

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 บทนำต้นเรื่อง

ปัจจุบันมีการใช้เมมเบรนกันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่าง ๆ โดยนำไปใช้ในกระบวนการแยกสาร และการประยุกต์ใช้งานทางวิทยาศาสตร์ (Fleischer, et al., 1975) ข้อดีของการใช้เมมเบรน คือสามารถกรองสิ่งปนเปื้อนขนาดเล็กมาก (เช่น ยาฆ่าแมลง พยาธิต่างๆ) อีกทั้งยังช่วยลดปริมาณสารเคมีตกค้างต่างๆได้

เมมเบรนพวกนี้ส่วนมากต้องสั่งซื้อมาจากต่างประเทศและมีราคาแพงซึ่งขั้นตอนการผลิตจะถูกปกปิดเอาไว้จึงจำเป็นต้องมีการค้นคว้าถึงวิธีการผลิตเพื่อที่จะได้เป็นความรู้พื้นฐานในการผลิตขึ้นมาใช้เอง จากการศึกษาพบว่าเมื่ออนุภาค เช่น อนุภาคแอลฟาหรือ นิวเคลียสของธาตุอื่นเคลื่อนที่เข้าไปในวัตถุที่เป็นฉนวนทำให้เกิดการเสียหาย หรือเกิดเป็นแนวทางตามรอยของอนุภาคที่พุ่งชน (Track Particle) ที่สามารถนำมาวิเคราะห์ได้ ร่องรอยนี้ถูกตรวจพบโดยตรงครั้งแรก โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy: TEM) ต่อมาพบว่าโครงสร้างที่ถูกทำลายนี้ ถ้าใช้สารเคมีที่เหมาะสมสามารถทำให้ร่องรอยนี้ขยายกว้างขึ้น จนแสงผ่านได้และสามารถมองเห็นได้โดยกล้องจุลทรรศน์ (Optical microscope) ชนิดทั่วๆ ไปได้ (Fleischer, et al . 1975 ; สมหมาย ช่างเขียน , 2539) ส่วนของการกัดรอยจะเกิดขึ้นสองส่วนคือ บริเวณผิวหน้าของวัสดุ และบริเวณที่เป็นรอยแผ่ของอนุภาค ระยะทางของการกัดรอยที่เกิดขึ้นทั้งสองส่วนนี้จะไม่เท่ากัน (Engel , 1980)

งานวิจัยครั้งนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาเงื่อนไขเบื้องต้นของกลไกการทำให้เกิดรอยรวมทั้งการควบคุมขนาดของรอยที่เกิดขึ้นหลังจากกัดขยายรอยและจำนวนของรอยต่อพื้นที่บนวัสดุที่นำมาทำเมมเบรน โดยเลือกใช้โพลีเมอร์พอลิคาร์บอเนต ซึ่งเป็นวัสดุตัวหนึ่งที่มีความไวต่ออนุภาคที่มีประจุ (Fleischer, et al. 1975) และเหมาะสมกับการกัดรอยเคมีด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) จึงทำให้สามารถควบคุมขนาดรอยและจำนวนรอยต่อพื้นที่เพื่อเป็นพื้นฐานในการผลิตเมมเบรนในขั้นต่อไป

จากการที่กลุ่มวิจัยของ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเมมเบรน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ได้ประสบความสำเร็จเบื้องต้นในการผลิต Micropore Membrane ด้วยเทคนิคทางนิวเคลียร์ ด้วยการระดมยิงแผ่นฟิล์มพอลิคาร์บอเนต (PC) ที่มีความหนา 5  $\mu\text{m}$  ด้วยอนุภาคแอลฟาที่เกิดจากปฏิกิริยานิวเคลียร์ ( $n, \alpha$ ) โดยใช้แหล่งกำเนิดนิวตรอน  $\text{Pu}^{238}\text{-Be}$

ขนาดความแรงรังสี 16 Ci ซึ่งมีอยู่ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ แต่เนื่องจากประสบปัญหาอยู่ 3 ประการคือ

(1) แหล่งกำเนิดนิวตรอนดังกล่าวอยู่ในรูปทรงกระบอกขนาดเล็ก ทำให้ลำรังสีนิวตรอนกระจายออกมาแบบพู่กัน ส่งผลให้รูพรุนบนแผ่นฟิล์มเป็นรูปกรวยเจียงเป็นจำนวนมาก

(2) พลังนิวตรอนของแหล่งกำเนิดที่ใช้มีค่าต่ำมากทำให้ต้องอาบรังสีเป็นเวลานาน

(3) พื้นที่ของเยื่อบางพอลิคาร์บอเนตที่ผลิตได้ในแต่ละครั้งมีจำนวนค่อนข้างน้อย ทำให้เกิดปัญหาในการนำไปตรวจสอบสมบัติทางฟิสิกส์ และสมบัติการกรองต้องล่าช้าเสียเวลามาก

เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและแก้จุดอ่อนของเทคนิคการผลิตรูพรุนที่กล่าวมาข้างต้น จึงได้ประสานงานกับสำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ เพื่อขออนุญาตใช้เครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์เป็นแหล่งกำเนิดนิวตรอนมาทำการระดมยิงเยื่อบางพอลิคาร์บอเนตแทนแหล่งกำเนิดนิวตรอน ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

## 1.2 การตรวจเอกสาร

### 1.2.1 การผลิตรูพรุนบนแผ่นเมมเบรนโดยใช้เทคนิคทางนิวเคลียร์

Yamazaki และคณะ (1996) ผลิตเมมเบรนรูพรุนชนิด แผ่นเมมเบรนชนิดกัดรอยนิวเคลียร์ (Track etched membrane) โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ IEA-RI ที่ตั้งอยู่ ณ IPEN-Sao Paulo โดยใช้นิวตรอนช้า มาทำปฏิกิริยานิวเคลียร์กับยูเรเนียมผลผลิตจากปฏิกิริยาฟิชชันที่ได้จะเข้าไปทำให้เกิดร่องรอยความเสียหายบนแผ่นฟิล์มพอลิคาร์บอเนต (PC) ซึ่งสามารถควบคุมขนาดของรอยได้ด้วยการใช้เงื่อนไขการกัดรอย เมมเบรนที่ผลิตได้นี้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูอยู่ระหว่าง 15–100 nm

[Http://www.2spi.com](http://www.2spi.com) (2000) บริษัท Spi ผลิตแผ่นเมมเบรนชนิดกัดรอยนิวเคลียร์จากแผ่น PC มีกระบวนการผลิต 2 ขั้นตอนดังนี้

1. ใช้อุณหภูมิที่ประจุกจากเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์วิ่งเข้าชนแผ่น PC ทำให้เกิดร่องรอยความเสียหายขึ้นบนแผ่นฟิล์มที่เรียกว่า “ รอยแฝง ” (sensitized tracks) โดยที่จำนวนรอยต่อพื้นที่จะขึ้นอยู่กับเวลาที่แผ่นฟิล์มอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์

2. นำแผ่นฟิล์มที่ได้ไปกัดขยายรอยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โดยที่เวลาความเข้มข้น และอุณหภูมิจะเป็นตัวแปรที่ควบคุมขนาดของรูบนเมมเบรนและใช้ in-line air flow เป็นตัววัดว่าควรหยุดปฏิกิริยาของสารละลาย NaOH เมื่อไร

Gopalani และคณะ (2000) เตรียม แผ่นเมมเบรนชนิดกัทรอยนิวเคลียร์ จาก polyester (polyethyleneterephthalate) โดยการเร่งไอออน  $^{28}\text{Si}^+$  พลังงาน 120 MeV ให้ผ่านเข้าไปใน polyester แล้วนำไปผ่านกระบวนการกัทรอยเพื่อขยายรอยความเสียหายที่เกิดจากไอออน  $^{28}\text{Si}$  แผ่นเมมเบรนชนิดกัทรอยนิวเคลียร์ที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูอยู่ระหว่าง 0.4 – 1.4  $\mu\text{m}$  โดยสามารถศึกษาสมบัติของเมมเบรนที่ได้โดยใช้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopes (SEM))

<http://www.osmonics.com> (2000) บริษัท osmonics ผลิตแผ่นเมมเบรนชนิดกัทรอยนิวเคลียร์ด้วยแผ่น PC โดยแบ่งเป็นขั้นตอนดังนี้

1. ให้ผลผลิตจากปฏิกิริยาฟิชชัน จากเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์วิ่งเข้าชนแผ่น PC เส้นทางการอนุภาควิ่งผ่านแผ่น PC จะเกิดเป็นร่องรอยความเสียหายขึ้น (Track) จำนวนรอยต่อพื้นที่ขึ้นกับเวลาที่แผ่น PC ทำปฏิกิริยากับผลผลิตจากปฏิกิริยาฟิชชัน โดยวิธีนี้ทำให้สามารถควบคุมความหนาแน่นของรูต่อหน่วยพื้นที่ได้

2. เป็นกระบวนการกัทรอยเพื่อขยายรอยความเสียหายที่เกิดจากการวิ่งผ่านของอนุภาคโดยรูที่ได้จะมีลักษณะเป็นทรงกระบอก เวลาในการกัทรอย อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารละลาย จะเป็นตัวกำหนด ขนาดและลักษณะของรู

### 1.2.2 การกัทรอยขยายรอย

Jain และคณะ (1998) พบว่าเมื่อกัทรอยขยายอนุภาค  $^{238}\text{U}$  พลังงาน 17.17 และ 16.34 MeV/u ที่วิ่งผ่านเข้าไปในแผ่น PC (Makrofol-N) และได้ศึกษาตัวแปรต่างๆ ดังนี้ อัตราการกัทรอยขยายในแนวราบ (Bulk Etch Rate,  $V_G$ ), อัตราการกัทรอยขยายในแนวรอยแฉ่ง (Track Etch Rate,  $V_T$ ), มุมวิกฤต (Critical Angle,  $\theta_c$ ), ความไว (Sensitivity,  $S = V_T/V_G$ ), ประสิทธิภาพการกัทรอย (Etching Efficiency,  $\eta = 1 - (V_G/V_T)$ ), พลังงานการกระตุ้นรอยแฉ่ง (Activation Energies for Bulk,  $E_G$ ), การกัทรอย (Track Etching,  $E_T$ ) พบว่าแผ่น PC มีความไวต่อ  $^{238}\text{U}$  โดยมีค่าความคลาดเคลื่อน  $\pm 7\%$  และพลังงานเริ่มต้นที่สามารถทำให้เกิดรอยแฉ่งได้มีค่าประมาณ 0.22 eV

Vilensky และคณะ (1995) ศึกษาโครงสร้างรอยแฉ่งของไอออน Kr พลังงาน 220 MeV บนแผ่น PC sok 10  $\mu\text{m}$  หลังจากนำไปผ่านกระบวนการกัทรอยขยายรอยแล้ว พบว่า มีมวลของแผ่น PC หายไปขณะกัทรอย 20% ความหนาแน่นของรูพุนที่ได้อยู่ในช่วง  $10^8 - 5 \times 10^8$  ion/cm<sup>2</sup> การกัทรอยขยายด้วยสารละลาย KOH ความเข้มข้น 1.5 N อุณหภูมิ 60 °C

Abdel-Naby และคณะ (2001) วิเคราะห์การกักรอยและลักษณะเฉพาะของรอยแผ่งบนแผ่นโพลีเมอร์ โดยใช้ Cellulose nitrate ชนิด LR-155 II SSNTD เป็นตัวตรวจจับพบว่าอนุภาคแอลฟาพลังงานต่ำ (0.5-2 MeV) จะทำปฏิกิริยาได้ดี

### 1.2.3 การหาขนาดและการกระจายของรูบนแผ่นเมมเบรน

Piatkiewicz และคณะ (1999) ได้ใช้ก๊าซไนโตรเจน ( $N_{2(g)}$ ) แทนที่ Isopropanal เพื่อหาขนาดการกระจายของรูบนเมมเบรน ชนิด Polypropylene Hollow Fibbers โดยความดันของก๊าซที่ใช้ขึ้นกับสมบัติเฉพาะของเมมเบรน ซึ่งสามารถทำนายขนาดการกระจายของรูได้โดยใช้ Young-Laplace equation เมื่อรู้ค่า ความดัน ความตึงผิวของ Isopropanal และขนาดของรู

Lee และคณะ (1997) ใช้เทคนิคการแทนที่ด้วยของเหลวที่พัฒนาขึ้นมา เพื่อวัดขนาดการกระจายของรูบนเมมเบรนชนิดรูพรุน การกระจายของรูพรุนบนเมมเบรน Hydrophobic PVDF สามารถวัดได้จาก อัตราการไหลผ่านรูของของเหลวซึ่งอัตราการซึมของเหลวผ่านเมมเบรนจะขึ้นกับความดันที่จ่ายให้ ค่าที่ได้นำไปเปรียบเทียบกับเทคนิคการแทนที่ด้วยของเหลวแบบเดิม (Conventional Liquid Displacement) และ Mercury Intrusion Method พบว่าค่าที่ได้ใกล้เคียงกับ Conventional Liquid Displacement ส่วน Mercury Intrusion Method ค่าที่ได้แตกต่างกันเนื่องจาก Inactive Pore เพราะรูของเมมเบรนจะเสียรูปไปเมื่อความดันสูง

Hernández และคณะ (1998) เปรียบเทียบผิวหน้าและลักษณะการกระจายของรูบนแผ่นเมมเบรนชนิดกักรอยนิวเคลียร์ โดยใช้เทคนิคต่างๆ ได้แก่ Mercury Intrusion, Extended Bubble Point Method, Gas Adsorption-Desorption Technique วัดขนาดและการกระจายของรูพรุนและใช้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, Atomic Force Microscopes ศึกษาผิวหน้าของแผ่นเมมเบรน พบว่า เมื่อก๊าซผ่านเข้าไปในรูที่แคบจะหาการกระจายของรูได้ และ Atomic Force Microscopes สามารถมองเห็นความขรุขระของผิวหน้าเมมเบรนได้

Hernández และคณะ (1996) ใช้ การเทคนิคการแทนที่ด้วยฟองอากาศแบบวิกฤต (A critical analysis of the bubble point extended method) หาขนาดการกระจายของรูของ เมมเบรนชนิดกักรอย ระดับไมโคร (track etched microporous polycarbonate membrane) ขนาด 0.1 ถึง 5  $\mu\text{m}$  โดยที่ขนาดการกระจายของรูพรุนขึ้นอยู่กับ อัตราการไหล

Jakobs and Koros (1997) ใช้เทคนิคฟองอากาศ (Bubble Point Technique) หาขนาดใหญ่ที่สุด และขนาดการกระจายของรูของ เซรามิกเมมเบรน (Ceramic Membrane)

Yamazaki และคณะ (1998) ใช้ Gas Permeation Method วิเคราะห์แผ่นเมมเบรนชนิดกักรอยนิวเคลียร์ที่มีขนาดของรูน้อยกว่า 100 nm พบว่าอัตราการซึมผ่านของก๊าซจะมากขึ้น

เมื่อ Molecular Weight ของก๊าซลดลง และหาค่าของรูได้จากสมการของ Knudsen ผลที่ได้นำมาเปรียบเทียบกับภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด

#### 1.2.4 การใช้ตัวเร่งในการกัดขยายรอย

Khayrat และคณะ (1995) ได้ทดสอบการอบแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) บนแผ่น CR-39 ดังนี้ ใช้อุณหภูมิจากผลผลิตของปฏิกิริยานิวเคลียร์ และอุณหภูมิจาก Cf-252 พบว่าการอบอุณหภูมิก่อนอบ UV จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูใหญ่กว่า อบ UV ก่อน และอัตราการกัดขยายรอยจะสูงกว่าการไม่อบ UV

Deepak และคณะ (2000) ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการกัดขยายรอยดังนี้

รูปแบบ	การทดลอง	อัตราการกัดขยาย ( $\mu\text{m/hr}$ )
ไม่มีการเร่ง	-	0.52
IR	อบแสง IR 1 ชั่วโมง	0.81
เลเซอร์	อบแสงเลเซอร์ 1 ชั่วโมง	0.65
UV	อบแสง UV 1 ชั่วโมง	0.78
แกมมา	อบ แกมมา 0.57 Kgy	0.88
สารละลาย PEW	(น้ำ 45 กรัม + KOH 15 กรัม + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 40 กรัม)	3.93

### 1.3 วัตถุประสงค์

พัฒนาวิธีการที่ทำให้เกิดรูพรุนระดับไมโครบนแผ่นเยื่อบางพอลิคาร์บอเนตให้มี ขนาด ความหนาแน่น ลักษณะ และการกระจายของรูพรุน ให้มีคุณภาพใกล้เคียงกับรูพรุนที่ผลิตได้ในเชิงพาณิชย์

#### 1.4 ขอบเขต

ผลิตรูพรุนระดับไมโคร บนแผ่นพอลิคาร์บอเนต ความหนา 6  $\mu\text{m}$  จากปฏิกิริยาทางนิวเคลียร์ของนิวตรอนช้า ( $n, \alpha$ ) และนิวตรอนเร็ว (recoil proton จาก  $(n, n')$ ) โดยใช้เทคนิคการกัดขยายนิวเคลียร์