(O_2), แก๊สผสมของอาร์กอนและออกซิเจน ($\text{Ar}\&\text{O}_2$) ในอัตราส่วน 20:80 และการอาบพลาสมาเป็นลำดับของแก๊สอาร์กอนและออกซิเจน โดยอาบอาร์กอนก่อนตามด้วยออกซิเจน (Ar_O_2) และอาบออกซิเจนก่อนตามด้วยออกซิเจน(O_2_Ar) ซึ่งการอาบพลาสมาดังกล่าวใช้เมมเบรนที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับ 15.9% อุณหภูมิของอ่างตกตะกอนที่ $10 \pm 2^\circ\text{C}$ และเวลาในการระเหยของตัวทำละลายในอากาศที่ 120 วินาที โดยมีการอาบพลาสมาโดยทำความดันก่อนนำแก๊สเข้า (Base Pressure) ที่ 1.0×10^{-1} mbar และเปิดแก๊ส (Initial Gas Pressure) ที่ 2.0×10^{-1} mbar จึงเริ่มนำเมมเบรนตัวอย่างไปอาบรังสีพลาสมา โดยควบคุมระยะห่างของหัวอิเล็กโทรดที่ 3 เซนติเมตร

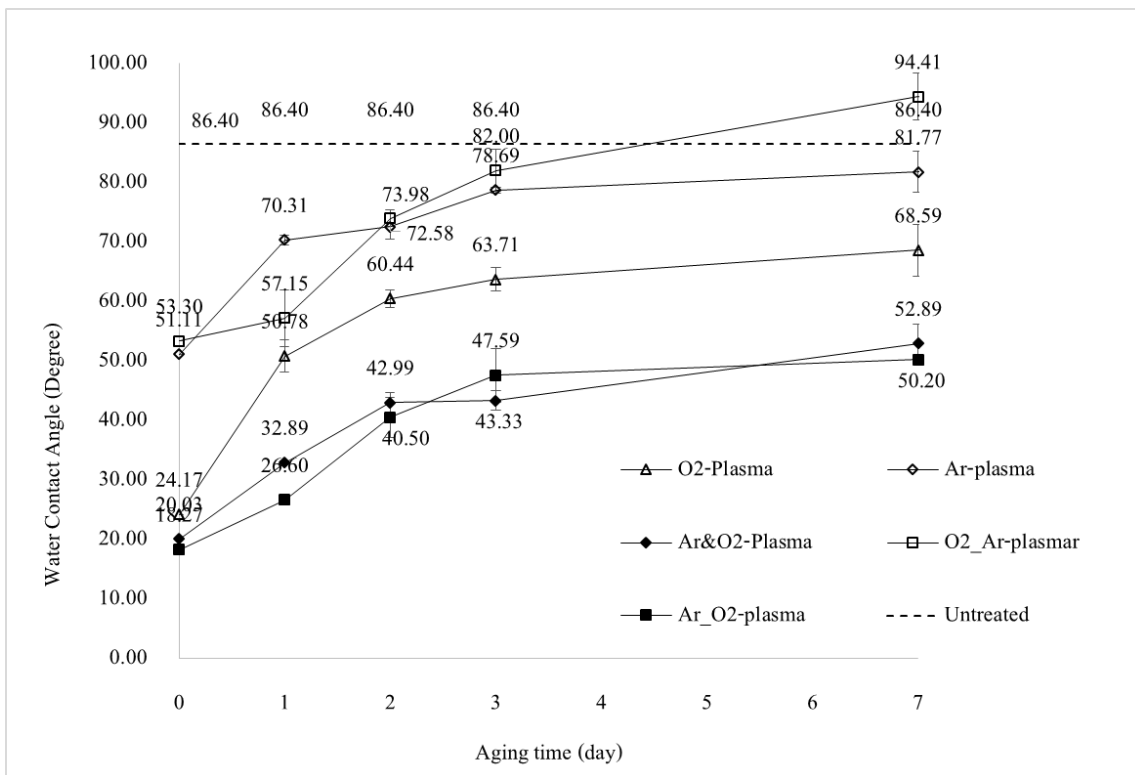
4.4.1 ความชอบน้ำของเมมเบรนที่ผ่านการอบพลาสมา ทดสอบโดยใช้เครื่องวัดมุมสัมผัสน้ำ (Water contact angle)

ระยะเวลาในการอบพลาสมาของเมมเบรนมีผลต่อความชอบน้ำบนผิวเมมเบรนแสดงดังรูปที่ 4.7 ซึ่งเป็นผลมาจากจากการอบพลาสมาในเวลาที่แตกต่างกัน กระบวนการอบพลาสมาได้ทำความดันก่อนนำแก๊สเข้า (Base pressure) ที่ 5×10^{-2} mbar และเปิดแก๊ส (Initial gas pressure) จนกระทั่งได้ความดันแก๊สที่ 2.5×10^{-1} mbar จึงเริ่มจ่ายความต่างศักย์สูงเพื่อให้ระบบเริ่มกำเนิดรังสีพลาสมา โดยควบคุมระยะห่างของขั้วอิเล็กโทรดที่ 3 เซนติเมตร และใช้แก๊สอาร์กอนในการทดสอบ (หมายเหตุ ความดันดังกล่าวใช้เฉพาะการทดสอบเวลาในการอบพลาสมารูปที่ 4.7 เพียงอย่างเดียว เนื่องจากได้มีการทดสอบก่อนเปลี่ยนแปลงเครื่องปั๊มความดันต่ำ การทดสอบอื่นๆ ใช้ความดันตามที่ระบุไว้ในข้อที่ 4.4) พบว่าเมื่อเวลาในการอบพลาสมาเพิ่มขึ้นทำให้ความชอบน้ำของเมมเบรนเพิ่มขึ้น และเริ่มคงที่เมื่อเวลาผ่านไปนาน 3 นาที โดยเมื่ออบพลาสมาที่ 4 และ 5 นาที จะให้ค่าความชอบน้ำที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นในการอบพลาสมาของเมมเบรนในงานวิจัยนี้จึงใช้เวลาในการอบพลาสมาที่ 4 นาที

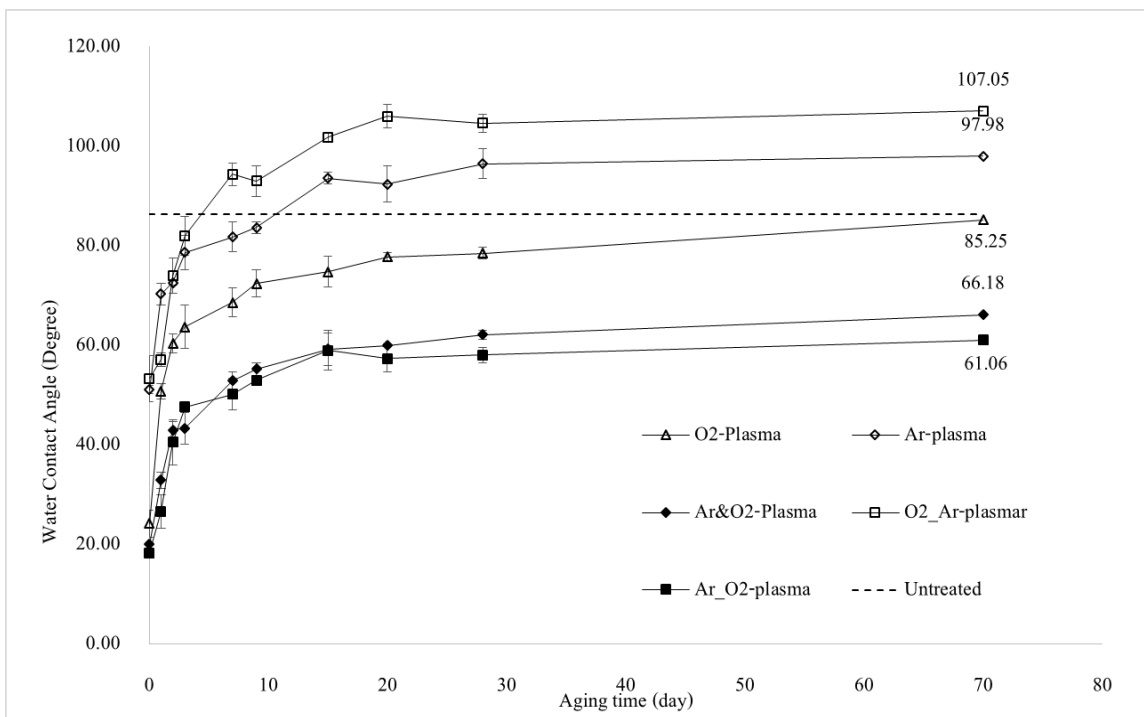


รูปที่ 4.7 แสดงมุมสัมผัสน้ำของเมมเบรนหลังอบรังสีพลาสมา

ผลจากการอบพลาสติกของแก๊สชนิดต่างๆ ส่งผลต่อความชอบน้ำของผิวเมมเบรนที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 4.8 หลังจากอบพลาสติกพบว่า มุมสัมผัสน้ำ (WCA) ลดลงจากก่อนอบพลาสติก ที่ก่อกำเนิดโดยแก๊สอาร์กอน(Ar), ออกซิเจน(O₂), ลำดับของออกซิเจนและอาร์กอน (O₂_Ar), ลำดับของอาร์กอนและออกซิเจน(Ar_O₂) แก๊สผสมของอาร์กอนและออกซิเจน(Ar&O₂) มีค่า WCA 51.11, 24.17, 53.30, 18.27 และ 20.03 องศา ตามลำดับ ซึ่งการอบพลาสติกเป็นลำดับ Ar_O₂ และ แก๊สผสม Ar&O₂ ให้มุมสัมผัสที่ต่ำที่สุดและมีค่าใกล้เคียงกันคือ 18.27 และ 20.03 องศา แต่เมื่อเวลาผ่านไป WCA กลับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงของ 7 วันแรกหลังการอบพลาสติก ดังแสดงในรูปที่ 4.8 โดยการอบพลาสติกจากแก๊ส O₂ จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่สุดซึ่งการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของ WCA หลังอบพลาสติกนั้นเกิดขึ้นจากการสูญเสีย อนุโมลอิสระ หรือประจุที่อยู่บนพื้นผิวเมมเบรน แต่ไม่ได้เกิดพันธะกับพื้นผิวเมมเบรน หรือเกิดพันธะไอออนิกกับพื้นผิวเมมเบรน จึงสามารถสูญสลายไปได้อย่างรวดเร็ว [36], [40] จากรูปที่ 4.9 แสดงผลของการอบพลาสติกบนผิวเมมเบรนเมื่อผ่านไปนานระยะเวลา 70 วัน พบว่าคุณสมบัติชอบน้ำค่อยๆ ลดลง หรือ WCA ค่อยๆ เพิ่มขึ้น โดยหลายงานวิจัยคุณสมบัติชอบน้ำจะหมดไปในช่วงระยะเวลาประมาณ 30 วัน [38] โดยในการทดลองนี้พบว่า เกิดการพ่นคืนของคุณสมบัติไม่ชอบน้ำบนผิวเมมเบรน แต่การอบพลาสติกบนผิวเมมเบรนแบบเป็นลำดับ Ar_O₂ และ การอบด้วยแก๊สผสม Ar&O₂ นั้นมีการพ่นคืนของคุณสมบัติไม่ชอบน้ำน้อยที่สุด และเมื่อเวลาผ่านไป 70 วัน คุณสมบัตินี้ก็ยังคงอยู่และ WCA นั้นน้อยกว่า เมมเบรนที่ไม่ได้ผ่านการอบพลาสติกประมาณ 20 องศา ซึ่งการอบพลาสติกบนผิวเมมเบรนแบบเป็นลำดับ Ar_O₂ นั้นยังคงสภาพความชอบน้ำบนผิวเมมเบรนได้ดีที่สุด



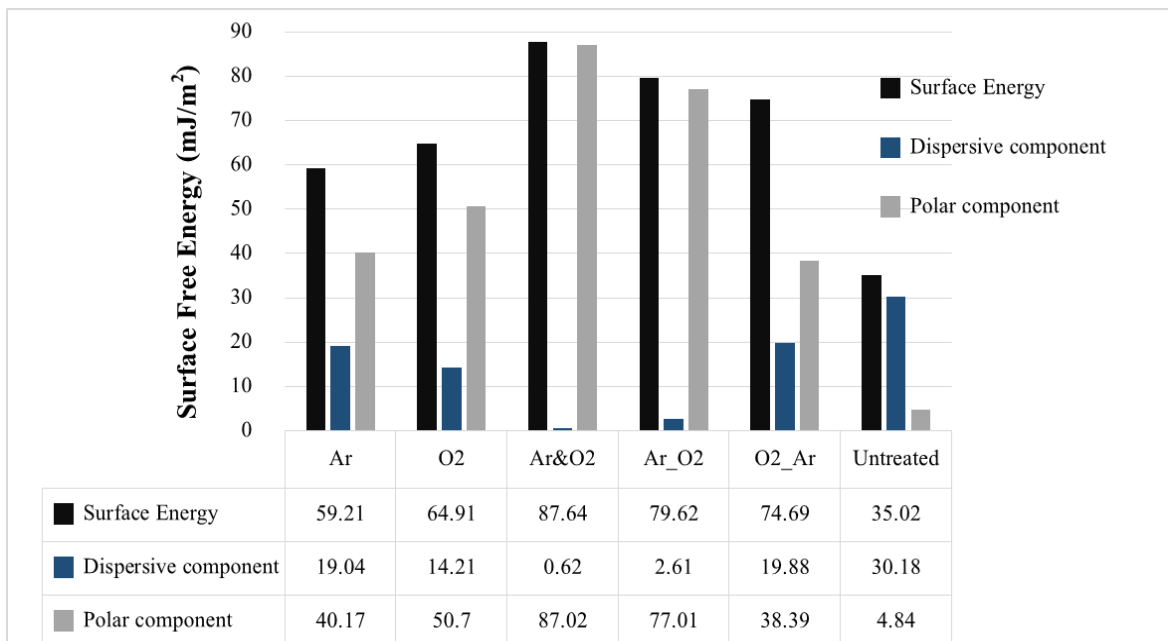
รูปที่ 4.8 ผลของการอบพลาสมาบนผิวเมมเบรนเมื่อเวลาผ่านไปในช่วงเวลา 7 วัน



รูปที่ 4.9 ผลของการอบพลาสมาบนผิวเมมเบรนเมื่อเวลาผ่านไปในช่วงเวลา 70 วัน

4.4.2 พลังงานพื้นผิวเมมเบรนหลังการอบพลาสมา (Surface Energy)

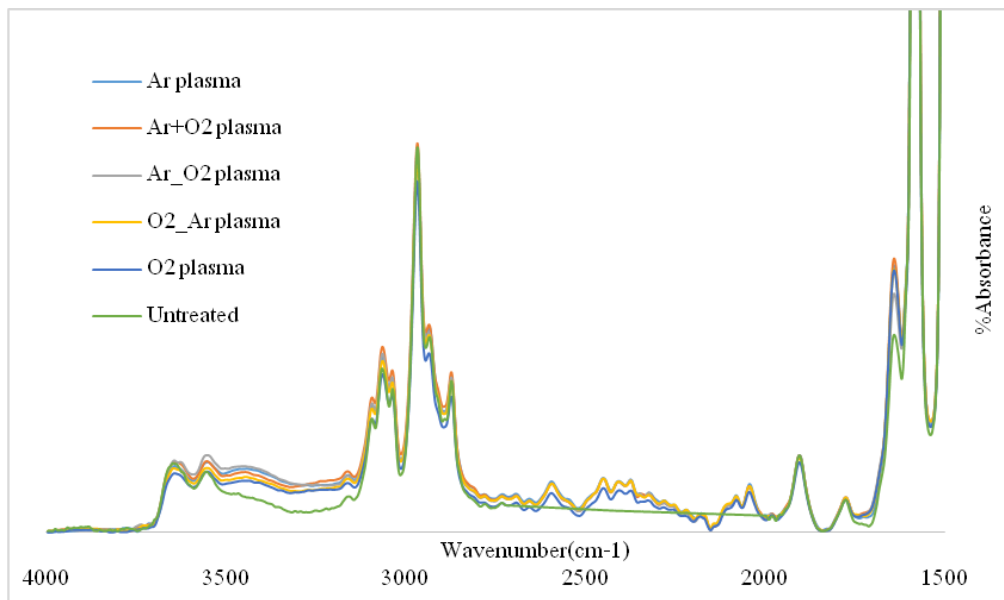
พลังงานพื้นผิว (Surface Energy) ประกอบด้วยองค์ประกอบ 2 ส่วน ได้แก่ Polar Component ซึ่งเป็นพลังงานพื้นผิวที่เกิดจากพันธะที่มีขั้ว เช่น พันธะไฮโดรเจน เป็นต้น และ Dispersive Component เป็นพลังงานพื้นผิวที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลไม่มีขั้วกับไม่มีขั้ว เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ เป็นต้น [51] เมื่ออบพลาสมาบนผิวเมมเบรน จะก่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วขึ้น ซึ่งเกิดจากการสลายของหมู่ฟังก์ชันเดิมซึ่งส่วนใหญ่เป็นฟังก์ชันที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วจึงแสดงได้ด้วยค่า Polar Component ที่เพิ่มขึ้นหลังอบพลาสมา และสอดคล้องกับค่า Dispersive Component ที่ลดลงหลังอบพลาสมาเพราะหมู่ฟังก์ชันที่ไม่มีขั้วนั้นลดลงดังแสดงในรูปที่ 4.10 จากรูปดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าหลังการอบพลาสมา พลังงานพื้นผิวของเมมเบรนเพิ่มขึ้นเนื่องจาก Polar Component แสดงถึงการมีหมู่พันธะที่ชอบน้ำเพิ่มสูงขึ้นบนผิวเมมเบรน โดยการอบพลาสมาเป็นลำดับ Ar₂O₂ และ แก๊สผสม Ar&O₂ มีพลังงานพื้นผิวที่ใกล้เคียงกันซึ่งสอดคล้องกับค่าของ WCA ของเมมเบรน และแก๊สผสม Ar&O₂ ให้ค่าพลังงานพื้นผิวที่สูงที่สุด



รูปที่ 4.10 พลังงานพื้นผิวเมมเบรนหลังการอบพลาสมาด้วยแก๊สต่างๆ

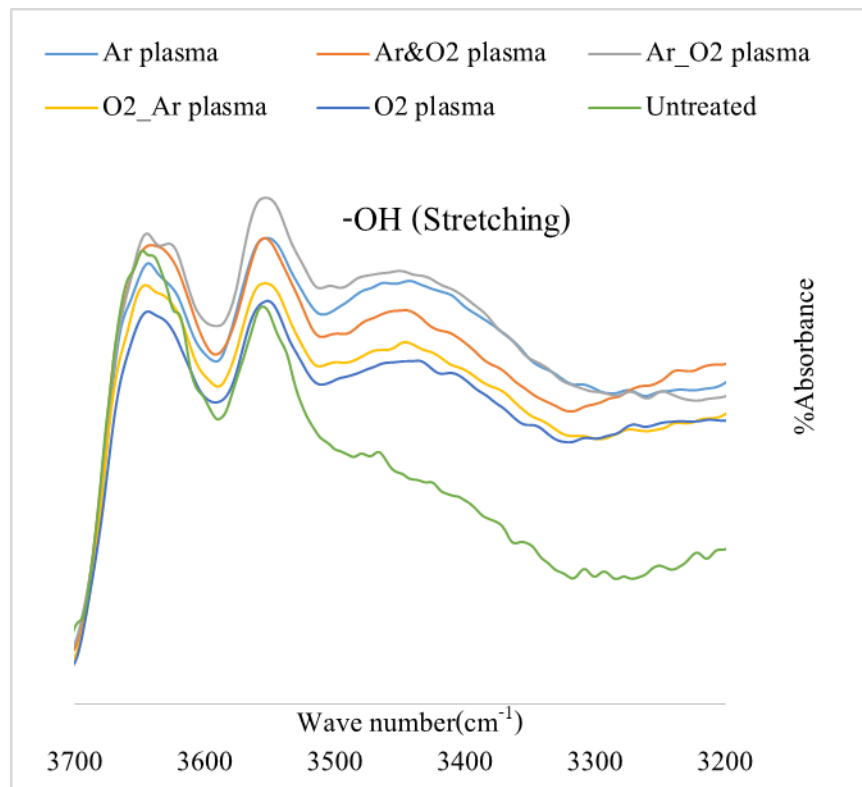
4.4.3 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวเมมเบรนที่เกิดขึ้นหลังอาบพลาสมา ทดสอบโดย FTIR

เนื่องจากการทดสอบมุมสัมผัสน้ำ (WCA) และพลังงานพื้นผิว (Surface Energy) แสดงถึงความชอบน้ำของผิวเมมเบรนหลังจากการอาบพลาสมา ความชอบน้ำที่เกิดขึ้นจากพลาสมาสามารถก่อให้เกิดการเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำบนผิวเมมเบรน โดยในรูปที่ 4.11 แสดงผลอินฟราเรดสเปกตรัมด้วยเทคนิค FTIR ของเมมเบรนหลังการอาบพลาสมา ด้วยแก๊สชนิดต่างๆ



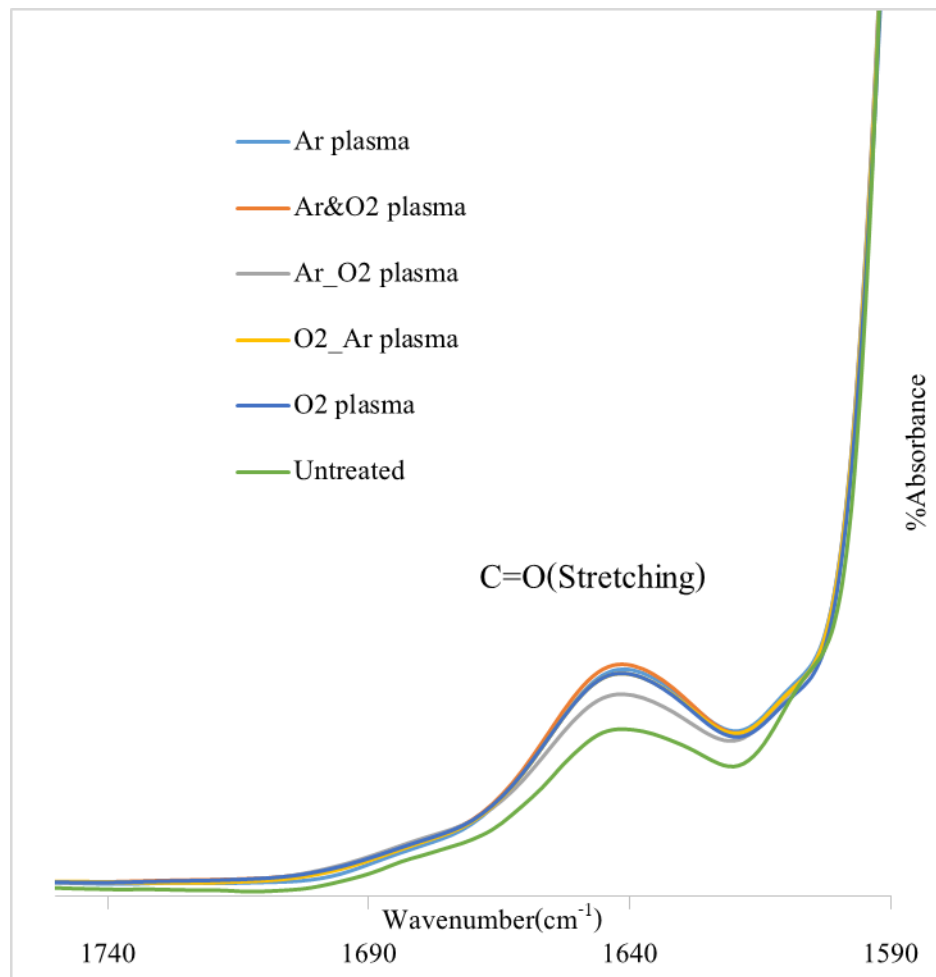
รูปที่ 4.11 อินฟราเรดสเปกตรัมบนพื้นผิวเมมเบรน

การศึกษาผลอินฟราเรดสเปกตรัมด้วยเทคนิค FTIR เป็นการศึกษาถึงหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ เช่น หมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl, OH) และหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl, C=O) เป็นต้น โดยรูปที่ 4.11 แสดง หมู่ฟังก์ชัน OH ในช่วงตัวเลขคลื่นที่ $3,650-3,200 \text{ cm}^{-1}$ [37] มีการเพิ่มขึ้นของตัวเลขคลื่นหลังจากการอาบพลาสมา และการอาบพลาสมาเป็นลำดับของแก๊สอาร์กอนและออกซิเจน (Ar_2O_2) นั้นมีการเพิ่มขึ้นของหมู่ OH มากที่สุด



รูปที่ 4.12 อินฟราเรดสเปกตรัมในช่วงเลขคลื่น 3,650-3,200 cm^{-1}

ส่วนหมู่ฟังก์ชัน C=O ซึ่งอยู่ในช่วงเลขคลื่นที่ 1,740 – 1,640 cm^{-1} [29] มีผลการวิเคราะห์ดังแสดงในรูปที่ 4.13 ซึ่งพบว่า การอาบพลาสมาของแก๊สผสม (Ar&O₂) มีการเพิ่มขึ้นของหมู่ C=O มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับแก๊สชนิดอื่นๆ

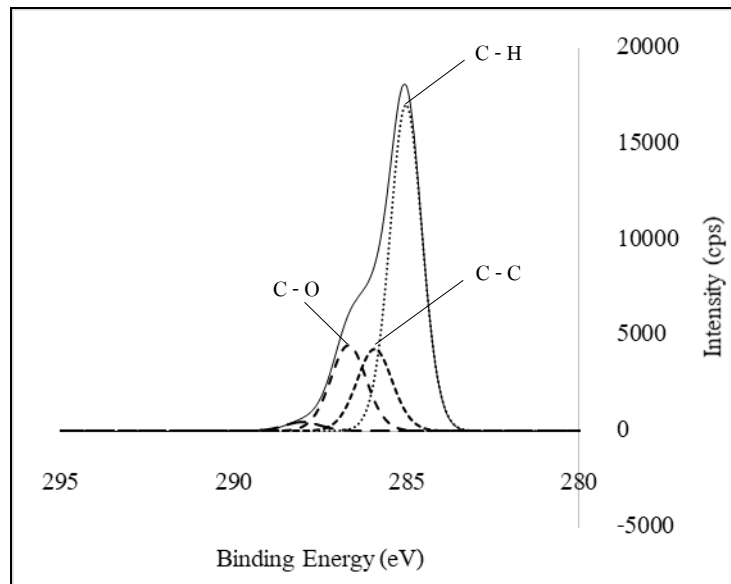


รูปที่ 4.13 อินฟราเรดสเปกตรัมในช่วงเลขคลื่น 1,740-1,640 cm^{-1}

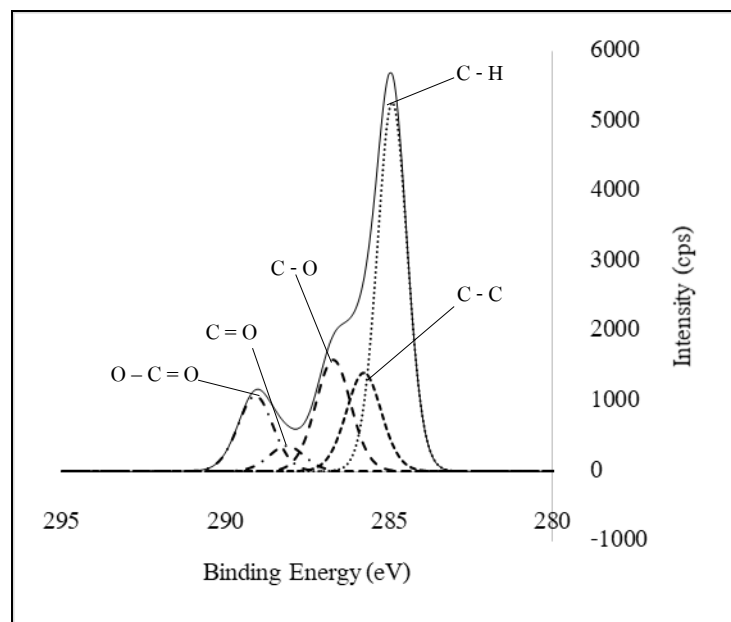
4.4.4 ผลการวิเคราะห์ธาตุส่วนประกอบบนพื้นผิวเมมเบรน โดยเทคนิค XPS

การวิเคราะห์ความชอบน้ำของพื้นผิวเมมเบรนที่อาบพลาสมาได้วิเคราะห์โดยการวัดมุมสัมผัสน้ำ และพลังงานพื้นผิว รวมถึงการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวเมมเบรนโดยเทคนิค FTIR แต่เนื่องจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ได้วิเคราะห์โดยช่วงของเลขคลื่นซึ่งยากที่จะบ่งบอกองค์ประกอบที่แน่นอน จึงได้มีการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค XPS เพิ่มเติมเพื่อต้องการทราบองค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวเมมเบรน จากรูปที่ 4.14 จะแสดงพันธะที่เกิดขึ้นของเมมเบรนหลังผ่านการปรับปรุงด้วยพลาสมาเป็นลำดับของแก๊สอาร์กอนและออกซิเจน (Ar_2O_2) เปรียบเทียบกับเมมเบรนก่อนอาบพลาสมา ซึ่งพบว่าหลังจากการอาบพลาสมาดังกล่าว ที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 286.0, 287.4, และ 289.0 eV บนพื้นผิวเมมเบรนซึ่งปรากฏพันธะ C-O, C=O, O-C=O ตามลำดับ

[37] โดยเป็นพันธะที่มีความชอบน้ำขึ้น ซึ่งก่อนอบพลาสมานั้น ปรากฏพันธะที่มีความชอบน้ำเพียงพันธะคือ C=O ที่ 268 eV และการอบพลาสมาของแก๊สชนิดอื่นๆ แสดงในภาคผนวกรูปที่ 1



(A) Untreated



(B) Ar₂O₂ plasma

รูปที่ 4.14 พันธะต่างๆ ที่ประกอบด้วยธาตุคาร์บอน(C1s) ที่พบบนพื้นเมมเบรนก่อนอบพลาสมา (A) และผิวเมมเบรนที่ผ่านการอบด้วยพลาสมา เป็นลำดับของอาร์กอนและออกซิเจน (B)

ตารางที่ 4.6 ซึ่งแสดงเปอร์เซ็นต์ขององค์ประกอบบนพื้นผิวเมมเบรนที่ผ่านการอาบพลาสมาด้วยแก๊สชนิดต่างๆ เมื่อพิจารณาถึงคุณสมบัติความชอบน้ำของธาตุนั้น จะพิจารณาที่ปริมาณเปอร์เซ็นต์ของออกซิเจนบนผิวเมมเบรน ซึ่งข้อมูลจากตารางที่ 4.6 พบว่าการอาบพลาสมาเป็นลำดับของแก๊สอาร์กอนและออกซิเจน (Ar_O₂) นั้นมีส่วนประกอบของธาตุออกซิเจนมากที่สุด รองลงมาคือการอาบพลาสมาของแก๊สผสมของแก๊สอาร์กอนและออกซิเจน (Ar&O₂) ซึ่งเป็นการยืนยันผลความชอบน้ำของเมมเบรนที่เกิดขึ้นจากการอาบพลาสมาแบบเป็นลำดับของแก๊สอาร์กอนและออกซิเจน (Ar_O₂) นั้นสามารถเพิ่มคุณสมบัติการชอบน้ำได้ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ การอาบพลาสมาด้วยแก๊สอื่นๆ และ Si2p, Fe2p, F1s, และ Cr2p เป็นองค์ประกอบของธาตุนบนพื้นผิวเมมเบรนที่คาดว่าเกิดจากพลาสมาที่คร่อม Chamber ของระบบพลาสมา และส่งผลให้เกิดการทับถมบนพื้นผิวเมมเบรน

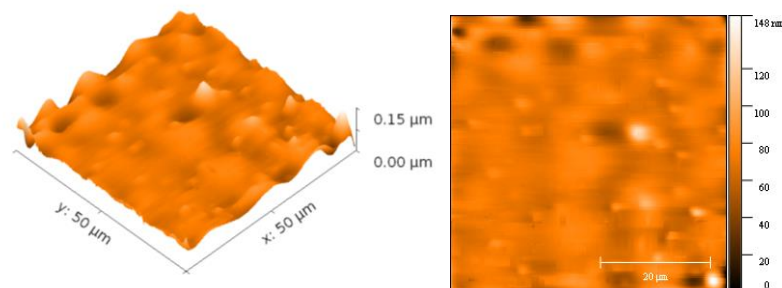
ตารางที่ 4.6 เปอร์เซ็นต์ขององค์ประกอบของธาตุนบนพื้นผิวเมมเบรนหลังการอาบพลาสมาด้วยแก๊สต่างๆ โดยวิเคราะห์ผลจาก XPS (%Atomic Concentration)

XPS	O1s	N1s	C1s	S2p	Si2p	Fe2p	F1s	Cr2p
Ar	20.62	1.66	68.36	1.34	-	4.76	2.51	0.75
Ar&O ₂	37.06	4.47	47.74	5.21	-	4.54	-	0.97
Ar_O ₂	38.65	6.64	43.71	5.47	-	3.56	-	1.97
O ₂	30.36	5.8	56.06	4.98	-	0.91	-	1.89
O ₂ _Ar	22.91	2.17	67.56	1.4	-	5.96	-	0
Untreat	10.87	0.22	86.32	1.86	0.73	-	-	-

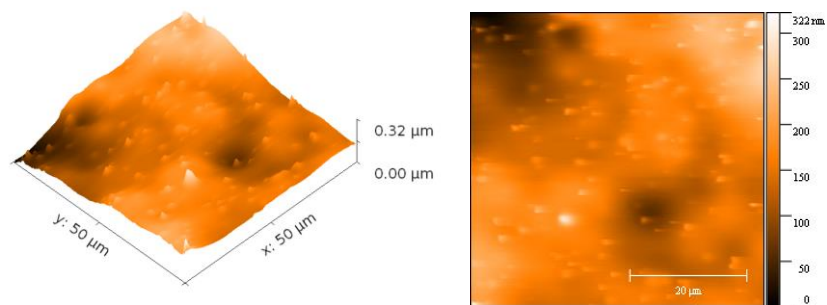
4.4.5 ความขรุขระบนพื้นผิวเมมเบรนทดสอบโดยเครื่อง AFM (Atomic Force

Microscopy)

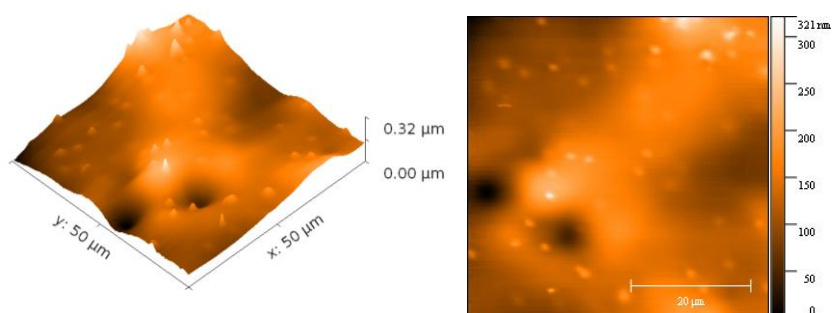
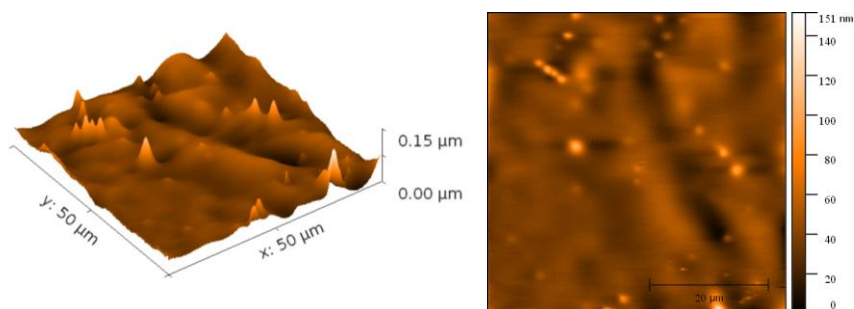
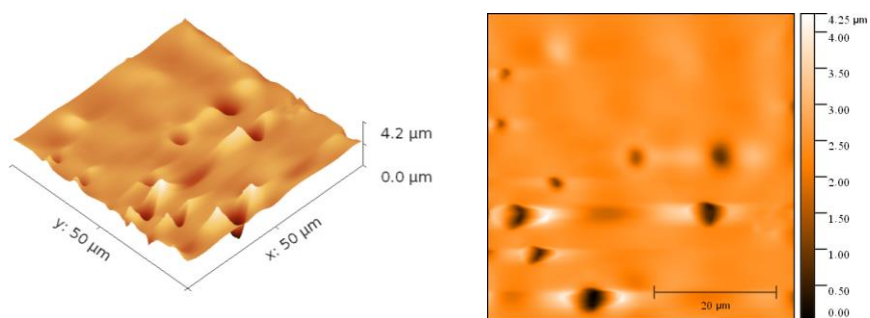
ความขรุขระบนพื้นผิวเมมเบรนเกิดจากกระบวนการอบเมมเบรนด้วยพลาสมา ซึ่งปฏิกิริยาระหว่างพลาสมาบนพื้นผิวเมมเบรนมีหลายอย่างพร้อมๆกัน เช่น การกัดกร่อน การทับถม การก่อหมู่ฟังก์ชันใหม่ เป็นต้น สำหรับการกัดกร่อนและการทับถมนั้นได้ก่อให้เกิดความขรุขระระดับนาโนเมตรเพิ่มขึ้นบนพื้นผิวเมมเบรน [40] หลังจากการอบพลาสมาของแก๊สแต่ละชนิดแล้วจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างพลาสมา กับพื้นผิวเมมเบรนที่แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 4.5 จากการทดสอบความขรุขระด้วยเครื่อง AFM พบว่า ความขรุขระบนพื้นผิวเมมเบรนก่อน (Untreated) และหลังการอบพลาสมาโดยแก๊ส อาร์กอน(Ar), ออกซิเจน(O₂), ลำดับของออกซิเจนและอาร์กอน (O₂_Ar), ลำดับของอาร์กอนและออกซิเจน(Ar_O₂) แก๊สผสมของอาร์กอนและออกซิเจน(Ar&O₂) แสดงด้วยค่า Root Mean Square (RMS) คือ 8.775 nm, 40.70 nm , 38.25 nm, 9.462 nm, 0.312 μ m, 23.19 nm ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าแก๊สต่างชนิดกัน ก่อผลกระทบต่อพื้นผิวเมมเบรนที่แตกต่างกัน การอบพลาสมาด้วยแก๊สเดี่ยวๆคือ Ar หรือ O₂ หรือแก๊สผสม Ar&O₂ นั้นทำให้ความขรุขระบนพื้นผิวเมมเบรนเพิ่มขึ้นอย่างมาก ในขณะที่การอบพลาสมาอย่างเป็นลำดับของออกซิเจนและอาร์กอน(O₂_Ar) ส่งผลให้ความขรุขระบนพื้นผิวเมมเบรนลดลงได้ และลำดับของอาร์กอนและออกซิเจน(Ar_O₂) ส่งผลต่อความขรุขระบนพื้นผิวเมมเบรนมากที่สุดโดยมีความขรุขระเพิ่มขึ้นถึงระดับไมโครเมตร (μ m)

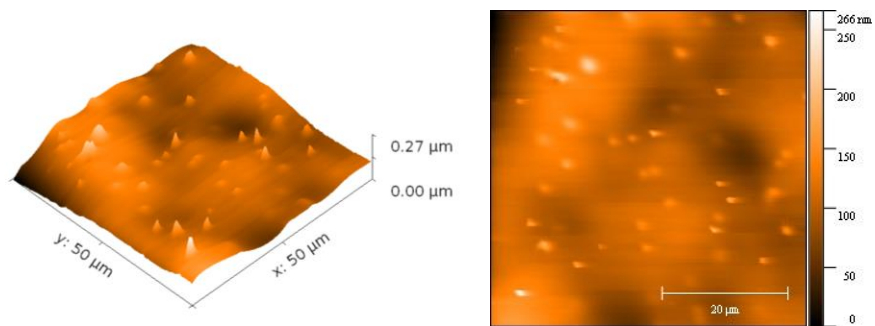


(A) Untreated



(B) Argon plasma

(C) O_2 plasma(D) O_2 -Ar plasma(E) Ar- O_2 plasma

(F) Ar&O₂ plasma

รูปที่ 4.15 ความขรุขระบนพื้นผิวเมมเบรนก่อน(A) และหลังการอาบพลาสมาโดยแก๊สอาร์กอน (B), ออกซิเจน (C), ลำดับของออกซิเจนและอาร์กอน (D), ลำดับของอาร์กอนและออกซิเจน (E) และแก๊สผสมของอาร์กอนและออกซิเจน (F)

ตารางที่ 4.7 ความขรุขระบนพื้นผิวเมมเบรนก่อนและหลังการอาบพลาสมา

Sample	Average value(nm)	Minimum(nm)	Maximum(nm)	Rms(nm)
Untreated	70.21	0.00	148.28	8.77
Ar plasma	150.57	0.00	321.97	40.70
O ₂ plasma	128.56	0.00	320.96	38.25
O ₂ _Ar plasma	37.61	0.00	151.37	9.46
Ar_O ₂ plasma	2451.20	0.00	4245.90	311.60
Ar&O ₂ plasma	103.15	0.00	265.60	23.19

4.4.6 ผลการทดสอบการแยกแก๊ส

ผลการแยกแก๊สเมื่อเมมเบรนผ่านการปรับปรุงให้มีความชอบน้ำมากขึ้น จากตารางที่ 4.7 พบว่าการปรับปรุงพื้นผิวเมมเบรนด้วยพลาสมานั้นสามารถเพิ่มค่าการซึมผ่านของแก๊ส หรือ Permeability (GPU) ได้มากขึ้น ในขณะที่ ค่าการเลือกผ่านหรือ Selectivity ลดลงน้อยมาก เมื่อเปรียบเทียบกับสัดส่วนค่าการซึมผ่านที่เพิ่มสูงขึ้น โดยค่าการซึมผ่านที่เพิ่มขึ้นสูงที่สุดคือเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยการอบรังสีพลาสมาเป็นลำดับของแก๊สอาร์กอนและออกซิเจน (Ar₂O₂) ซึ่งค่าการซึมผ่านที่เพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับค่าการซึมผ่านของเมมเบรนที่ไม่ผ่านการอบพลาสมาถึง 3.3 เท่า (อัตราส่วนของ Permeability ของ (Ar₂O₂) / Untreated) ในขณะที่สัดส่วนของค่าการเลือกผ่านลดลงเพียง 0.94 เท่า (อัตราส่วนของ Selectivity ของ (Ar₂O₂) / Untreated) ซึ่งผลของการแยกแก๊สสอดคล้องความชอบน้ำของเมมเบรนที่เกิดขึ้นหลังจากการอบพลาสมา

ตารางที่ 4.8 ผลการแยกแก๊สของเมมเบรนในรูปของการซึมผ่าน (Permeability) และการเลือกผ่าน (Selectivity) ของเมมเบรนที่ถูกปรับปรุงคุณสมบัติของพื้นผิวด้วยการอบด้วยรังสีพลาสมาชนิดต่างๆ

Plasma	Permeability (P/L) (GPU)		Selectivity (α) (CO ₂ /CH ₄)	Ratio of Selectivity ($\alpha_{\text{Plasma Gas}} / \alpha_{\text{Untreated}}$)	Ratio of CO ₂ Permeability (P/L _{Plasma Gas} / P/L _{Untreated})
	CO ₂	CH ₄			
Ar	41.75	0.77	54.31	0.984	1.665
O ₂	49.41	0.91	54.09	0.980	1.971
O ₂ _Ar	42.29	0.77	54.90	0.995	1.687
Ar_O ₂	82.62	1.59	51.92	0.941	3.295
Ar&O ₂	71.39	1.37	52.25	0.947	2.847
untreated	25.07	0.45	55.17	1	1

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผล

งานวิจัยชิ้นนี้จัดทำขึ้นเพื่อปรับปรุงพอลิซัลโฟนเมมเบรนแบบอสมาตรที่เตรียมโดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียกให้มีคุณสมบัติในการเลือกผ่าน (Selectivity) ของแก๊ส CO_2/CH_4 และการซึมผ่าน (Permeability) ของแก๊ส CO_2 ให้เพิ่มสูงขึ้น โดยค่าการเลือกผ่านไม่ลดลง แต่เนื่องจากค่าการเลือกผ่านและค่าการซึมผ่านมีความสัมพันธ์แบบผกผัน หากต้องการปรับปรุงเมมเบรนให้มีค่าการเลือกผ่านสูงขึ้น โดยไม่ลดค่าการเลือกผ่านจึงจำเป็นต้องใช้เทคนิคพลาสติกด้วยการอบพื้นผิวภายนอกของเมมเบรนด้วยรังสีพลาสติกชนิดต่างๆ ซึ่งเทคนิคนี้จะส่งผลต่อเมมเบรนเฉพาะพื้นผิวภายนอกเท่านั้น ไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างภายในเมมเบรน งานวิจัยนี้จึงแยกการปรับปรุงเมมเบรนเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นตอนที่ 1 คือการปรับปรุงเมมเบรนให้มีค่าการเลือกผ่านสูงขึ้น โดยการปรับปรุงโครงสร้างของเมมเบรน ในการออกแบบการทดลองได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงด้วยการเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลในสารละลายพอลิเมอร์ในสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ที่แตกต่างกัน การศึกษาผลของอุณหภูมิของอ่างตกตะกอน (CBT) และการศึกษาผลของเวลาในการระเหย (ET) โดยผลจากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเติมเอทานอลในสารละลายพอลิเมอร์ พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอล จากภาพ SEM แสดงความหนาของชั้นเลือกผ่านเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับค่าไดอิเล็กตริกที่ลดลง ส่งผลต่อการแยกแก๊ส CO_2/CH_4 และเมื่อความเข้มข้นของ เอทานอลเพิ่มขึ้น ค่าการเลือกผ่านนั้นจะเพิ่มขึ้นด้วย โดยที่เงื่อนไขของการเติมเอทานอลความเข้มข้น 15.9% ส่งผลให้ค่าการเลือกผ่านที่สูงที่สุดคือ 20.90 แต่เมื่อความเข้มข้นของเอทานอลสูงกว่า 15.9% พบว่าค่าการเลือกผ่านกลับลดลง เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของเอทานอลสูงขึ้น สารละลายพอลิซัลโฟนเกิดการอิมพัล ไม่ละลายตัวเป็นเนื้อเดียวกัน ส่งผลให้เมื่อขึ้นรูปเมมเบรน แผ่นเมมเบรนนั้นจะมีความไม่สม่ำเสมอเมื่อนำเมมเบรนมาทดสอบการแยกแก๊สส่งผลให้แก๊สมีการรั่วซึมเกิดขึ้น จึงสรุปได้ว่าการเติมเอทานอลในสารละลายพอลิเมอร์ที่ 15.9% จะให้ค่าการเลือกผ่านที่ดีที่สุด

การศึกษารูปร่างของอ่างตกตะกอน (CBT) จากภาพ SEM พบว่าเมื่ออ่างตกตะกอนมีอุณหภูมิที่ $0 - 10^\circ\text{C}$ ส่งผลให้โครงสร้างภาคตัดขวางของเมมเบรนมีการแยกชั้นของชั้นเลือกผ่านเกิดขึ้น ได้ดีกว่าการเตรียมเมมเบรนในอ่างตกตะกอนที่อุณหภูมิสูงกว่าช่วง $0 - 10^\circ\text{C}$ โดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดขึ้นกลางระหว่างชั้นเลือกผ่านและชั้นรองรับชั้นในเมมเบรน

สอดคล้องกับค่าไดอิเล็กตริกที่ลดลง การทดสอบการแยกแก๊สพบว่าอุณหภูมิของอ่างตกตะกอนที่ 10°C จะให้ค่าการแยกแก๊สที่สูงที่สุด และจากการศึกษาผลของเวลาในการระเหยตัวทำละลายในอากาศ (ET) พบว่าเมื่อเวลาในการระเหยในอากาศเพิ่มขึ้น ชั้นเลือกผ่านมีความหนาเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน โดยจากการทดลองนี้ใช้ ET สูงสุดคือ 120 วินาที ดังนั้นผลจากการแยกแก๊สที่มี ET 120 วินาที จึงให้ค่าการเลือกผ่านสูงสุด และสูงเป็น 2.85 เท่าจาก ET 30 วินาที แต่ทั้งนี้ ค่าการซึมผ่านนั้นกลับลดลง ตามความสัมพันธ์แบบผกผัน

จากการศึกษาผลของ %EtOH, CBT และ ET ทำให้งานวิจัยชิ้นนี้สามารถเพิ่มค่าการเลือกผ่านของเมมเบรนได้ แต่ค่าการซึมผ่านนั้นลดลงตามความสัมพันธ์แบบผกผัน ขั้นตอนที่ 2 การเพิ่มค่าการซึมผ่านให้มีค่าเพิ่มขึ้นจากการอบพลาสติกบนพื้นผิวเมมเบรน การอบพลาสติกบนพื้นผิวเมมเบรนมีผลดี เนื่องจากพลาสติกนั้นจะส่งผลกระทบต่อเฉพาะบริเวณพื้นผิวของเมมเบรนเท่านั้น ไม่กระทบต่อโครงสร้างภายในของเมมเบรน โดยพลาสติกนั้นจะก่อให้เกิดความชอบน้ำบนพื้นผิวเมมเบรนด้วยการเหนี่ยวนำให้เกิดพันธะที่มีความชอบน้ำมากขึ้น โดยความชอบน้ำที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สที่ใช้ในการผลิตพลาสติก ความชอบน้ำที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวเมมเบรนนั้นจะสามารถไปเหนี่ยวนำแก๊ส CO_2 ให้เคลื่อนผ่านเมมเบรนได้ดีกว่าแก๊ส CH_4 เนื่องจากคุณสมบัติของแก๊ส CO_2 นั้นมีค่า Polarizability และ Quadrupole Moment มากกว่าแก๊ส CH_4 ดังนั้นจากการเหนี่ยวนำโดยพันธะที่มีขั้วบนผิวเมมเบรนจะสามารถเพิ่มค่าการซึมผ่านของแก๊ส CO_2 ได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองการอบพลาสติกที่ผลิตจากแก๊สเดี่ยวและพลาสติกที่ผลิตจากแก๊สผสม รวมทั้งเงื่อนไขของการอบรังสีพลาสติกด้วยว่า รูปแบบจึงจะสามารถเหนี่ยวนำให้เมมเบรนเกิดความชอบน้ำ และคงสถานะชอบน้ำได้นานที่สุด ซึ่งได้เปรียบเทียบ แก๊สอาร์กอน(Ar), ออกซิเจน (O_2), การอบเป็นลำดับของแก๊สออกซิเจนและอาร์กอน (O_2 _Ar), การอบเป็นลำดับของแก๊สอาร์กอนและออกซิเจน(Ar_ O_2) และแก๊สผสมของอาร์กอนและออกซิเจน(Ar& O_2) หลังจากการอบด้วยพลาสติกพบว่าความขรุขระของพื้นผิวเมมเบรนมีการเปลี่ยนแปลงโดยการอบพลาสติกด้วยแก๊ส Ar, O_2 และ Ar& O_2 นั้นจะทำให้ความขรุขระบนพื้นผิวเพิ่มสูงขึ้น และการอบพลาสติกแบบเป็นลำดับ Ar_ O_2 ให้ความขรุขระมากสูงสุด แต่การอบพลาสติกแบบเป็นลำดับของ O_2 _Ar นั้นส่งผลให้ผิวของเมมเบรนมีความขรุขระที่ลดน้อยลง ความชอบน้ำที่เกิดขึ้นหลังจากการอบพลาสติกนั้นเมื่อศึกษาการอบพลาสติกในเวลาแตกต่างกันจะให้มุมสัมผัสน้ำ ที่มีแนวโน้มลดลงตามระยะเวลาในการอบที่เพิ่มขึ้น และเริ่มคงที่ที่เวลา 3 นาที โดยที่ 4 นาทีอยู่ในช่วงคงที่ ดังนั้นในการทดลองการอบพลาสติกบนผิวเมมเบรนนี้จึงเลือกใช้เวลา 4 นาทีในการอบ และจากผลมุมสัมผัสน้ำพบว่าการอบพลาสติกแบบเป็นลำดับของ Ar_ O_2 และแก๊สผสม Ar& O_2 นั้นให้ค่ามุมสัมผัสน้ำต่ำที่สุดและมีค่าใกล้เคียงกัน การอบพลาสติกแบบเป็น

ลำดับ Ar₂O₂ มีมุมสัมพัทธ์น้ำลดลงจากเมมเบรนที่ไม่ผ่านการอบพลาสมา (Untreated) 68.13 องศา และ Ar&O₂ มีมุมสัมพัทธ์น้ำลดลง 66.37 องศา หรือลดลง 78.85% และ 76.82% เมื่อเทียบกับเมมเบรนที่ไม่อบด้วยรังสีพลาสมา (Untreated) ตามลำดับ ส่วนการสลายตัวของสภาวะการชอบน้ำนั้นเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วใน 7 วันแรกหลังจากผ่านการอบพลาสมา แต่เมมเบรนที่ผ่านการอบพลาสมาของแก๊ส O₂, Ar&O₂ และ Ar₂O₂ นั้นแม้จะมีมุมสัมพัทธ์น้ำที่เพิ่มขึ้นแต่ยังคงอยู่ในสภาวะชอบน้ำถึง 70 วันหรือมากกว่านั้น ซึ่งเมมเบรนที่ผ่านการอบพลาสมาเป็นลำดับของแก๊ส Ar₂O₂ นั้นหลังจากผ่านการอบพลาสมา 70 วันยังคงมีมุมสัมพัทธ์น้ำที่ต่ำที่สุดจากเมมเบรนที่ผ่านการอบพลาสมาทั้งหมด พลังงานพื้นผิวของเมมเบรนหลังการอบพลาสมาพบว่ามีค่าสูงขึ้น เนื่องจากค่า Polar Component นั้นเพิ่มสูงขึ้น และพลังงานพื้นผิวของเมมเบรนที่อบพลาสมาของแก๊สผสม (Ar&O₂) นั้นมีค่าพลังงานพื้นผิวที่สูงสุด และมีค่าใกล้เคียงกับเมมเบรนที่ผ่านการอบพลาสมาเป็นลำดับของ Ar₂O₂ โดยสาเหตุที่ WCA และพลังงานพื้นผิวของเมมเบรนเพิ่มขึ้นหลังการอบพลาสมานั้นเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำบนผิวเมมเบรน เช่น หมู่ OH และ C=O โดยแสดงให้เห็นในผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ซึ่งพบว่า หมู่ OH นั้นพบมากที่สุด ในเมมเบรนที่อบพลาสมาแบบเป็นลำดับของแก๊ส Ar₂O₂ และหมู่ C=O พบมากที่สุด ในเมมเบรนที่ผ่านการอบพลาสมาของแก๊สผสม Ar&O₂ และเพื่อเป็นการยืนยันผลการเพิ่มขึ้นของความชอบน้ำ ได้มีการวิเคราะห์ผลโดยเทคนิค XPS เพื่อแสดงถึงเปอร์เซ็นต์องค์ประกอบของธาตุบนผิวเมมเบรน โดยบ่งบอกถึงความชอบน้ำได้ด้วย เปอร์เซ็นต์ของธาตุออกซิเจนที่ปรากฏบนพื้นผิวของเมมเบรนที่ผ่านการอบพลาสมา พบว่าการอบเมมเบรนด้วยแก๊ส Ar₂O₂, Ar&O₂, O₂, O₂-Ar, Ar และ Untreated ตามลำดับ ซึ่งเมมเบรนที่ผ่านการอบพลาสมาแบบเป็นลำดับ Ar₂O₂ มีปริมาณธาตุออกซิเจนมากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลมุมสัมพัทธ์น้ำที่แสดงถึงความชอบน้ำของเมมเบรน โดยคุณสมบัติความชอบน้ำส่งผลโดยตรงต่อการแยกแก๊ส ซึ่งผลการแยกแก๊ส พบว่าการอบพลาสมาบนพื้นผิวเมมเบรนส่งผลให้ค่าการซึมผ่านของเมมเบรนเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ค่าการเลือกผ่านลดลงเพียงเล็กน้อย และการอบพลาสมาแบบเป็นลำดับของแก๊ส Ar₂O₂ ให้ค่าการซึมผ่านที่สูงที่สุดคือ 82.62 GPU ซึ่งสูงกว่าเมมเบรนที่ไม่ผ่านการอบพลาสมา 230% ในขณะที่ค่าการเลือกผ่านลดลง 5.93% จากเมมเบรนที่ไม่ผ่านการอบพลาสมา ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าเมมเบรนที่เตรียมโดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียก โดยใช้ความเข้มข้นของเอทานอล 15.9% อุณหภูมิของอ่างตกตะกอนที่ 10°C และเวลาในการระเหย 120 วินาที สามารถเพิ่มค่าการเลือกผ่าน CO₂/CH₄ ของพอลิซัลโฟนเมมเบรนแบบอสมมาตรได้ดีที่สุด รวมถึงการอบพลาสมาแบบเป็นลำดับของแก๊ส อาร์กอนและออกซิเจน (Ar₂O₂) สามารถเพิ่มความชอบน้ำและค่าการซึมผ่านในการแยกแก๊สได้สูงขึ้นและสามารถคงคุณสมบัติความชอบน้ำได้นานไม่น้อยกว่า 70 วันในบรรยากาศ

ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่างานวิจัยนี้เตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟนและปรับปรุงผิวเมมเบรนพอลิซัลโฟนให้มีคุณสมบัติชอบน้ำโดยใช้เทคนิคพลาสมาของแก๊สชนิดต่างๆ และศึกษาการคงอยู่ของคุณสมบัติชอบน้ำของเมมเบรนพอลิซัลโฟนภายหลังจากการอาบด้วยรังสีพลาสมา รวมถึงศึกษาการเพิ่มความสามารถในการเลือกผ่านของแก๊ส (Selectivity) CO_2/CH_4 และการซึมผ่าน (Permeability) ของ CO_2 ของเมมเบรนพอลิซัลโฟนที่เตรียม โดยเทคนิคต่างๆตามจุดประสงค์ที่วางไว้

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การทดสอบอัตราการไหลของแก๊สควรใช้ระบบการวัดที่มีความละเอียดสูง เนื่องจากปริมาณแก๊สที่ไหลผ่านจะไหลผ่านระบบในอัตราที่ต่ำยากต่อการวัด และก่อนจะทำการวัดควรเปิดแก๊สทิ้งไว้ 20-30 นาที เพื่อให้แก๊สที่ตกค้างในระบบก่อนหน้านี้ไหลผ่านและไหลออกจากระบบก่อนเริ่มทดสอบการไหลผ่านของแก๊สชนิดใหม่

5.2.2 การเตรียมเมมเบรนควรเพิ่มกระบวนการในการทำให้ตัวทำละลายหมดไปจากแผ่นเมมเบรน และสามารถสังเกตการตกค้างได้จาก องค์ประกอบของไนโตรเจนจากผลการทดสอบ XPS

5.2.3 การเตรียมเมมเบรนเพื่อทดสอบการคงอยู่ของคุณสมบัติความชอบน้ำ ควรเตรียมให้เพียงพอสำหรับการทดสอบนานมากกว่า 70 วัน เนื่องจากการทดลองนี้พบว่าเมมเบรนยังคงคุณสมบัติความชอบน้ำหลังจากผ่านการอาบพลาสมาแล้ว 70 วัน

5.2.4 อัตราส่วนของการอาบพลาสมาอย่างเป็นลำดับในการทดลองนี้คือ 2:2 นาที หากมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของเวลาในการอาบ จะส่งผลต่อการชอบน้ำของเมมเบรนเกิดการเปลี่ยนแปลง อาจส่งผลให้ชอบน้ำมากขึ้นหรือน้อยลงก็สามารถเกิดขึ้นได้เช่นกัน

บรรณานุกรม

- [1] ผกาวัตติ แก้วกันเนตร, เทคโนโลยีเมมเบรนและการประยุกต์ใช้งาน, ขอนแก่น, มหาวิทยาลัยขอนแก่น, 2550.
- [2] S. Basu, A. L. Khan, A. Cano-Odena, C. Liu and I. F.J. Vankelecom, "Membrane-based technologies for biogas separations," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 750-768, 2010.
- [3] P. Moradihamedani, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus and N. A. Yusof, "Study of Morphology and Gas Separation Properties of Polysulfone/Titanium Dioxide Mixed Matrix Membranes," *Polymer Engineering and Science*, vol. DOI: 10.1002/pen.23887, 2014.
- [4] Y. Zhang and P. Liu, "Polysulfone(PSF) composite membrane with micro-reaction locations (MRLs) made by doping sulfated TiO₂ deposited on SiO₂ nanotubes (STSNs) for cleaning waste water" *Journal of Membrane Science*, vol. 493, pp. 275-284, 2015.
- [5] G. Xueli, W. Haizeng, W. Jian, H. Xing and G. Congjie, "Surface-modified PSf UF membrane by UV- assisted graft polymerization of capsaicin derivative moiety for fouling and bacterial resistance," *Journal of Membrane Science*, vol. 445, pp. 146-155, 2013.
- [6] Y. Yang, H. Zhang, P. Wang, Q. Zheng and J. Li, "The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane," *Journal of Membrane Science*, vol. 288, pp. 231-238, 2007.
- [7] Y.-S. Bae and C. H. Lee, "Sorption kinetics of eight gases on a carbon molecular sieve at elevated pressure," *Carbon*, vol. 43, p. 95–107, 2005.
- [8] S. Konruang, S. Sirijarukul, P. Wanichapichart, L. Yu และ T. Chittrakarn, "Ultraviolet-ray treatment of polysulfone membranes on the O₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation performance," *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.42074, 2014.

- [9] A. F. Ismail, K. C. Khulbe and T. Matsuura, *Gas Separation Membranes Polymeric and Inorganic*, Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht London: Springer International Publishing Switzerland, 2015.
- [10] P. M. Budd and N. B. McKeown, "Highly permeable polymers for gas separation membranes," *Polymer Chemistry*, vol. 1, pp. 63-68, 2010.
- [11] C. E. Powell and G. G. Qiao, "Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases," *Journal of Membrane Science*, vol. 279, pp. 1-49, 2006.
- [12] H. Julian and . I. Wenten, "Polysulfone membranes for CO₂/CH₄ separation: State of the art" *IOSR Journal of Engineering*, vol. 2, no. 3, pp. 484-495, 2013.
- [13] N. Waheed, A. Mushtaq, S. Tabassum, M. A. Gilani, A. Ilyas, F. Ashraf, Y. Jamal, M. R. Bilad, A. U. Khan and A. L. Khan, "Mixed matrix membranes based on polysulfone and rice husk extracted silica for CO₂ separation," *Separation and Purification Technology*, vol. 170, pp. 122-129, 2016.
- [14] D. Wang, W. Teo and K. Li, "Preparation and characterization of high-flux polysulfone hollow fibre gas separation membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 204, pp. 247-256, 2002.
- [15] I. Pinnau and W. J. Koros, "Structures and Gas Separation Properties of Asymmetric Polysulfone Membranes Made by Dry, Wet, and Dry/ Wet Phase Inversion," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 43, pp. 1491-1502, 1991.
- [16] S. Pesek and W. Koros, "Aqueous quenched asymmetric polysulfone membranes prepared by dry/wet phase separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 81, pp. 71-88, 1993.
- [17] J. Gmehling, U. Onken and W. Arlt, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection: Aromatic Hydrocarbons*. Chemistry Data Series, Dechema, 1980.

- [18] A. Reuvers, *Membrane formation: Diffusion induced*, The Netherlands: University of Twente, 1987.
- [19] G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li and E. M. V. Hoek, "Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review," *American Chemical Society*, vol. 50, pp. 3798-3817, 2011.
- [20] T. Sirinupong, W. Youravong, D. Tirawat, W. Lau, G. Lai and A. Ismail, "Synthesis and characterization of thin film composite membranes made of PSF-TiO₂/GO nanocomposite substrate for forward osmosis applications," *Arabian Journal of Chemistry*, no. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.006>, pp. 1878-5352, 2017.
- [21] C. Smolders, A. J. Reuvers, . R. Boom and I. Wienk , "Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids," *Journal of Membrane Science*, vol. 73, pp. 259-275, 1992.
- [22] M. Pakizeh, . S. A. A. Mansoori, M. . P. Chenar and M. Namvar-Mahboub, "Modification of PSf membrane nano steucture using different fabrication parameters and investigation of the CO₂ separation propertiea of PDMS-coated PSf composite membranes.," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 30, no. 02, pp. 345-354, 2013.
- [23] J. Barzin, S. S. Madaeni and H. Mirzadeh, "Effect of Preparation Conditions on Morphology and Performance of Hemodialysis Membranes Prepared from Polyether Sulphone and Polyvinylpyrrolidone," *Iranian Polymer Journal*, vol. 14, no. 4, pp. 353-360, 2005.
- [24] A. Yamasaki, R. K. Tyagi, A. Fouda, T. Matsuura and K. Jonasson, "Effect of Solvent Evaporation Conditions on Gas Separation Performance for Asymmetric Polysulfone Membranes," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, no. 9, p. 1367–1374, 1999.
- [25] A. Ismail, R. Norida, W. Abdul Rahman , T. Matsuura and S. Hashemifard, "Preparation and characterization of hyperthin-skinned and high performances asymmetric polyethersulfone

- membrane for gas separation," *Desalination*, vol. 273, p. 93–104, 2011.
- [26] D. Wang, . W. Teo and K. Li, "Preparation and characterization of high-flux polysulfone hollow fibre gas separation membranes," *Journal of Membrane Science* , vol. 204, p. 247–256, 2002.
- [27] D. Wang, K. Li and . W. Teo , "Relationship between mass ratio of nonsolvent-additive to solvent in membrane casting solution and its coagulation value," *Journal of Membrane Science*, vol. 98, pp. 233-240, 1995.
- [28] M. Aroona, A. Ismail, M. Montazer-Rahmatib and T. Matsuura, "Morphology and permeation properties of polysulfone membranes for gas separation: Effects of non-solvent additives and co-solvent," *Separation and Purification Technology*, vol. 72, pp. 194-202, 2010.
- [29] S. Modarresi, M. Soltanieh, S. A. Mousavi and I. Shabani, "Effect of Low-Frequency Oxygen Plasma on Polysulfone Membranes for CO₂/CH₄ Separation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 124, pp. E199-E204, 2012.
- [30] C. Yuenyao, Y. Tirawanichakul and T. Chittrakarn, "Asymmetric polysulfone gas separation membranes treated by low pressure DC glow discharge plasmas," *Journal of Applied Polymer Science*, no. DOI: 10.1002/APP.42116, 2015.
- [31] H. Matsuyama, M. Teramoto and K. Hirai, "Effect of plasma treatment on CO₂ permeability and selectivity of poly(dimethylsiloxane) membrane," *Journal of Membrane Science*, vol. 99, pp. 139-147, 1995.
- [32] B. Bae, D. Kim, H.-J. Kim, T.-H. Lim, I.-H. Oh and H. Y. Ha, "Surface Characterization of Argon-Plasma-Modified Perfluorosulfonic Acid Membranes," *American Chemical Society*, vol. 110, no. 9, pp. 4240-4246, 2006.
- [33] C.-M. Chan, *Polymer surface modification and characterization*, Germany: Munich ; New

York : Hanser ; Cincinnati : Hanser/Gardner, 1993.

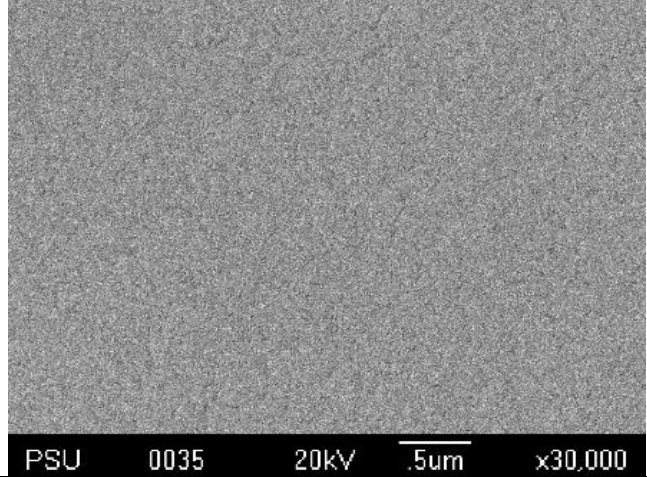
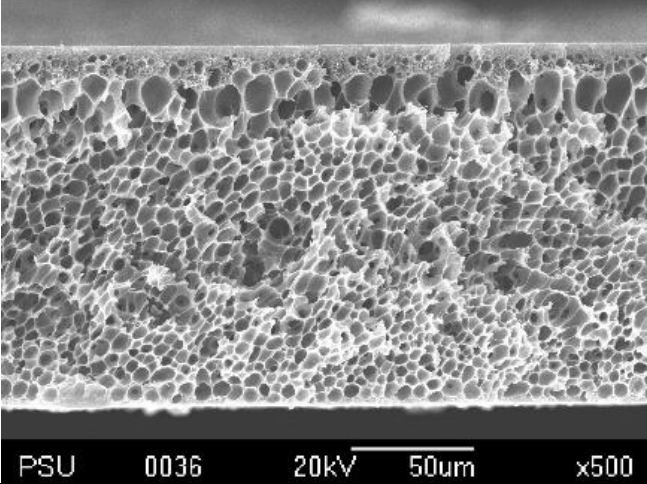
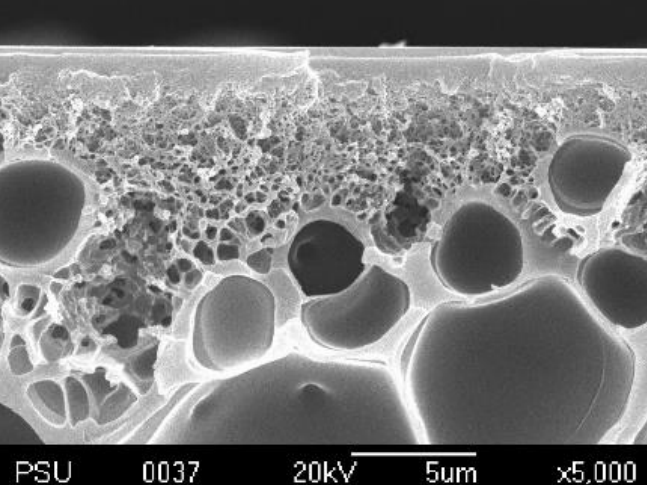
- [34] Y. Ozdemir and N. Hasirci, "Oxygen plasma modification of polyurethane membranes," *Journal of materials science: Materials in medicine*, vol. 13, pp. 1147-1152, 2002.
- [35] N. ZHAO and Y. WANG, "Surface Modification of Chitosan Membranes by Oxygen Plasma Treatment," *Materials Science Forum:Trans Tech Publications, Switzerland*, vol. 610, pp. 1259-1262, 2009.
- [36] K. Kim, K. Lee, K. Cho and C. Park, "Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment," *Journal of Membrane Science*, vol. 199, pp. 135-145, 2002.
- [37] R.-S. Juang, W.-T. Hou, Y.-C. Huang, Y.-C. Tseng and C. Huang, "Surface hydrophilic modifications on polypropylene membranes by remote methane/oxygen mixture plasma discharges," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 65, pp. 420-426, 2016.
- [38] D. Garcia, O. Fenollar, R. Lopez, R. Sanchis and R. Balart, "Durability of the Wettability Properties of a Polypropylene Film with a Low-Pressure CH₄-O₂ Plasma Treatment," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110, pp. 1201-1207, 2008.
- [39] H. Nagasawa, Y. Yamamoto, N. Tsuda, M. Kanezashi, T. Yoshioka and T. Tsuru, "Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of microporous silica membranes for gas separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 524, pp. 644-651, 2017.
- [40] D. Correia, C. Ribeiro, G. B. J. Borge, C. Lopes, F. Vaz, S. Carabineiro, A. Machado and S. Lanceros-Méndez, "Superhydrophilic poly(l-lactic acid) electrospun membranes for biomedical applications obtained by argon and oxygen plasma treatment," *Applied Surface Science*, vol. 371, pp. 74-82, 2016.
- [41] H. Strathmann, "Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future

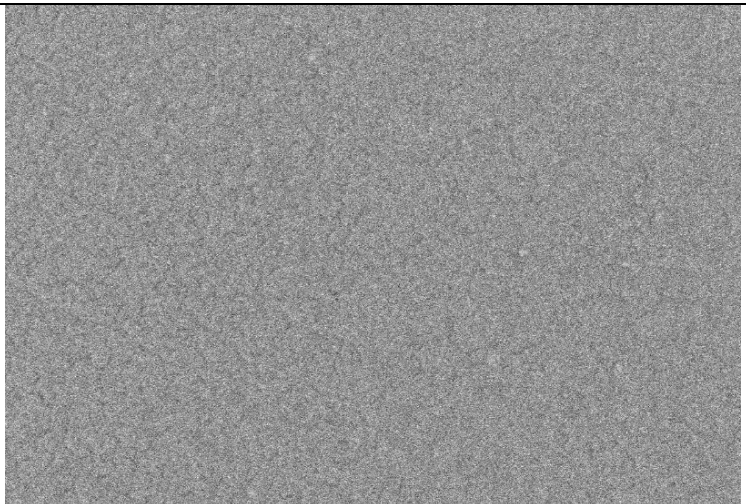
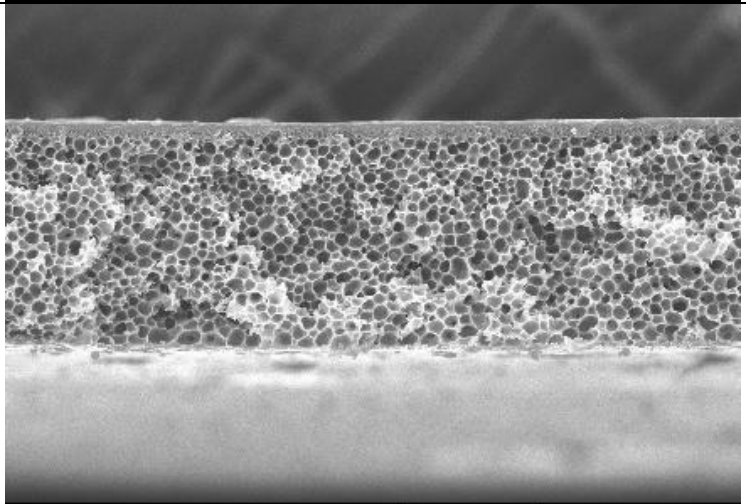
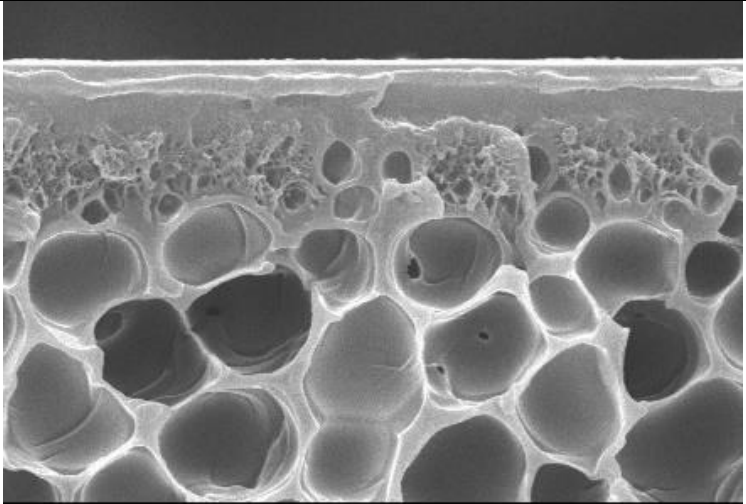
- Opportunities," *AIChE Journal*, vol. 47, no. 5, pp. 1077-1087, 2001.
- [42] E. T. Igunnu and G. Z. Chen, "Produced water treatment technologie," *International Journal of Low-Carbon Technologies*, vol. 0, pp. 1-21, 2012.
- [43] H. Strathmann, L. Giorno and E. Drioli, An introduction to membrane science and technology, University of Calabria: Institute on membrane technology, 2006.
- [44] P. Vandezande , L. E. M. Gevers and I. F. J. Vankelecom, "Solvent resistant nanofiltration: Separating on a molecular level," *The Royal Society of Chemistry*, vol. 37, p. 365–405, 2008.
- [45] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels and M. J.V., "Gas discharge plasmas and their applications," *Spectrochimica Acta*, vol. 57, pp. 609-658, 2002.
- [46] F. E. Chen , Introduction to physics plasma and controlled fusion, Los Angeles, California : University of California, Los Angeles, 1974.
- [47] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant , J. Desmaison and P. Leprince, "Atmospheric pressure plasmas: A review," *Spectrochimica Acta Part B* , vol. 61, pp. 2-30, 2006.
- [48] M. Sadrzadeh, H. Amirilargani, K. Shahidi and T. Mohammadi, "Gas permeation through a synthesized composite PDMS/PES membrane," *Journal of Membrane Science.*, 342 : 236–250, vol. 342, pp. 236-250, 2009.
- [49] R. W. Baker, Membrane technology and applications, California: A John Wiley & Sons. Ltd, 2012.
- [50] M. Schrader and G. Loeb, Modern Approaches to Wettability. Theory and Applications., New York: ISBN 0-306-43985-9., 1992.
- [51] D. Owens and R. Wendt, "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers," *Journal of applied polymer science*, vol. 13, pp. 1741-1747, 1969.

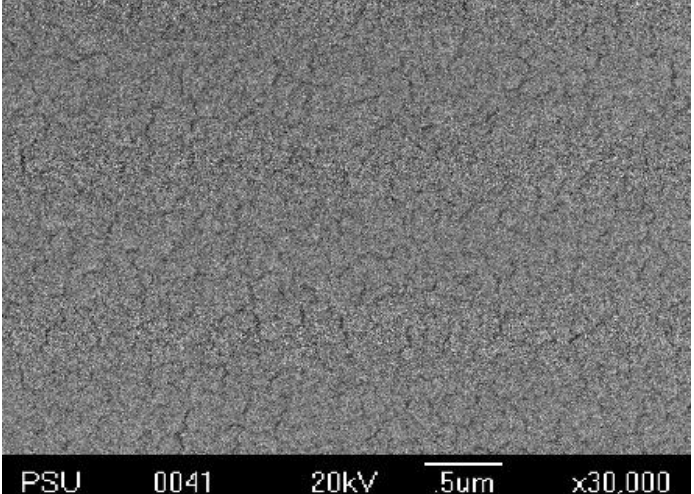
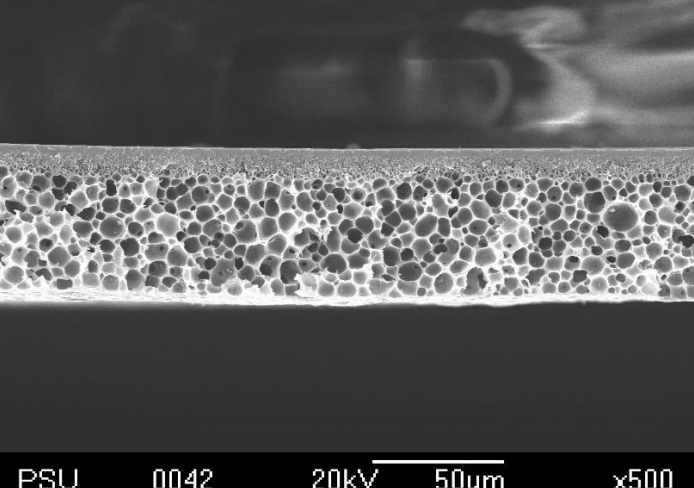
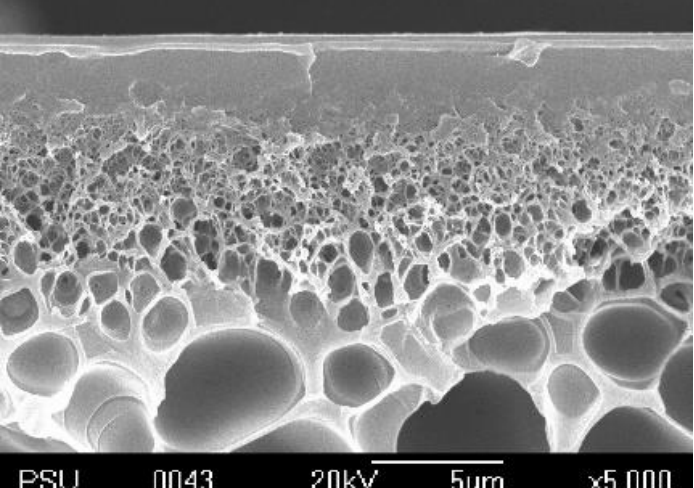
- [52] แม้น อมรสิทธิ์, อมร เพชรสม, ยุวดี เชี่ยววัฒนา, อติตยา ศิริภิญญานนท์ และ ศีรวไล โอม อภิญญาณ, หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ, กรุงเทพมหานคร, ชวนพิมพ์ 50 จำกัด, 2554.
- [53] B. Jaleh, P. Parvin, P. Wanichapichart, . A. Pourakbar Saffar and A. Reyhani, "Induced super hydrophilicity due to surface modification of polypropylene membrane treated by O₂ plasma," *Applied Surface Science*, vol. 257, p. 1655–1659, 2010.
- [54] Q. Xu and W. Zhang, *Advances in Carbon Nanostructures Chapter 2: Next-Generation Graphene-Based Membranes for Gas Separation and Water Purifications*, ISBN 978-953-51-2643-0, 2016.

ภาคผนวก ก

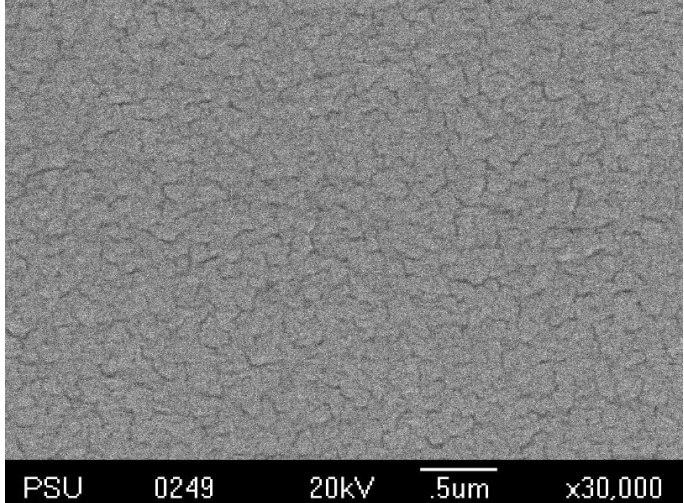
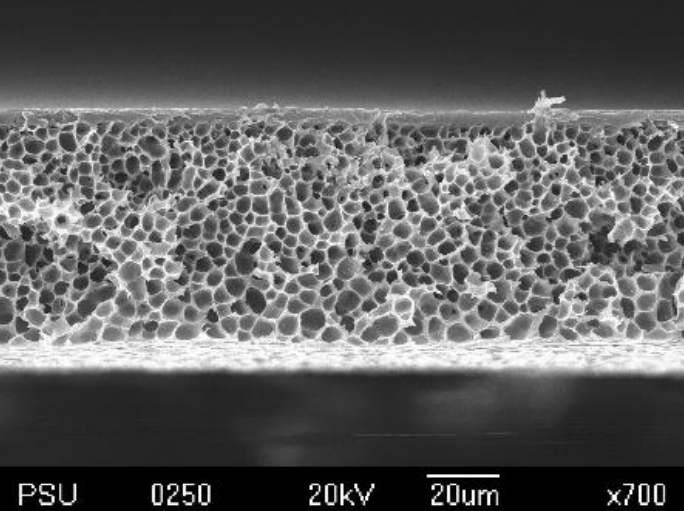
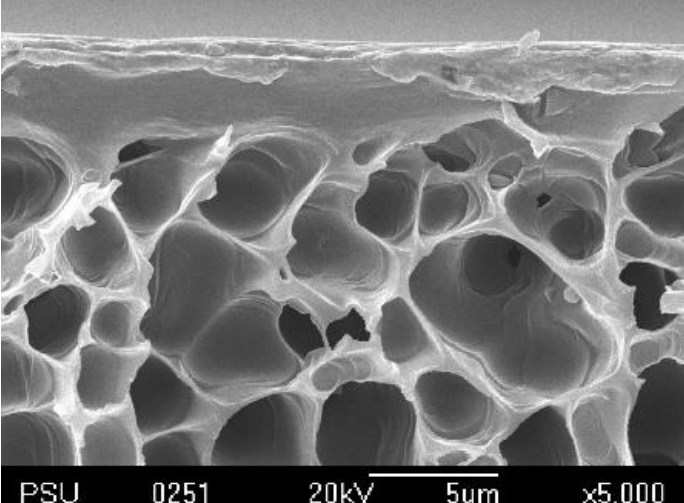
ตารางที่ 1 ภาพ SEM ที่กำลังขยายต่างๆของเมมเบรนที่ความเข้มข้นของเอทานอลเปอร์เซ็นต์ 14.9, 15.9 และ 16.9% ตามลำดับ

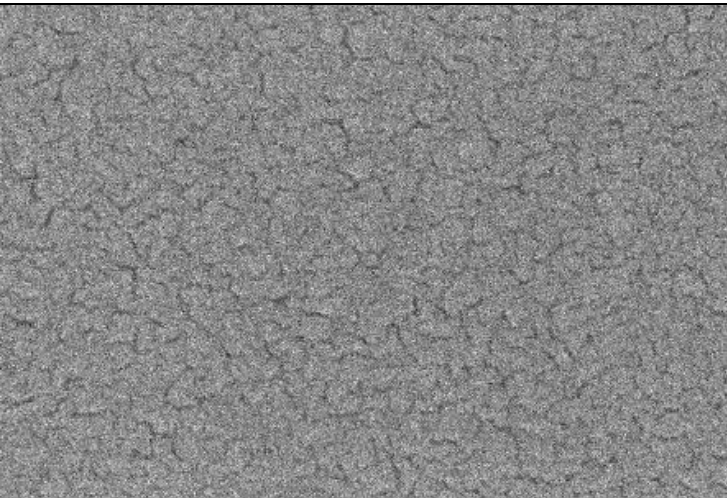
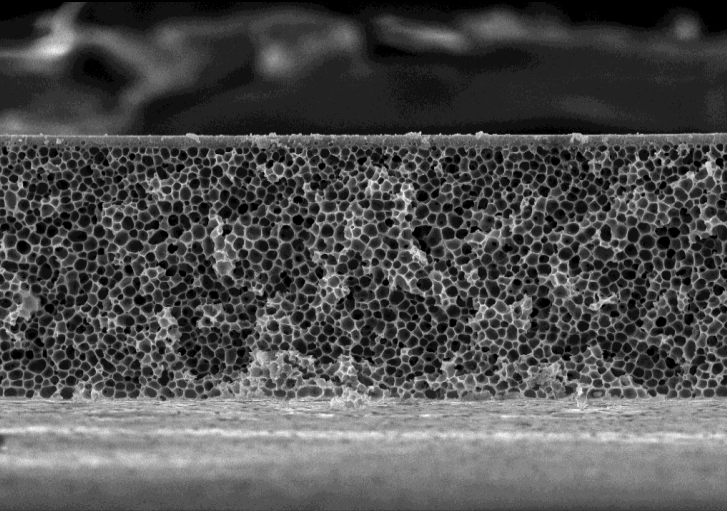
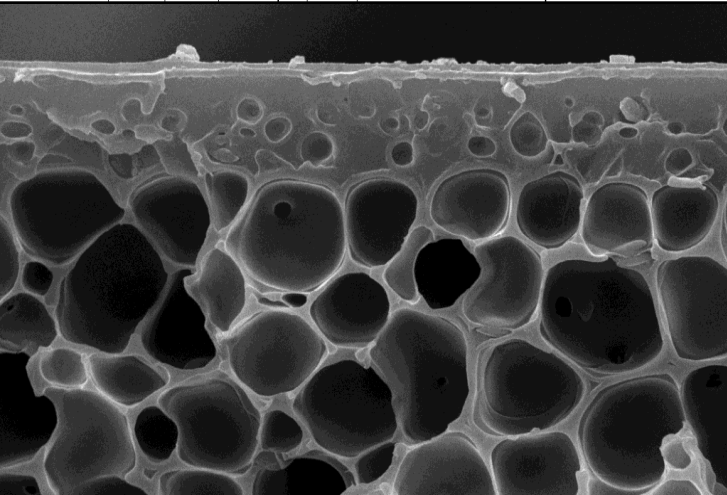
Sample Code	Protract	Sample Picture
14.9 %EtOH	Top Surface (x30,000)	
	Cross Section (x500)	
	Cross Section (x5,000)	

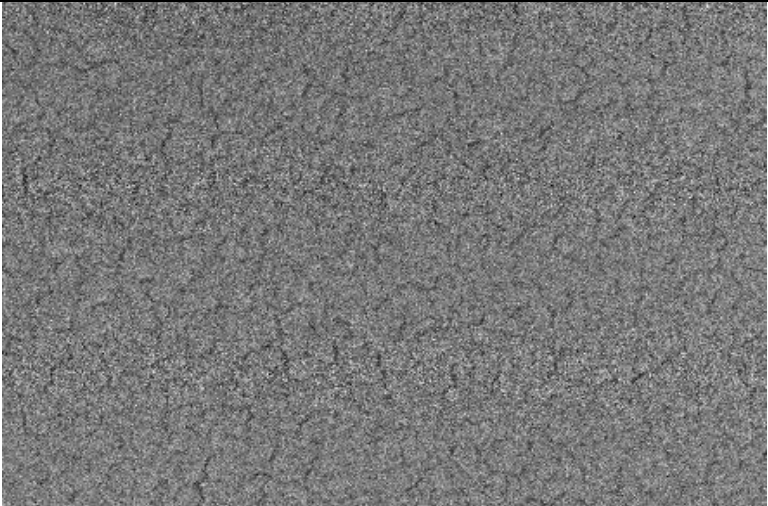
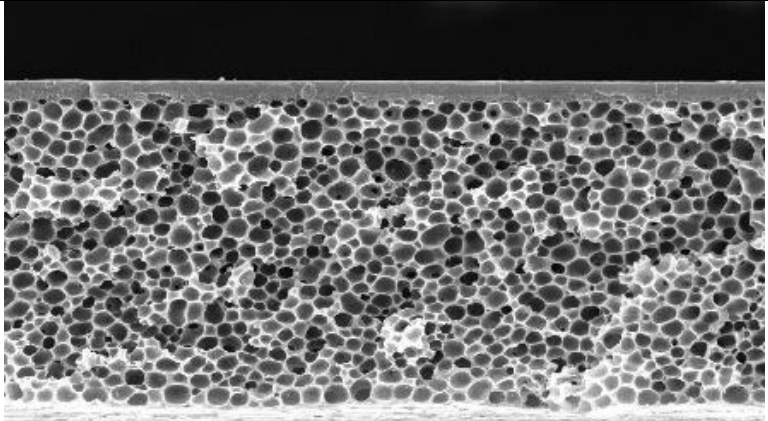
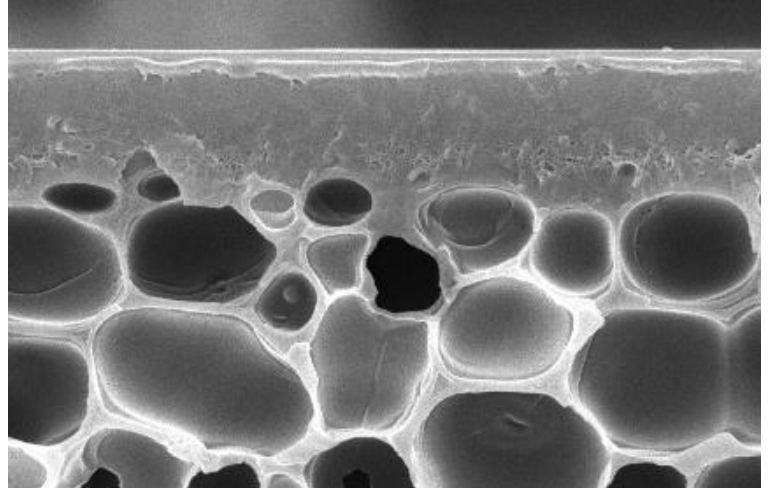
Sample Code	Protract	Sample Picture
15.9 %EtOH	Top Surface (x30,000)	 <p>PSU 0038 20kV 0.5um x30,000</p>
	Cross Section (x500)	 <p>PSU 0039 20kV 50um x500</p>
	Cross Section (x5,000)	 <p>PSU 0040 20kV 5um x5,000</p>

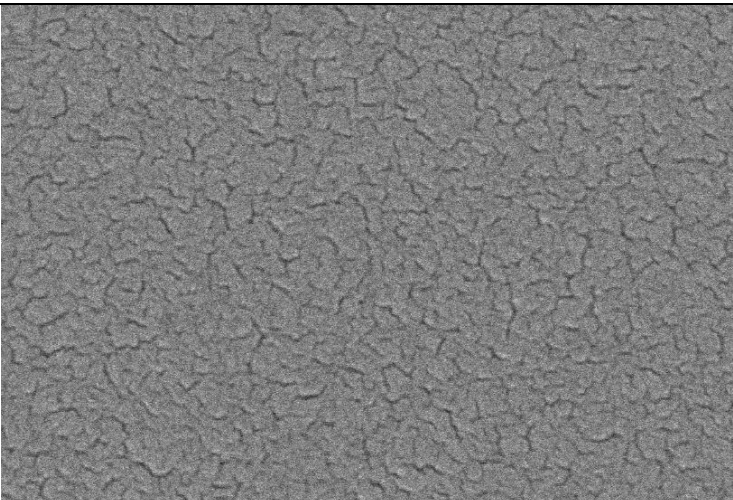
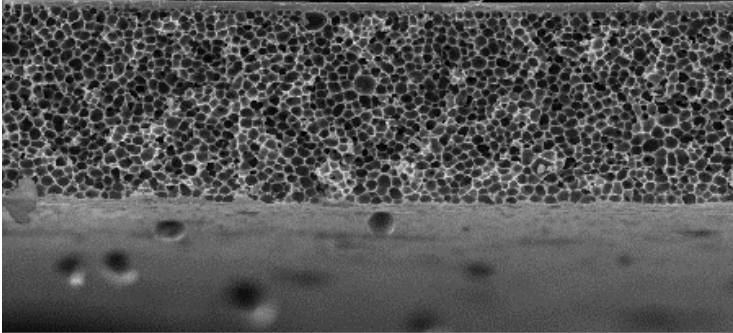
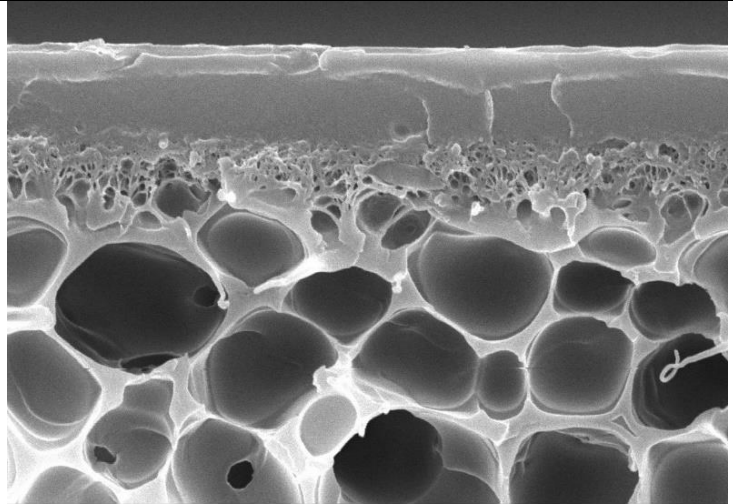
Sample Code	Protract	Sample Picture
16.9 %EtOH	Top Surface (x30,000)	 <p>PSU 0041 20kV 5um x30,000</p>
	Cross Section (x500)	 <p>PSU 0042 20kV 50um x500</p>
	Cross Section (x5,000)	 <p>PSU 0043 20kV 5um x5,000</p>

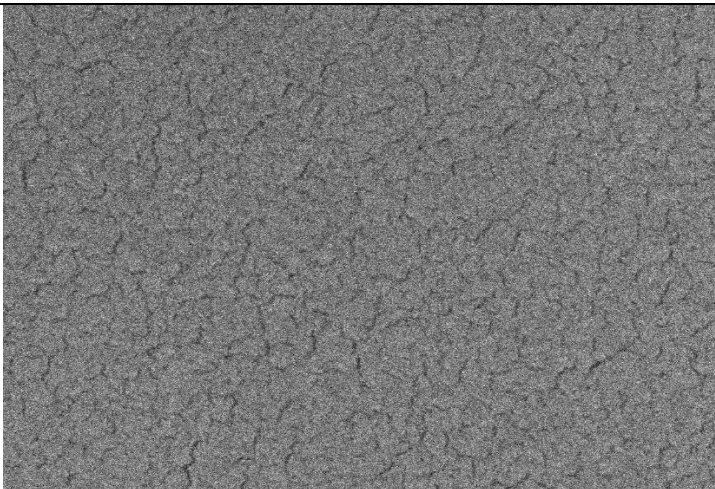
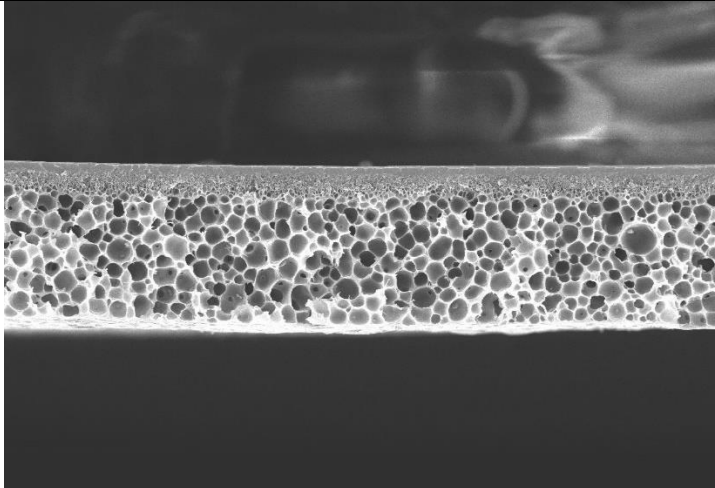
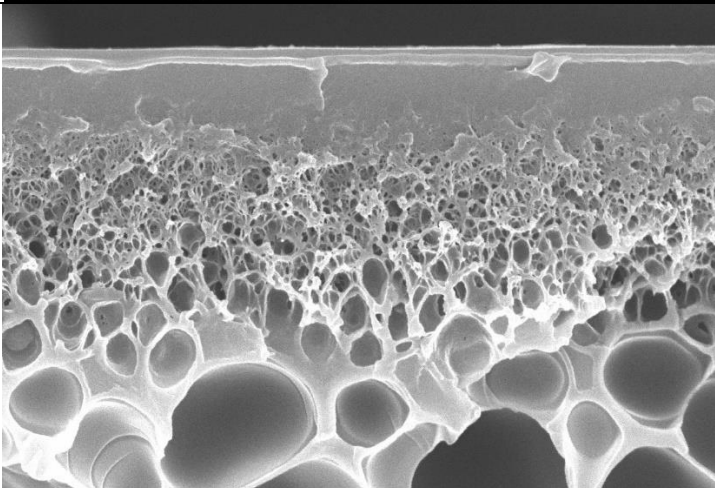
ตารางที่ 2 ภาพ SEM ของเมมเบรนที่เตรียมโดยเทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบแห้งและเปียก โดยศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของอ่างตกตะกอน

Sample Code	Protract	Sample Picture
Tem 1°C	Top Surface (x30,000)	
	Cross Section (x500)	
	Cross Section (x5,000)	

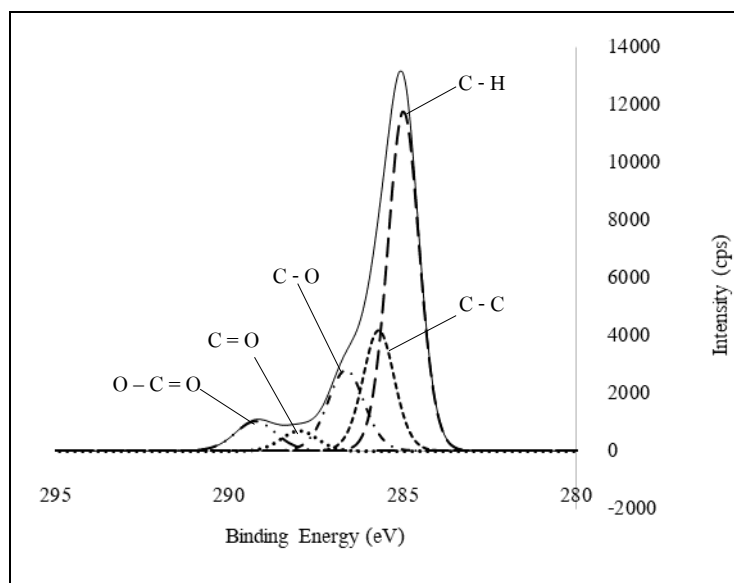
Sample Code	Protract	Sample Picture
Tem 5°C	Top Surface (x30,000)	 <p>PSU 0246 20kV .5um x30,000</p>
	Cross Section (x500)	 <p>Mic JSM5800LV HV 20 kV Mag 500 x HFW 273.1 μm Film 0801</p> <p>—50 μm—</p>
	Cross Section (x5,000)	 <p>Mic JSM5800LV HV 20 kV Mag 5000 x HFW 27.1 μm Film 0802</p> <p>—5 μm—</p>

Sample Code	Protract	Sample Picture
Tem 10°C	Top Surface (x30,000)	 <p data-bbox="694 851 1465 898">PSU 0041 20kV 5um x30,000</p>
	Cross Section (x500)	 <p data-bbox="694 1321 1465 1447">PSU 0244 20kV 20um x700</p>
	Cross Section (x5,000)	 <p data-bbox="694 1937 1465 1991">PSU 0245 20kV 5um x5,000</p>

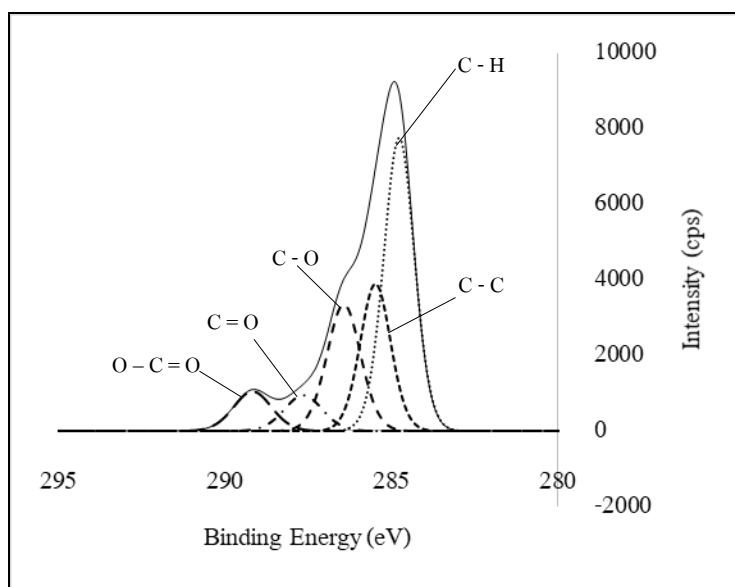
Sample Code	Protract	Sample Picture
Tem 15°C	Top Surface (x30,000)	 <p data-bbox="711 842 1447 896">PSU 0240 20kV .5um x30,000</p>
	Cross Section (x500)	 <p data-bbox="711 1397 1447 1442">Mic HV Mag HFW Film JSM5800LV 20 kV 500 x 273 1 µm 0805 —50 µm—</p>
	Cross Section (x5,000)	 <p data-bbox="711 1944 1447 1989">PSU 0242 20kV 5um x5,000</p>

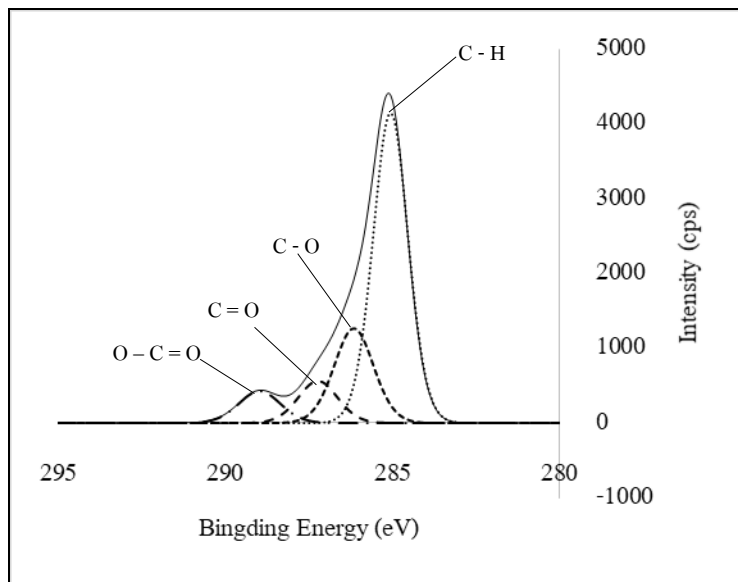
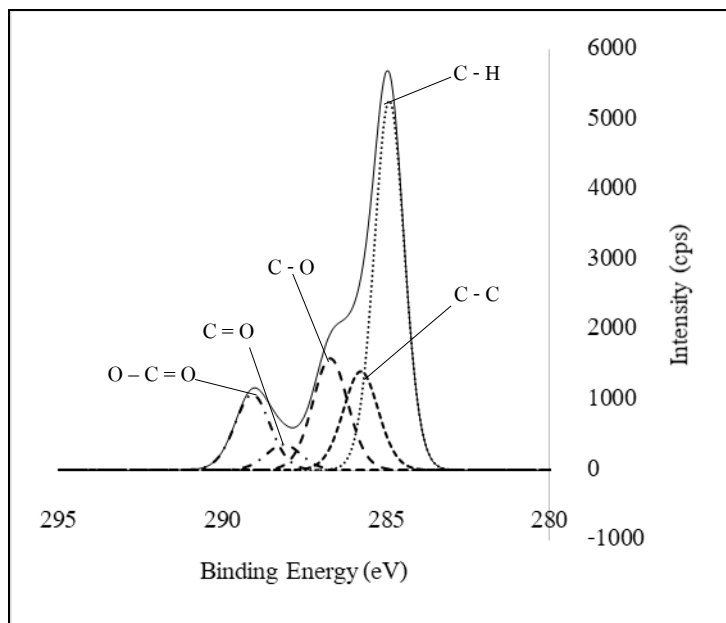
Sample Code	Protract	Sample Picture
Tem 20°C	Top Surface (x30,000)	 <p>PSU 0041 20kV 5um x30,000</p>
	Cross Section (x500)	 <p>PSU 0042 20kV 50um x500</p>
	Cross Section (x5,000)	 <p>PSU 0043 20kV 5um x5,000</p>

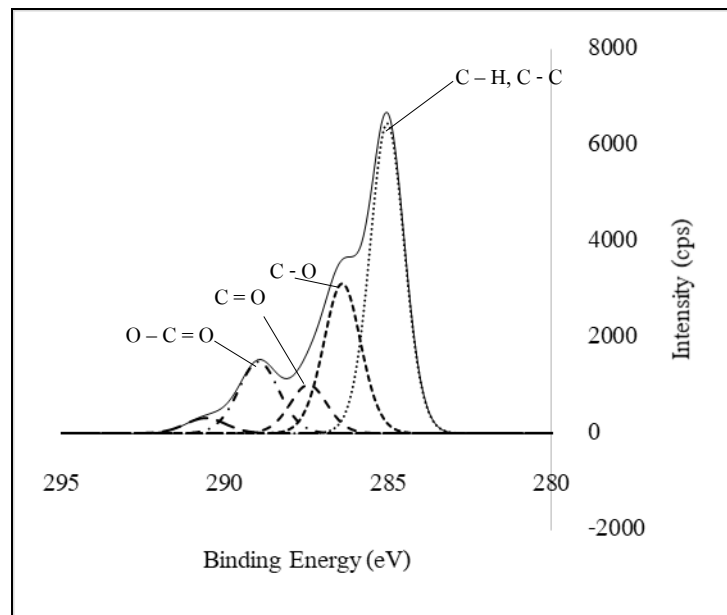
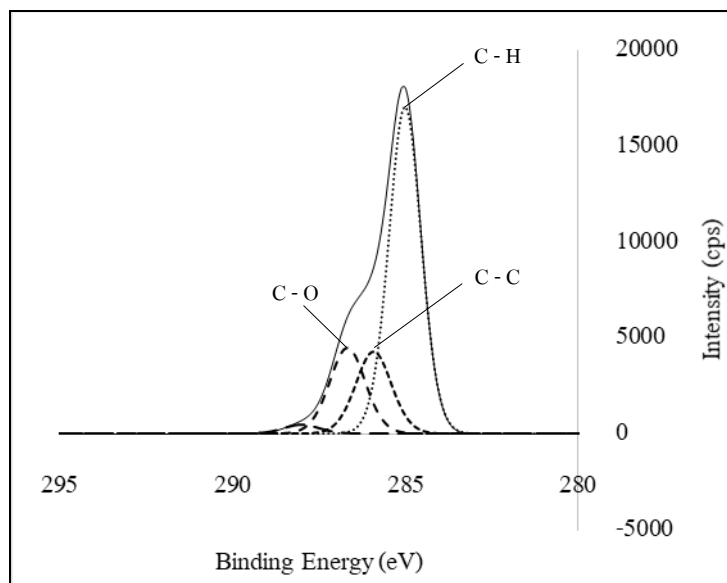
ผลการปรับปรุงผิวเมมเบรนด้วยพลาสมาของแก๊สชนิดต่างๆ และวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค XPS โดยรูปที่ 1 แสดงหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นหลังจากการอบพลาสมาเหล่านั้น



(A) Ar plasma

(B) O₂ plasma

(C) O₂_Ar plasma(D) Ar_O₂ plasma

(E) Ar&O₂ plasma

(F) Untreated

รูปที่ 1 องค์ประกอบด้วยธาตุคาร์บอนบนพื้นผิวเมมเบรนที่ผ่านการอบด้วยพลาสมาจากแก๊สอาร์กอน (A), ออกซิเจน (B), ลำดับของออกซิเจนและอาร์กอน (C), ลำดับของอาร์กอนและออกซิเจน (D), แก๊สผสมของอาร์กอนและออกซิเจน (E) และ ก่อนอบพลาสมา (F)

ภาคผนวก ข

ผลงานเผยแพร่

S. Ruangdit, T. Chittrakarn, S. Anuchit, Y.Tirawanichakul and C.Yuenyao, "Surface modification of PSF/TiO₂ membranes using silane coupling agents and DC plasma technique" *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, Vol 21, No 2, pp. 372 – 380, 2017.

Malaysian Journal of Analytical Sciences, Vol 21 No 2 (2017): 372 - 380
DOI: <https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2102-12>



SURFACE MODIFICATION OF PSF/TiO₂ MEMBRANES USING SILANE COUPLING AGENTS AND DC PLASMA TECHNIQUE

(Modifikasi Permukaan Membran PSF/TiO₂ Menggunakan Ejen Gandingan Silana dan Teknik Plasma DC)

Soraya Ruangdit¹, Thawat Chittrakarn^{1*}, Sudkhet Anuchit¹, Yutthana Tirawanichakul¹, Chalad Yuenyao²

¹Membrane Science and Technology Research Center, Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Phetchabun Rajabhat University, 83 M.11 St.Saraburi-Lom Sak, Muang, Phetchabun 67000, Thailand

*Corresponding author: tawat.c@psu.ac.th

Received: 26 August 2016; Accepted: 8 January 2017

Abstract

Preparation and surface modification of PSF/TiO₂ membranes by DC Ar-plasma were conducted to improve membrane hydrophilicity and gas permeation efficiency. Using TiO₂ as a photocatalyst, photocatalysis could be induced upon the plasma exposure. Radicals from this process led to an increase in the membrane hydrophilicity. In order to improve the dispersion quality of TiO₂ in an organic membrane, methyltrimethoxysilane (TMMS) or ethyltrimethoxysilane (TEMS) was utilized as coupling agents to modify the TiO₂ surface prior to blending. The coupling agents caused organic silane bonds on the TiO₂ surface leading to a better dispersion of nanoparticle on the membrane matrix. The incorporation of modified-TiO₂ tended to decrease membrane water contact angles (WCA) to the lowest value when compared with PSF membranes with unmodified TiO₂ and neat PSF membranes. Results also showed that TMMS could produce better outcomes compared to TEMS. It was found that the modified-TiO₂ could decrease the WCA. More importantly, pressure normalized flux of CO₂ and CH₄ gases of PSF/modified-TiO₂ membrane was found to increase with slightly decrease in the selectivity of CO₂/CH₄.

Keywords: silane coupling agent, surface modification, gas separation membrane, low pressure DC-plasma, polysulfone

Abstrak

Penyediaan dan modifikasi permukaan membran PSF/TiO₂ oleh DC Ar-plasma telah dijalankan untuk meningkatkan kehidrofilikan membran dan kecekapan penyerapan gas. Menggunakan TiO₂ sebagai foto-pemangkin, fotopemangkinan dapat didorong apabila terdedah kepada plasma. Radikal daripada proses ini membawa kepada peningkatan dalam kehidrofilikan membran. Untuk meningkatkan kualiti penyebaran TiO₂ dalam membran organik, metiltrimetoksilana (TMMS) atau etiltrimetoksilana (TEMS) telah digunakan sebagai agen gandingan untuk mengubah suai permukaan TiO₂ sebelum campuran. Ejen-ejen gandingan menyebabkan ikatan silana organik di permukaan TiO₂ yang membawa kepada penyebaran nanopartikel yang lebih baik pada matriks membran. Penggabungan TiO₂ yang diubahsuai cenderung untuk mengurangkan sudut sentuhan air membran (WCA) kepada nilai yang paling rendah berbanding membran PSF dengan TiO₂ yang tidak diubahsuai dan membran PSF kawalan. Keputusan juga menunjukkan bahawa TMMS boleh menghasilkan hasil yang lebih baik berbanding PPSMI. Ia telah mendapati bahawa TiO₂ yang diubahsuai boleh mengurangkan WCA. Lebih penting lagi, tekanan fluks normal gas CO₂ dan CH₄ daripada membran PSF/TiO₂ yang diubahsuai didapati meningkat dengan sedikit penurunan kepilahan CO₂/CH₄.

Kata kunci: ejen gandingan silana, modifikasi permukaan, membran pemisahan gas, tekanan rendah dc-plasma, polisulfon

S. Ruangdit, T. Chittrakarn, Y. Tirawanichakul, W. Chinpa, "Hydrophilic enhancement of polysulfone membrane using Direct Current (DC) plasma" The Proceeding of the 3rd International Conference on Applied Physics and Material Applications. Pattaya, Thailand, May 31 - June 2, 2017.

3rd International Conference on Applied Physics and Material Applications (ICAPMA2017)
Suan Sunandha Rajabhat University, Thailand

ICAPMA
2017

Hydrophilic Enhancement of Polysulfone Membrane using Direct Current (DC) Plasma

Soraya Ruangdit^{1,2,a*}, Thawat Chittrakarn^{1,2,b}, Yutthana Tirawanichakul^{1,2,c},
Watchanida Chinpa^{3,d}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hatyai, Songkhla 90112, Thailand
²Membrane Science and Technology Research Center (MSTRC), Faculty of Science, Prince of Songkla University,
Hatyai, Songkhla 90112, Thailand

³Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hatyai, Songkhla 90112, Thailand

*s.ruangdit@hotmail.com, ^btwat.c@psu.ac.th, ^cyutthana.t@psu.ac.th, ^dwatchanida.c@psu.ac.th

Abstract

The gas separation process is an essential problem in raw biogas and natural gas because of its impurity. And membrane technology for gas separation is interesting and can be solved this problem. Thus the main objective of this research was to prepare and modify Polysulfone (PSF) membrane surface by DC plasma dielectric barrier discharges (DBD). In order to evaluate and study the effect of plasma discharges on membrane hydrophilicity and gas permeation efficiency, DC plasma treatment gases were employed in various operating conditions. After treatment of membrane by DBD plasma, membrane hydrophilicity was determined by water contact angle (WCA) and surface energy value. The experimental results showed that radicals from DBD plasma led to an increase in the membrane hydrophilicity. The DBD Plasma generating with purified oxygen (O₂), purified Argon (Ar) and well-mixing of Ar and O₂ relatively affect to hydrophilic property of PSF membrane. In addition, for determination effect of aging period, the WCA of membrane surface gradually retrieved to the WCA of plasma-untreated condition. But the aging time is different depending on the type of plasma gas treatment. Application of the hydrophilic properties membrane will be employed to separate methane gas from mix methane and carbon dioxide gasses. This procedure also quite positive to separate the mixed gasses small molecules and very little differences in size. The atomic force microscopy (AFM) morphology of the plasma-treated surface membrane will be presented. Beside that the electronic properties, polarizability and quadrupole moment for the extracted gasses were also discussed.

Keywords: Low temperature plasma, Plasma Polymerization, Surface Modification

Introduction

Nowadays, energy supply is highly dependent on fossil sources such as crude oil, lignite, coal and natural gas. This global problem about GHG emissions is the most worrying because, as an issue that affects food security within many Countries [Office of the National Economic and Social Development Board (NESDB) 2015], it would have a major effect in the long term [Asian Development Bank (ADB) 2014] because it will impact the global supply chain [Thailand Development Research Institute (TDRI) 2007, Alizadeh, Aminnayeri 2012]. The records of the IPCC found that there is a major release of CO₂ and this causes up to 95.11% of GHG emission [ADB 2014]. These non-renewable resources will be diminished quite fast from our world. That make an alternative energy such as biogas to be more interesting. The biogas is a fermentation of organic waste product and so on. It

is comprise of methane (CH₄) 50-80%, carbon dioxide (CO₂) 25-50% and other gasses 0-10% [1]. The efficiency of biogas depends on the concentration of methane gas. So, we would like to separate CO₂ from biogas that will enhance the efficiency of biogas by using membranes technology. Membrane separation technology is based on physical or chemical interaction. In general, we can separate gas by the kinetic diameter of gas but gas separation has trade-off relation between permeability and selectivity [2]. However, we try to optimize between increasing permeability efficiency while have to trade off selectivity of the system by using plasma treatment. Plasma irradiation on the membrane surface will enhance hydrophilicity property. The hydrophilicity property is an important for gas separation due to its quadrupole moment and gas's polarizability as shown in table 1 [3]. Plasma treatments will

permeate CO₂ more than CH₄ molecules that cause a higher polarizability for gas.
Table 1. Physical and electronic properties of gas molecules [3]

Molecule	Kinetic diameter (Å)	Quadrupole moment (10 ⁻⁴⁰ C·m)	Polarizability (10 ⁻²⁴ cm ³)
O ₂	3.20	114	2.91
CO ₂	3.30	0	2.99

Polyulfone (PSF) is one of the polymeric materials used for the preparation of gas separation membranes because of its high intensity, as well as a good chemical and thermal resistance [4]. Furthermore, the separation property of PSF is in acceptable levels. Therefore, many research groups are working on the enhancement of membranes separation properties for CO₂/CH₄. Kouruang et al. (2015) [3] investigated the effect of ultraviolet-ray (UV) 312 nm that bombarding onto PSF membranes. UV rays can enhance the polar component and surface energy of the bombarded membranes surface. So, the CO₂/CH₄ selectivity of UV treated membranes was increased from untreated membranes. Bas et al. (2006) [5] modified the surface of Nylon membrane by irradiating them with an argon plasma. The result show that argon plasma treatment can remove sulfonic acid groups on the surface, but it can create peroxide groups, which helped to increase the hydrophilicity of the membrane surface as well. Modarresi et al. (2012) [6] studied the effect of O₂ plasma modification on PSF membrane surface. O₂ plasma can create C=O containing functional groups and decrease the water contact angle of the surface of the treated sample. Therefore, O₂ treatment of the plasma enhanced the CO₂/CH₄ selectivity in comparison to the untreated membrane. Permeance of CO₂ and CH₄ and the ideal CO₂/CH₄ separation factor (selectivity) was evaluated by equation 1 and 2 [7]:

$$\text{Permeance} = \left(\frac{P}{l} \right) - \frac{Q}{\Delta P A} \quad (1)$$

$$\text{Ideal selectivity} = \alpha_{ij} = \left(\frac{P_i}{P_j} \right) \quad (2)$$

where P is the permeability, l is the skin layer thickness, A is the membrane effective area, Q is the volumetric flow rate, ΔP is the pressure difference across the membrane, α is the ideal gas separation factor, and i,j are types of gas. The unit of permeance

is GPU while 1 GPU is equal to 10⁻⁶ cm³ (STP)·cm⁻²·s·cm Hg. In this study, the type of plasma discharge gas can have a different effect on the PSF membrane surface, thus, using oxygen, argon and argon oxygen mixture plasma might give different hydrophilicity results characterized by water contact angle (WCA) and surface energy. WCA of plasma treated PSF membranes show that the aging time of the hydrophilic property depends on the plasma gas type. Atomic force microscopy shows the morphology and surface roughness of the treated membranes.

Materials and Methods:

Pellets of PSF (UDEL P-1700) were supplied by Solvay (China). Polymer solvents included N,N-dimethylacetamide (DMAc) and tetrahydrofuran (THF) were purchased from Sigma-Aldrich (Singapore) and ACI Lab-scan (Australia), respectively. Non-solvents, including ethanol (EtOH) and methanol (MeOH) were supplied by Merck. Methane (CH₄), carbon dioxide (CO₂) and oxygen (O₂) with purity of 99.5% and 99.9%, respectively were supplied by Linde (Thailand) Co. Ltd. while Ar/O₂ mix gas with 20.80% purity was supplied by Linde (Thailand) Co. Ltd.

Asymmetric, flat-sheet PSF membranes were prepared with a dry-wet phase-inversion technique. Dope solution with about 22 wt-% PSF, 31.05 wt-% DMAc, 31.05 wt-% THF, and 14.9 wt-% ethanol was made. In the first step of membrane preparation, PSF pellets were dried at 80 °C for 24 hours to remove moisture. The solution was cast on a glass plate with a thickness of 150 μm at room temperature. Before the membrane was submerged in a coagulation bath of RO water we dry at room temperature for 15 min. The membrane was then moved to a methanol bath for solvent exchange for 2 hrs, then dried under ambient conditions for 24 hrs, and finally dried under vacuum at 70 °C for 12 hrs before testing.

The DC-glow discharge plasma at low pressure used for the treatment of PSF membranes was generated in a cylindrical vacuum chamber of 255 mm diameter and 381 mm length. The membrane sample was placed on top of an anode electrode as shown in Figure 1. After the membrane sample was loaded, the vacuum pump was started to evacuate the base pressure down to about 0.1 mbar. The working gas was fed into the chamber till the pressure has reached about 0.25 mbar. The pressure was kept constant throughout the plasma treatment. Discharge power and treatment time were 60 W and 4 min, respectively. Using O₂, Ar and Ar/O₂ mix gas are the

working gas in order to compare the effect on the membrane surface.

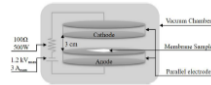


Figure 1. Diagram of the membrane sample placed on top of the anode electrode in a DC plasma system used in this work

Results and Discussion

The WCAs of membranes after treated by plasma decreased when compared with the untreated plasma as shown in Figure 2. WCAs of membranes treated by O₂, Ar, Ar/O₂ plasma and untreated plasma membrane were equal to 24.17, 51.11, 20.03, and 86.40 degrees, respectively. One can notice that O₂ and Ar/O₂ plasma can decrease the WCA of the membrane more than the Ar plasma, while the WCA values of the membrane treated with O₂ and Ar/O₂ plasma were close. The aging times of the WCA degree of membranes treated with O₂ and Ar/O₂ plasma are quite difference as shown in Figure 2. The recovery rate of WCAs in the membrane treated with Ar/O₂ plasma increased to 56.11 degrees after being stored at room temperature for 28 days, while the membrane treated with O₂ plasma showed during the same aging time about 78.50 degrees. It is clear that WCAs of membranes treated with Ar/O₂ plasma at an aging time of 28 days recovered slower than membranes treated with O₂ plasma.

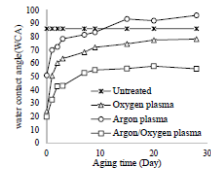


Figure 2. Variation of WCA with an aging time of 28 days of untreated and oxygen, argon and argon/oxygen mix gas plasma treated membranes.

The surface energy of solids has two components, a polar component and a dispersive component. Both components contribute to the total surface energy [8]. Results are shown in Figure 3, here using water, formamide, and ethylene glycol for calculating the surface energy. The data confirm the hydrophilic property of the membrane treated with plasma. O₂ and Ar plasma treated surface membranes have similar surface energy values and with a high polar

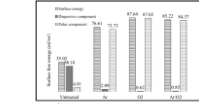


Figure 3. Change of surface free energy after plasma treatment.

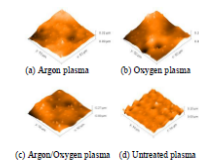


Table 2. Permeation and selectivity of CO₂, CH₄ and CO₂/CH₄ for both untreated and Argon plasma treated PSF Membranes at pressure of 5 bar.

Membrane	(P/l) × 10 ¹⁰		α _{ij}
	CO ₂	CH ₄	
Untreated	139.80	99.50	1.40
Argon/Oxygen plasma treated	157.36	77.88	2.02

Summary

The effect of Ar, O₂ and Ar/O₂ plasma modification on the PSF membranes can enhance the hydrophilic property and create more roughness on the membrane surface. While the surface free energy on the PSF membranes increased the WCA of the O₂ and Ar/O₂ plasma treated membranes decreased more than for the ones treated with Ar plasma. However,

the WCA recovering of the membrane that treated with Ar/O₂ plasma was slower than for the ones treated with O₂ plasma at an aging time of 28 days. The CO₂/CH₄ separation property of the Ar plasma treated membranes was about 44.28 % enhanced from untreated samples.

References

- [1] P. O. Samuel. Journal of Environmental Engineering 8(4) (2015) 79-89.
- [2] A.F. Ismail, K.C. Khube and T. Matsumura. Springer International Publishing Switzerland (2015) DOI 10.1007/978-3-319-01095-3.
- [3] S. Kouruang, S. Sirjirakul, P. Wanichapichart, L. Yu and T. Chitrakorn. Journal of Applied Polymer Science (2015), DOI: 10.1002/app.42074.
- [4] Y. Zhang and P.Lin. Journal of Membrane Science 493 (2015) 275-284.
- [5] B. Bas, D. Kim, H.J. Kim, T.H. Lim, I.H. Oh and H.Y. Ha. Journal of Physical Chemistry 110 (2006) 4240-4246.
- [6] S. Modarresi, M. Soltanabadi, S.A. Mousavi and I. Shabani. Journal of Applied Polymer Science 124 (2012) E199-E204.
- [7] S.C. Peeth and W.J. Koros. Journal of Membrane Science 81 (1993) 71-88.
- [8] R.S. Juang, W.T. Hou, Y.C. Huang, Y.C. Tseng and C. Huang. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 46 (2010) 420-426.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นางสาวโสธญา เรืองดิษฐ์		
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5810220077		
วุฒิการศึกษา	วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
	วท.บ.(ฟิสิกส์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2557

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

ปีการศึกษา 2554 จนถึงปัจจุบัน ได้รับทุนจาก โครงการพัฒนากำลังคนทางด้านวิทยาศาสตร์
(ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย)

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

S. Ruangdit, T. Chittrakarn, S. Anuchit, Y.Tirawanichakul and C.Yuenyao, "Surface modification of PSF/TiO₂ membranes using silane coupling agents and DC plasma technique" *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, Vol 21, No 2, pp. 372 – 380, 2017.

S. Ruangdit, T. Chittrakarn, Y. Tirawanichakul, W. Chinpa, "Hydrophilic enhancement of polysulfone membrane using Direct Current (DC) plasma" The Proceeding of the 3rd International Conference on Applied Physics and Material Applications. Pattaya, Thailand, May 31 - June 2, 2017.