

อิทธิพลของขนาดรูพรุนและประจุ ของเยื่อแผ่นอัลตราฟิลเตรชันที่มีต่อค่าฟลักซ์และการกักกัน

เสาวนีย์ เลิศวิไลยศ¹ อนวัช สังข์เพชร² และ รัตนา จิระรัตนานนท์³

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี บางมด ทุ่งครุ กรุงเทพฯ 10140

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียมเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่มีลักษณะไม่สมมาตร และศึกษาอิทธิพลของขนาดรูพรุนและประจุที่มีต่อค่าฟลักซ์และการกักกันสาร โดยทำการเตรียมเยื่อแผ่น 2 ชนิดคือ เยื่อแผ่นที่มีการเชื่อมขวางระหว่างสไตรีนและไดไวนิลเบนซีนโดยวิธีโพลีเมอไรเซชันร่วมกับการเปลี่ยนเฟส และเยื่อแผ่นโพลิสไตรีนซึ่งเตรียมได้โดยวิธีการเปลี่ยนเฟส จากนั้นจึงนำเยื่อแผ่นทั้ง 2 ชนิดที่สังเคราะห์ได้ไปทำปฏิกิริยาการเพิ่มหมู่ซัลโฟนิก โดยการแช่เยื่อแผ่นในกรดซัลฟูริกที่มีความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยปริมาตร จากการศึกษาพบว่า การเตรียมเยื่อแผ่นเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางที่มีค่าความจุของการแลกเปลี่ยนไอออน 0.5 meq/g ต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน 24 และ 48 ชั่วโมง ตามลำดับ การเพิ่มขึ้นของหมู่ซัลโฟนิกนี้สามารถวิเคราะห์โดยการหาค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออนร่วมกับการใช้เทคนิค FTIR

เมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างเยื่อแผ่นด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าเยื่อแผ่นทั้ง 2 ชนิดที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นเยื่อแผ่นไม่สมมาตรที่มีชั้นผิวแบบแน่นเกิดที่ด้านที่สัมผัสกับแผ่นแก้ว เมื่อเปรียบเทียบขนาดและจำนวนของรูพรุนระหว่างเยื่อแผ่นทั้ง 2 ชนิด พบว่าเยื่อแผ่นเชื่อมขวางจะมีจำนวนรูพรุนมากกว่าแต่เป็นรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่าเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวาง เมื่อนำเยื่อแผ่นมาทดสอบค่าฟลักซ์และการกักกันที่ความดัน 10 บาร์ พบว่า หลังการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน ฟลักซ์ของน้ำสะอาดจะมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 50 ส่วนค่าฟลักซ์และการกักกันสีย้อมและ BSA ก็มีค่าเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน แต่การเพิ่มขึ้นของค่าการกักกันของเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางซึ่งมีขนาดรูพรุนใหญ่จะเห็นได้ชัดเจนกว่าเยื่อแผ่นเชื่อมขวางที่มีขนาดรูพรุนเล็กกว่า

¹ นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

² อาจารย์ประจำ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

³ ศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

Effect of Pore Size and Charge of Ultrafiltration Membranes on Flux and Rejection

Saowanee Lertvilaiyot¹ Anawat Sungpet² and Rattana Jiraratananon³

King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangmod, Toongkru, Bangkok 10140

Abstract

This research aimed to synthesize two types of asymmetric cation exchange membranes and to study the effects of pore size and charge on flux and rejection. Crosslinked poly(styrene-co-divinylbenzene), CPS, membranes were prepared by the combination of polymerization and phase inversion, while non-crosslinked polystyrene, NCPS, membranes were prepared by phase inversion. Then, the films were sulfonated with 50 percent by volume sulfuric acid to provide the membranes with ion-exchange capacity (IEC) of 0.5 meq/g. The sulfonation was characterized by infrared spectroscopy and IEC. To obtain the desired IEC, sulfonation time of the NCPS membranes was 48 hrs, while that of the CPS membranes was 24 hrs.

Morphology of CPS and NCPS membranes was studied by Scanning Electron Microscope. It was found that these membranes were asymmetric and the location of the dense skin was always at the solution/glass interface. In comparison with NCPS membranes, CPS membranes possessed the higher number of pores, but the pore size was smaller. The flux and rejection of the membranes were determined at the feed pressure of 10 bar. It was found that pure water flux increased about 50 percent after sulfonation. Rejection of dye and BSA and permeation flux increased as well, especially for NCPS membranes that have larger pore size.

¹ Graduate Student, Department of Chemical Engineering.

² Lecturer, Department of Chemical Engineering.

³ Professor, Department of Chemical Engineering.

1. บทนำ

การใช้งานของกระบวนการเยื่อแผ่นในประเทศยังไม่เป็นที่แพร่หลายมากนัก แต่ก็มีแนวโน้มที่จะเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ สาเหตุสำคัญที่ทำให้การใช้กระบวนการเยื่อแผ่นยังไม่เป็นที่นิยมใช้ในประเทศไทย คือ ความจำเป็นที่จะต้องสั่งซื้อเยื่อแผ่นจากต่างประเทศซึ่งมีราคาสูง ส่งผลให้ต้นทุนในการใช้เทคโนโลยีดังกล่าวสูงเกินกว่าที่โรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ จะสนใจ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาวิธีการสังเคราะห์เยื่อแผ่นอัลตราฟิลเตรชันจากซัลโฟเนตโพลิสไตรีน (Sulfonated Polystyrene) และซัลโฟเนตโพลิสไตรีนโคไดไวนิลเบนซีน (Sulfonated Poly (Styrene-co-Divinylbenzene)) ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้วัตถุดิบที่หาได้ภายในประเทศ ซึ่งน่าจะทำให้ต้นทุนในการผลิตเยื่อแผ่นต่ำกว่าการใช้เยื่อแผ่นที่ผลิตจากต่างประเทศ จึงมีความเป็นไปได้ว่าโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ จะสามารถนำเทคโนโลยีเยื่อแผ่นมาใช้ในอุตสาหกรรมจริง เพื่อช่วยลดต้นทุนช่วยรักษาสิ่งแวดล้อมและเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการผลิต ทั้งนี้มีงานวิจัยที่ศึกษาถึงการเตรียมเยื่อแผ่นไม่สมมาตรจากโพลิสไตรีนอยู่บ้างแล้วดังต่อไปนี้

Byun และ Burford [1] เตรียมเยื่อแผ่นออสโมซิสผันกลับไม่สมมาตรแบบที่มีการเชื่อมขวางซึ่งได้จากการโพลีเมอไรเซชันของสไตรีน และไดไวนิลเบนซีน (DVB) แล้วตามด้วยการเปลี่ยนเฟส (phase inversion) โดยเตรียมสารละลายที่จะนำมาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์ม ที่มีปริมาณ DVB และโพลิสไตรีน (PS) ต่างๆ กัน เพื่อดูผลของปริมาณการเชื่อมขวางที่มีต่อลักษณะโครงสร้างของเยื่อแผ่น และสมรรถนะเยื่อแผ่นออสโมซิสผันกลับ นอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลของการเติมอีลาสโตเมอร์ (elastomer) 2 ชนิดคือ โพลิบิวตะไดอินเฮลว (PBD) และสไตรีนบิวตะไดอิน-บลอคโคโพลีเมอร์ (SB) ที่มีต่อการปรับปรุงโครงสร้างและคุณสมบัติของเยื่อแผ่น ผลการศึกษาพบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของโพลิสไตรีนเท่ากับ 25 เปอร์เซ็นต์ และมีปริมาณ DVB เท่ากับ 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์ เยื่อแผ่นจะมีโครงสร้างไม่สมมาตรคือ ประกอบด้วยส่วนของชั้นรูพรุนด้านที่สัมผัสกับตัวไม่ละลาย และส่วนที่มีโครงสร้างแบบแน่นด้านที่ติดกับแผ่นแก้ว ซึ่งเหมาะสมกับกระบวนการออสโมซิสผันกลับ และจากการศึกษายังพบอีกว่า ที่ความเข้มข้นของ DVB เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์ จะให้ค่าฟลักซ์ของน้ำน้อยที่สุด แต่เปอร์เซ็นต์การกักกันเกลือสูงสุด ส่วนผลของการเติม PBD และ SB เพื่อเพิ่มความอ่อนตัวของเยื่อแผ่นนั้น ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของคุณสมบัติทางกลที่เห็นได้ชัดเจน

Byun, Burford และ Fane [2] เตรียมเยื่อแผ่นแบบไม่สมมาตรของ PS ที่เชื่อมขวางด้วย DVB หลังจากนั้นนำเยื่อแผ่นมาทำปฏิกิริยาการเพิ่มหมู่ซัลโฟนิค (SO_3^-) ด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้น แล้วทำการล้างเยื่อแผ่นด้วยสารละลายที่มี pH เพิ่มขึ้นทีละน้อย เพื่อลดการเปลี่ยนแปลงของ pH อย่างฉับพลัน การเพิ่มของหมู่ซัลโฟนิคสามารถตรวจวัดด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy) และสังเกตผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ DVB ที่มีการเพิ่มหมู่ซัลโฟนิคจากการวัดมุมสัมผัส (contact angle) ของน้ำที่ลดลง และความจุการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange capacity) ที่เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของ DVB สูงขึ้น นอกจากนี้ยังตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของเยื่อแผ่น และวัดสมรรถนะของเยื่อแผ่นออสโมซิสผันกลับ พบว่าทั้งค่าฟลักซ์ของน้ำ และการกักกันเกลือมีค่าสูงขึ้นมาก หลังจากปฏิกิริยาการเพิ่มหมู่ซัลโฟนิคแล้ว

Fujita และ Soane [3] ศึกษาและพัฒนาเทคนิคการเตรียมเยื่อแผ่นรูพรุนแบบไม่สมมาตรที่เกิดการเชื่อมขวางจากสไตรีนไดไวนิลเบนซีนโคโพลิเมอร์ [Poly (Styrene-co-Divinylbenzene)] โดยนำสารละลายที่จะทำการขึ้นรูปที่ประกอบด้วย สไตรีน DVB เบนโซอินซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยแสง (photo-initiator) และ PS มาละลายในตัวทำละลายผสม แล้วนำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มบนแผ่นแก้ว จากนั้นจึงทำการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) เพื่อให้เกิดโพลิเมอไรเซชันแล้วทำให้เกิดการแยกเฟสในอ่างของตัวไม่ละลาย จากนั้นจึงทำการศึกษากลไกการเกิดเป็นเยื่อแผ่นผลของการเชื่อมขวาง ชนิดของตัวทำละลาย และตัวไม่ละลายที่มีผลต่อขนาดรูพรุน และโครงสร้างของเยื่อแผ่น นอกจากนี้ยังทำการศึกษาความทนทานของโครงสร้างเยื่อแผ่นต่ออุณหภูมิและตัวทำละลาย

จากการศึกษาพบว่าเยื่อแผ่นที่เตรียมได้จะมีลักษณะไม่สมมาตร มีความหนาของชั้นผิวประมาณ 0.5 ถึง 2.0 ไมโครเมตร โดยในระหว่างที่เกิดโพลิเมอไรเซชัน แผ่นแก้วซึ่งมีแรงดึงผิวมากจะดึงดูดโพลิเมอร์จากสารละลายให้เข้ามาใกล้ ทำให้ที่ผิวหน้าแผ่นแก้วมีความเข้มข้นของโพลิเมอร์สูง ซึ่งที่บริเวณนี้จะกลายเป็นชั้นผิวที่มีโครงสร้างแบบแน่นต่อไป ส่วนการแยกเฟสจะเกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยา และจะเกิดสมบรูณ์เมื่อเจลที่เกิดขึ้นเกิดการแข็งตัวในอ่างของตัวไม่ละลาย เนื่องจากการแพร่ของตัวไม่ละลายเข้าไปในฟิล์มของโพลิเมอร์ และสุดท้ายจะได้โครงสร้างที่เป็นรูพรุนเกิดขึ้นด้านที่ฟิล์มสัมผัสกับตัวไม่ละลาย จากการศึกษาอีกพบว่า การเชื่อมขวางจะเกิดได้มากขึ้นเมื่อเวลาในการเกิดโพลิเมอไรเซชันก่อนเกิดการแยกเฟสมีมากขึ้น ส่งผลให้ขนาดของรูพรุนที่ผิวด้านที่สัมผัสกับตัวไม่ละลายมีขนาดใหญ่ขึ้น ในขณะที่รูพรุนด้านที่ติดกับแก้วจะมีขนาดเล็กกลง จากการศึกษาชนิดของตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมเยื่อแผ่นพบว่า N-Methylpyrrolidone (NMP) จะทำให้เยื่อแผ่นมีความเป็นรูพรุนสูง และการใช้เมทานอลร่วมกับน้ำเป็นตัวไม่ละลายผสม (co-nonsolvent) จะทำให้ส่วนที่เป็นรูพรุนปราศจาก รูขนาดใหญ่ (macrovoid) และอัตราส่วนการผสมของน้ำและเมทานอลไม่มีผลกับขนาดของรูพรุน (pore size) แต่จะมีผลกับความถี่ในการเกิดรูพรุน (pore frequency) แทน โดยยังมีน้ำเป็นส่วนผสมมาก เยื่อแผ่นก็ยังมีโครงสร้างแน่นขึ้น เมื่อทดสอบความทนทานของเยื่อแผ่นต่ออุณหภูมิและตัวทำละลายพบว่า ที่อุณหภูมิ 100 °ซ โครงสร้างของเยื่อแผ่นยังคงประกอบด้วยส่วนที่เป็นรูพรุน แต่เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 128 °ซ และ 147 °ซ โครงสร้างรูพรุนบางส่วนจะแน่นขึ้น โดยเฉพาะที่บริเวณใกล้ๆ กับชั้นผิว และเมื่อใช้คาร์บอนเตตระคลอไรด์เป็นตัวทำละลายสำหรับทดสอบความทนทานของโครงสร้างรูพรุน พบว่าโครงสร้างรูพรุนของเยื่อแผ่นไม่ถูกทำลาย ซึ่งเป็นผลมาจากการเชื่อมขวางด้วย DVB

จากการสำรวจงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า มีการเตรียมเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแบบเนื้อเดียวและแบบเนื้อผสมที่มีการเชื่อมขวางระหว่างสไตรีนและไดไวนิลเบนซีน ซึ่งเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแบบเนื้อเดียวสามารถเตรียมได้โดยวิธีการเปลี่ยนเฟส การเปลี่ยนเฟสนี้เกิดจากการแช่แผ่นฟิล์มโพลิเมอร์ในอ่างตัวไม่ละลาย หรือโดยการใช้ความร้อน งานวิจัยที่ผ่านมาได้ทำการศึกษา

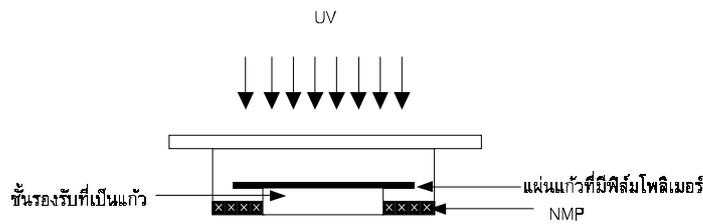
ตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อลักษณะโครงสร้างและสมรรถนะของเยื่อแผ่นเช่น ความเข้มข้นเริ่มต้นของสไตรีน PS และ DVB ชนิดของตัวทำละลาย/ตัวไม่ละลาย เวลาการฉายแสง และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มหมู่ซัลโฟนิค เป็นต้น สำหรับงานวิจัยนี้มีความสนใจในการศึกษาการเตรียมเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแบบที่มีการเชื่อมขวาง และแบบที่ไม่มีการเชื่อมขวางระหว่างสไตรีน และไดไวนิลเบนซีนโดยวิธีการเปลี่ยนเฟส ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถจัดเตรียมอุปกรณ์การสังเคราะห์เยื่อแผ่นได้ไม่ยาก โดยอาศัยข้อมูลงานวิจัยจากต่างประเทศเกี่ยวกับความเข้มข้นของสาร และชนิดของตัวทำละลายที่เหมาะสมในการเตรียมสารละลายสำหรับการขึ้นรูป และชนิดของตัวไม่ละลายที่ใช้ในการตกตะกอนโพลีเมอร์ นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังทำการศึกษาผลของประจุในสายโซ่โพลีเมอร์ที่มีต่อการกักกันสารที่มีประจุ เช่น สีย้อม และโปรตีน (เนื่องจากเยื่อแผ่นที่ผลิตได้มีคุณสมบัติเป็นเยื่อแผ่นอัลตราฟิลเตรชัน) และทำการเปรียบเทียบลักษณะโครงสร้างและสมรรถนะของเยื่อแผ่นแบบที่มีการเชื่อมขวางและแบบที่ไม่มีการเชื่อมขวางเพื่อให้ทราบถึงอิทธิพลของตัวเชื่อมขวางที่มีต่อคุณสมบัติทางกายภาพ และคุณสมบัติการกักกันสารของเยื่อแผ่น

2. วิธีดำเนินงานวิจัย

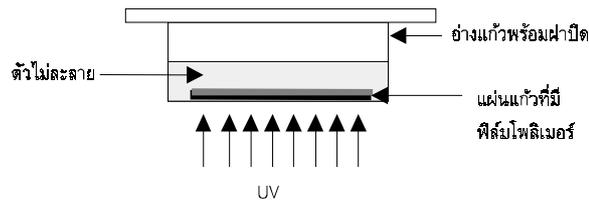
2.1 อุปกรณ์และสารเคมี

อุปกรณ์การสังเคราะห์เยื่อแผ่นประกอบด้วยชุดอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปเยื่อแผ่นซึ่งมีลักษณะเป็นอ่างแก้วที่มีฝาปิด ภายในประกอบด้วยชั้นรองรับที่เป็นแก้ว (glass support) สำหรับวางแผ่นแก้วขนาด 7x7 ซม.² ที่จะใช้ขึ้นรูปฟิล์มโพลีเมอร์ รอบๆ ชั้นรองรับจะมีตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมสารละลายสำหรับการขึ้นรูป เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการแยกเฟสในระหว่างการโพลีเมอไรเซชัน ด้านบนของอ่างแก้วมีหลอดไฟขนาดกำลัง 20 วัตต์ ที่ให้แสง UV ในช่วงความยาวคลื่น 300-460 นาโนเมตร และให้ความเข้มของแสงสูงสุดที่ 365 นาโนเมตร ติดอยู่โดยให้มีระยะห่างระหว่างหลอดไฟกับฝาของอ่างแก้ว 10 ซม. ดังแสดงในรูปที่ 1 (ก) สำหรับชุดอุปกรณ์สำหรับการตกตะกอนประกอบด้วยอ่างแก้วที่มีฝาปิด ซึ่งภายในบรรจุตัวไม่ละลายที่ใช้ในการตกตะกอน ด้านล่างของอ่างแก้วมีหลอดไฟแบบเดียวกับอุปกรณ์ในรูปที่ 1 (ก) ติดอยู่โดยมีระยะห่างจากกันอ่างถึงหลอดไฟ 10 ซม. ดังแสดงในรูปที่ 1 (ข)

แผนผังการจัดอุปกรณ์ในระบบอัลตราฟิลเตรชันแสดงดังรูปที่ 2 โดยมีลักษณะการทำงานดังนี้คือ ปั๊มความดันต่ำหรือ Booster Pump ป้อนสารจากถังป้อน (feed tank) ผ่านเครื่องกรองคาร์ทริดจ์ (cartridge filter) เข้าสู่ปั๊มความดันสูง (high pressure pump) เพื่อเพิ่มความดันของสารป้อน และผ่านเกจวัดความดัน (G_3) เข้าสู่เซลล์บรรจุเยื่อแผ่น รีเทนเททจะไหลผ่านวาล์วควบคุมความดัน (V_5) ผ่านอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน (heat exchanger) กลับสู่ถังป้อนทางท่อรีเทนเทท ส่วนเพอมีเอทที่ผ่านเยื่อแผ่นจะไหลออกทางท่อเพอมีเอท เข้าสู่ที่บรรจุเพอมีเอท แล้วอ่านปริมาตรในการปรับความดันและอัตราการไหลของสารละลายทำได้โดยปรับวาล์วควบคุมความดัน (V_5)

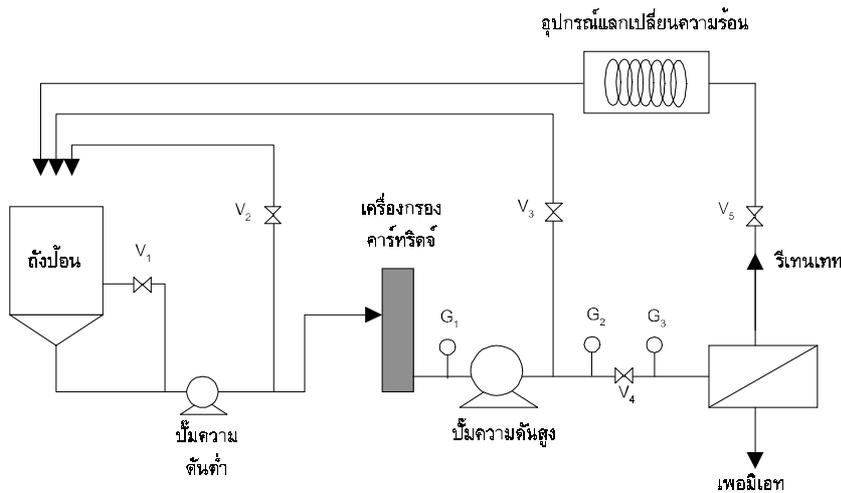


(ก) อุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปฟิล์มและการโพลีเมอไรเซชัน



(ข) อุปกรณ์สำหรับการตกตะกอน

รูปที่ 1 แสดงอุปกรณ์สังเคราะห์เยื่อแผ่น



รูปที่ 2 แสดงแผนผังระบบอัลตราฟิльтраชัน

สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์เยื่อแผ่นประกอบด้วยสไตรีน (styrene) N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) และเบนโซอิน (benzoin) จากบริษัท Fluka จำกัด ไดไวนิลเบนซีน (divinylbenzene, DVB) และเมทานอล (methanol) จากบริษัท Merck จำกัด และโพลีสไตรีน (polystyrene) ซึ่งมี M_w และ M_n เท่ากับ 230,000 และ 140,000 ตามลำดับ จากบริษัท Aldrich จำกัด สารที่ใช้ทดสอบสมรรถนะของเยื่อแผ่นคือสีย้อมรีแอคทีฟสีแดง น้ำหนักโมเลกุล 1,492.1 ดาลตัน ชื่อทางการค้า Cibacron Red H-B 150% จากบริษัท Ciba จำกัด และ BSA (Bovine Serum Albumin) น้ำหนักโมเลกุล 69,000 ดาลตัน จากบริษัท Fluka จำกัด ในการทดลองตลอดจนการเตรียมสารละลายใช้น้ำสะอาดที่ได้จากการบำบัดด้วยออสโมซิสผันกลับและผ่านเครื่องทำน้ำปราศจากอออน Branstead รุ่น E-pure ตามลำดับ

2.2 วิธีการทดลอง

ในงานวิจัยนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วนคือ ส่วนแรกเป็นการสังเคราะห์เยื่อแผ่นแบบไม่สมมาตรที่มีการเชื่อมขวางระหว่างสไตรีนและไดไวนิลเบนซีน (Crosslinked Poly(Styrene-co-Divinylbenzene), CPS) และเยื่อแผ่นแบบไม่สมมาตรที่ไม่เกิดการเชื่อมขวางของโพลีสไตรีน (Non-Crosslinked Polystyrene, NCPS) ส่วนที่สองเป็นการเตรียมเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation-Exchange Membrane) โดยการนำเยื่อแผ่นที่ได้จากส่วนแรกมาทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (Sulfonation) โดยการเพิ่มหมู่ซัลโฟนิก (SO_3^-) เข้าไปในวงเบนซีนของ สไตรีนได้เป็น SCPS (Sulfonated Crosslinked Poly(Styrene-co-Divinylbenzene)) และ SNCPS (Sulfonated Non-Crosslinked Polystyrene) ส่วนที่สามเป็นการตรวจสอบคุณสมบัติต่างๆ ของเยื่อแผ่น ได้แก่ การตรวจสอบโครงสร้างรูพรุนของเยื่อแผ่นด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) การตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีก่อนและหลังปฏิกิริยาซัลโฟเนชันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) การหาความจุของการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-Exchange Capacity) โดยวิธีการไตเตรท การหาฟลักซ์ของน้ำสะอาด การกักกันสีย้อม การกักกันโปรตีน โดยดำเนินการทดลองที่อุณหภูมิ 35 °ซ ความดัน 10 บาร์ อัตราการไหล 5.1 ลิตร/นาที

2.2.1 การสังเคราะห์เยื่อแผ่นแบบไม่สมมาตร

การสังเคราะห์เยื่อแผ่นไม่สมมาตรแบบที่มีการเชื่อมขวาง ทำโดยเทสารละลายที่จะทำการขึ้นรูปปริมาตรประมาณ 1.0 ซม.³ ลงบนแผ่นรองรับที่เป็นแก้วขนาด 7x7 ซม.² ซึ่งวางอยู่บนชั้นรองรับที่ทำด้วยแก้วในอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เยื่อแผ่น ใช้แท่งแก้วช่วยเกลี่ยสารละลายให้เรียบและทั่วทั้งแผ่นกระจก ปิดฝาอุปกรณ์สังเคราะห์เยื่อแผ่นแล้วฉายแสง UV จากด้านบนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วจึงย้ายแผ่นกระจกที่มีฟิล์มที่เกิดโพลิเมอร์โรเซชันบางส่วนไปแช่ในอ่างแก้วที่บรรจุ 0.02 โมลาร์เบนโซอินในสารละลายเมทานอลพร้อมทั้งฉายแสง UV จากด้านล่างอีก 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการแยกเฟสและโพลิเมอร์โรเซชันที่สมบูรณ์ จากนั้นล้างเยื่อแผ่นที่ได้ด้วยน้ำสะอาดแล้วเก็บเยื่อแผ่นที่ได้ในน้ำสะอาดที่อุณหภูมิห้อง

สำหรับการสังเคราะห์เยื่อแผ่นไม่สมมาตรแบบที่ไม่มีการเชื่อมขวางสามารถทำได้โดยเทสารละลายที่จะทำการขึ้นรูปปริมาตรประมาณ 1.0 ซม.³ ลงบนแผ่นรองรับที่เป็นแก้วขนาด 7x7 ซม.² ซึ่งวางอยู่บนชั้นรองรับที่ทำด้วยแก้วในอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เยื่อแผ่น ใช้แท่งแก้วช่วยเกลี่ยสารละลายให้เรียบและทั่วทั้งแผ่นกระจก นำแผ่นกระจกที่มีฟิล์มของสารละลายไปแช่ในอ่างแก้วที่บรรจุสารละลายเมทานอล แช่ทิ้งไว้จนกว่าเยื่อแผ่นจะหลุดออกจากแผ่นกระจก ล้างเยื่อแผ่นที่ได้ด้วยน้ำสะอาดแล้วเก็บเยื่อแผ่นโดยแช่ในน้ำสะอาดที่อุณหภูมิห้อง องค์ประกอบของสารในสารละลายที่จะทำการขึ้นรูปเยื่อแผ่นทั้ง 2 ชนิด แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงองค์ประกอบของสารละลายที่จะทำการขึ้นรูป

สูตร	เยื่อแผ่น	องค์ประกอบ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)				
		สไตรีน	โพลิสไตรีน	DVB	NMP	เบนโซอิน
1	CPS	44.2	25	5	25.3	0.5
2	NCPS	44.2	30.5	-	25.3	-

2.2.2 การเตรียมเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวก

นำเยื่อแผ่นที่สังเคราะห์ได้ และทราบค่าฟลักซ์น้ำสะอาดมาแช่ใน 50% H_2SO_4 ในอัตราส่วนน้ำหนักแห้งของเยื่อแผ่น 0.1 กรัมต่อ H_2SO_4 700 ซม.³ กวนสารละลายตลอดการทำปฏิกิริยาด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็ก โดยดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมงสำหรับเยื่อแผ่น CPS และ 48 ชั่วโมงสำหรับเยื่อแผ่น NCPS ล้างเยื่อแผ่นที่ได้ด้วย 25% และ 5% H_2SO_4 น้ำสะอาดและ 10% NaOH ตามลำดับ ทั้งนี้เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่ได้อยู่ในรูปของเกลือโซเดียม

2.2.3 การตรวจสอบคุณสมบัติของเยื่อแผ่น

ก. การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของเยื่อแผ่นด้วยเครื่อง FTIR

นำเยื่อแผ่นที่อบแห้งแล้วมาบดให้เป็นผงนำผงที่ได้ 3 มก. มาผสมกับ KBr 100 มก. แล้วนำไปใส่เบ้า นำเบ้าที่มีสารตัวอย่างไปวัดด้วยเครื่อง FTIR ที่ความยาวคลื่นในช่วง 600–2,000 ซม.⁻¹ เปรียบเทียบลักษณะและความสูงของสเปกตรัมที่ความยาวคลื่นต่างๆ

ข. การหาความจุของการแลกเปลี่ยนไอออน

แช่เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่อยู่ในรูปโปรตอนในสารละลาย 0.005 N NaOH เป็นเวลา 1 คืน โดยใช้อัตราส่วนน้ำหนักเยื่อแผ่นแห้ง 20 มก. ต่อสารละลาย NaOH 25.00 ซม.³ ปีเปตสารละลาย NaOH ที่ใช้แช่เยื่อแผ่นปริมาตร 10.00 ซม.³ มาไตเตรทด้วย 0.005 N HCl โดยใช้โบรโมธิม์มอลบลูเป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติสารละลายเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีเหลือง นำข้อมูลที่ได้จากการไตเตรทมาคำนวณหาค่าความจุของการแลกเปลี่ยนไอออนในหน่วยมิลลิกรัมสมมูลต่อกรัมของเยื่อแผ่นแห้ง

ค. การตรวจสอบโครงสร้างรูพรุนของเยื่อแผ่นด้วยเครื่อง SEM

อบเยื่อแผ่นในเครื่องอบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 30 °ซ 1 สัปดาห์ แช่เยื่อแผ่นที่อบแห้งแล้วในไนโตรเจนเหลวจนแข็งแล้วหักเยื่อแผ่นขณะที่แข็งทันที เพื่อนำด้านที่ถูกหักไปส่องดูภาพตัดขวาง ส่วนการส่องดูผิวด้านบนและด้านล่างสามารถตัดเยื่อแผ่นเป็นชิ้นเล็กๆ แล้วนำไปติดบนวัสดุรองรับได้ทันทีโดยไม่ต้องแช่ไนโตรเจนเหลว ติดเยื่อแผ่นบนวัสดุรองรับ โดยให้ด้านที่ต้องการส่องอยู่ด้านบน เคลือบเยื่อแผ่นด้วยทองแล้วนำไปส่องด้วยเครื่อง SEM

ง. การหาค่าฟลักซ์น้ำสะอาด

ตัดเยื่อแผ่นให้มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 ซม. จากนั้นนำเยื่อแผ่นไปประกอบเข้ากับเซลล์สำหรับบรรจุเยื่อแผ่น เตรียมน้ำสะอาดปริมาตร 40 ลิตร ใส่ในถังป้อน หาค่าฟลักซ์น้ำสะอาดที่ความดัน 10 บาร์ จากการวัดปริมาตรของเพอมีเอททุกๆ 15 นาที เป็นเวลา 60 นาที

จ. การหาค่าฟลักซ์และเปอร์เซ็นต์การกักกัน BSA

ทำเช่นเดียวกับการหาค่าฟลักซ์น้ำสะอาด แต่ใช้สารป้อนเป็นสารละลาย BSA (น้ำหนักโมเลกุล 69,000) เข้มข้น 250 มก./ลิตร ปริมาตร 40 ลิตร ค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทหาได้จากการวัดปริมาตรของเพอมีเอททุกๆ 15 นาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมงสำหรับเยื่อแผ่น NCPS และ 2 ชั่วโมงสำหรับเยื่อแผ่น CPS SCPS และ SNCPS โดยดำเนินการที่ความดัน 10 บาร์ เก็บตัวอย่างของสารละลายในถังป้อนที่เวลาเริ่มต้น เพอมีเอทและรีเทนเทททุกๆ 30 นาที สำหรับเยื่อแผ่น NCPS และทุกๆ 15 นาที สำหรับเยื่อแผ่น CPS SCPS และ SNCPS เพื่อวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ BSA โดยวิธี Folin Phenol

ฉ. การหาค่าฟลักซ์และเปอร์เซ็นต์การกักกันสีย้อม

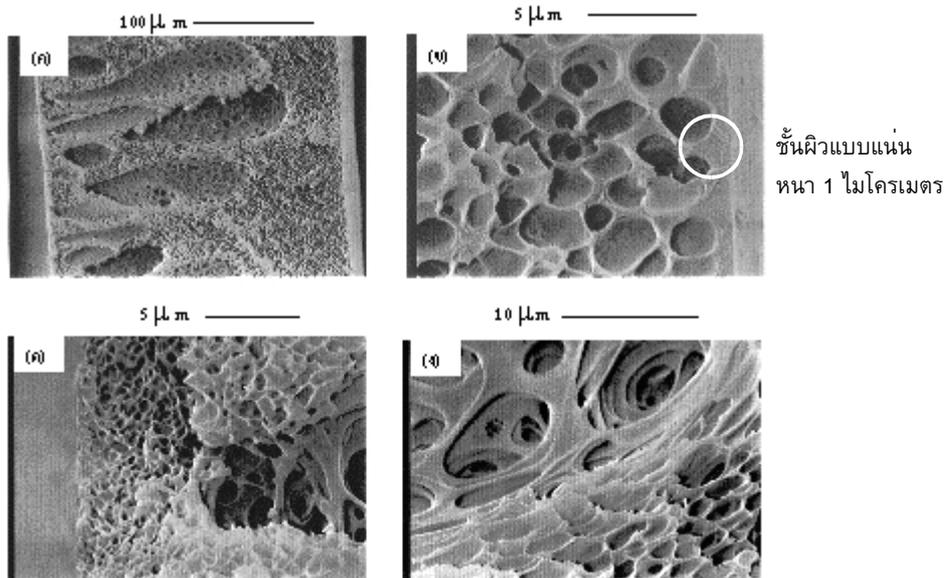
ดำเนินการทดลองเช่นเดียวกับการหาค่าฟลักซ์และเปอร์เซ็นต์การกักกัน BSA แต่เปลี่ยนสารละลายในถังป้อนเป็นสารละลายสีย้อมสังเคราะห์เข้มข้น 100 พีพีเอ็ม และทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นของสีโดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโคปี

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

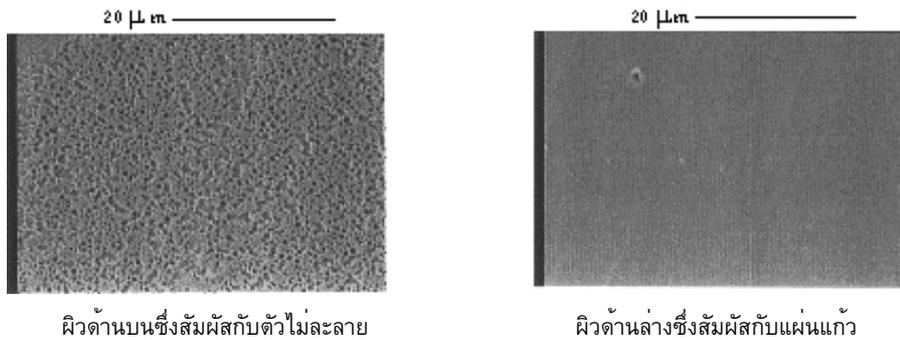
3.1 การตรวจสอบโครงสร้างและขนาดรูพรุนของเยื่อแผ่นด้วยเครื่อง SEM

จากรูปที่ 3 (ก) จะเห็นได้ว่าเยื่อแผ่นที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะโครงสร้างที่ไม่สมมาตร โดยจะประกอบด้วยส่วนของชั้นรูพรุนทางด้านผิวที่สัมผัสกับตัวไม่ละลาย และส่วนของชั้นผิวแบบแน่นทางด้านผิวที่ติดกับแผ่นแก้ว ซึ่งแสดงภาพขยายของแต่ละส่วนดังในรูปที่ 3 (ค) และ 3 (ข) ตามลำดับ จากรูปที่ 3 (ข) จะเห็นได้ว่าชั้นผิวแบบแน่นมีความหนาประมาณ 1 ไมโครเมตร และรูพรุนบริเวณใกล้ๆ ชั้นผิวแบบแน่นจะมีขนาดประมาณ 1-3 ไมโครเมตร เยื่อแผ่นที่มีชั้นผิวแบบแน่นอยู่ติดกับแผ่นแก้วเช่นนี้จะเรียกว่าเป็น Inverse Skinned Membrane ซึ่งต่างจากเยื่อแผ่นทั่วๆ ไป ที่มีชั้นผิวแบบแน่นอยู่ด้านที่สัมผัสกับตัวไม่ละลาย การที่ชั้นผิวแบบแน่นเกิดที่ผิวด้านที่ติดกับแก้ว ก็เนื่องมาจากแผ่นแก้วมีค่าแรงตึงผิว (Surface Tension) สูง จึงดึงดูดให้โพลิเมอร์เข้ามาใกล้ผิวหน้า ทำให้ความเข้มข้นของโพลิเมอร์ที่บริเวณผิวของแผ่นแก้วมีมากกว่าบริเวณอื่นๆ จึงเกิดการดูดซับของโพลิเมอร์ลงบนผิวหน้าของแผ่นแก้ว [3] เมื่อพิจารณาบริเวณส่วนของชั้นรูพรุน พบว่ามีรูขนาดใหญ่ เกิดขึ้นจำนวนมาก รูขนาดใหญ่เหล่านี้เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสที่เกิดขึ้นทันทีที่แช่ฟิล์มลงในอ่างตกตะกอน ซึ่งจะทำให้ไอของตัวทำละลายที่อยู่ในฟิล์มของโพลิเมอร์แพร่ออกไปไม่ทัน จึงเกิดเป็นช่องว่างขนาดใหญ่ที่มีผนังเป็นรูพรุนขนาดเล็กทะลุถึงกัน [4] ดังจะเห็นได้จากภาพขยาย

บริเวณผนังของรูพรุนขนาดใหญ่ดังแสดงในรูปที่ 3 (ง) สำหรับรูปที่ 4 แสดงผิวด้านบนซึ่งเห็นเป็นรูพรุน และผิวด้านล่างซึ่งมีลักษณะเป็นชั้นผิวแบบแน่นของเยื่อแผ่น เชื่อมขวางซึ่งสนับสนุนผลที่ว่า ชั้นผิวแบบแน่นจะเกิดที่ผิวด้านที่ติดกับแผ่นแก้ว



รูปที่ 3 แสดงภาพตัดขวางของเยื่อแผ่นเชื่อมขวาง
 (ก) ภาพตัดขวาง (ผิวด้านขวาสัมผัสกับแผ่นแก้ว ผิวด้านซ้ายสัมผัสกับตัวไม่ละลาย)
 (ข) ภาพขยายผิวด้านล่างที่สัมผัสกับแผ่นแก้ว
 (ค) ภาพขยายผิวด้านบนที่สัมผัสกับตัวไม่ละลาย
 (ง) ภาพขยายบริเวณรูพรุนขนาดใหญ่



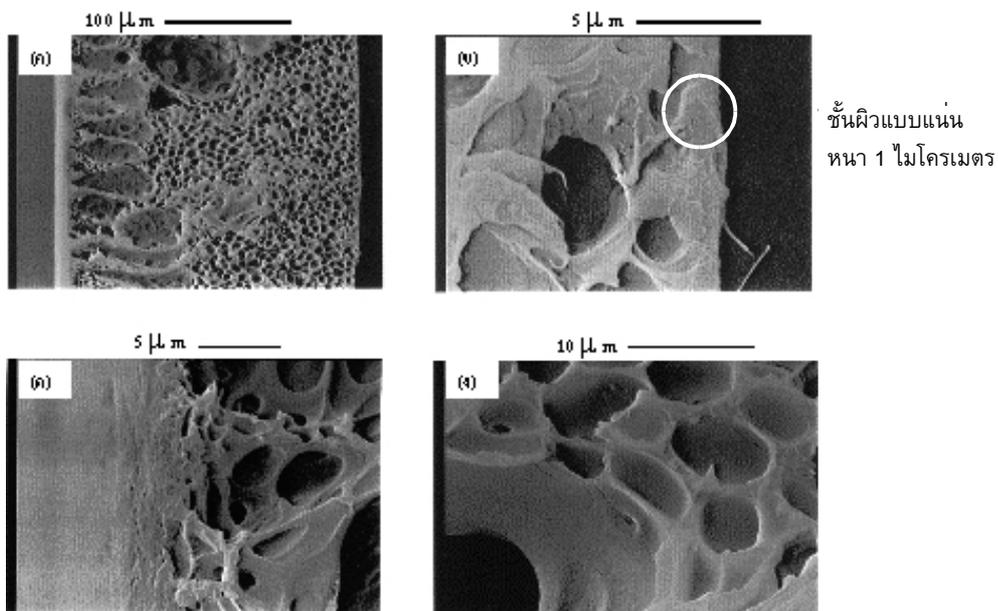
ผิวด้านบนซึ่งสัมผัสกับตัวไม่ละลาย

ผิวด้านล่างซึ่งสัมผัสกับแผ่นแก้ว

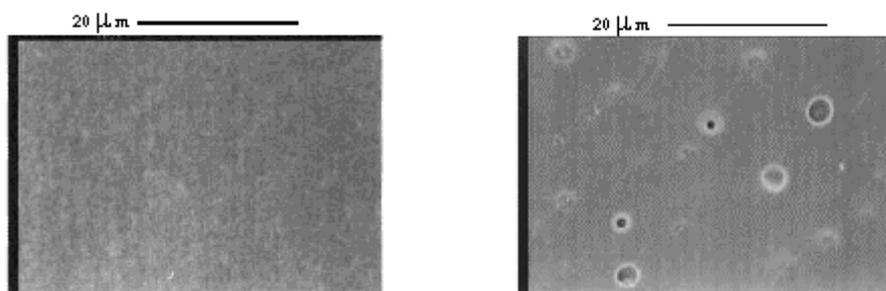
รูปที่ 4 แสดงลักษณะผิวด้านบนและด้านล่างของเยื่อแผ่นเชื่อมขวาง

ส่วนในกรณีของเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวาง พบว่าโครงสร้างของเยื่อแผ่นที่ดูจากภาพตัดขวาง ในรูปที่ 5 (ก) มีลักษณะเป็นเยื่อแผ่นรูพรุนที่ไม่สมมาตร โดยชั้นผิวแบบแน่นจะเกิดที่ผิวด้านที่สัมผัสกับแผ่นแก้วมีความหนาประมาณ 1-2 ไมโครเมตร และรูพรุนที่บริเวณใกล้ๆ ชั้นผิวแบบแน่นมีขนาดประมาณ 2-4 ไมโครเมตร ซึ่งแสดงภาพขยายในรูปที่ 5 (ข) ในขณะที่ด้านที่สัมผัสกับตัวไม่ละลาย จะมีลักษณะเป็นรูพรุนดังแสดงในรูปที่ 5 (ค) และขนาดของรูพรุนจะใหญ่กว่าเยื่อแผ่นเชื่อมขวาง

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาที่บริเวณที่เป็นชั้นรูปพรุนจะสังเกตเห็นรูขนาดใหญ่เช่นเดียวกับที่พบในเยื่อแผ่นเชื่อมขวาง แต่ที่ผนังของรูขนาดใหญ่ไม่พบรูปพรุนขนาดเล็กเหมือนกับที่พบในเยื่อแผ่นเชื่อมขวาง แต่จะมีลักษณะเป็นชั้นผิวแบบแน่นดังแสดงในรูปที่ 5 (ง) และจากรูปที่ 6 ซึ่งแสดงลักษณะของผิวด้านบนและด้านล่างของเยื่อแผ่น แสดงให้เห็นว่าผิวทั้ง 2 ด้านของเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางนี้ค่อนข้างจะเรียบ และสังเกตเห็นเม็ดกลมๆ บนผิวด้านที่ติดกับแผ่นแก้ว ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นอนุภาคของโพลีเมอร์ที่ตกตะกอนลงมา ส่วนด้านที่สัมผัสกับตัวไม่ละลายจะเห็นรูขนาดเล็กกระจายอยู่ทั่วไป นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบลักษณะผิวด้านที่ติดกับแผ่นแก้วระหว่างเยื่อแผ่นเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวาง พบว่าเยื่อแผ่นเชื่อมขวางจะมีผิวที่เรียบและแน่นกว่าเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวาง



รูปที่ 5 แสดงภาพตัดขวางของเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวาง
 (ก) ภาพตัดขวาง (ผิวด้านขวาสัมผัสกับแผ่นแก้ว ผิวด้านซ้ายสัมผัสกับตัวไม่ละลาย)
 (ข) ภาพขยายผิวด้านล่างที่สัมผัสแผ่นแก้ว
 (ค) ภาพขยายผิวด้านบนที่สัมผัสตัวไม่ละลาย
 (ง) ภาพขยายบริเวณรูขนาดใหญ่



ผิวด้านบนซึ่งสัมผัสกับตัวไม่ละลาย

ผิวด้านล่างซึ่งสัมผัสกับแผ่นแก้ว

รูปที่ 6 แสดงลักษณะผิวด้านบนและด้านล่างของเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวาง

จากงานวิจัยของ Fujita และ Soane [3] พบว่า ถ้าการแพร่ของตัวทำละลายออกจากฟิล์ม เกิดได้ช้ากว่าการแพร่เข้ามาของตัวไม่ละลาย เยื่อแผ่นที่ได้จะมีจำนวนรูพรุนมาก ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบ จำนวนรูพรุนระหว่างเยื่อแผ่นเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวาง พบว่าเยื่อแผ่นเชื่อมขวางจะมี จำนวนรูพรุนมากกว่า แต่เป็นรูที่มีขนาดเล็ก ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากผลของการเชื่อมขวางด้วย DVB ซึ่งจะช่วยให้สายโซ่ของโพลีเมอร์อยู่ใกล้ชิดกันมากขึ้น การแพร่ออกของตัวทำละลายจะเกิดได้ ยากกว่าเมื่อเทียบกับเยื่อแผ่นที่ไม่เกิดการเชื่อมขวาง ซึ่งมีช่องว่างระหว่างสายโซ่มาก ดังนั้น เยื่อแผ่นที่มีการเชื่อมขวางจึงมีจำนวนรูพรุนสูงกว่า

3.2 การหาค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออนและการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเคมีของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน

การเชื่อมขวางด้วย DVB ทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของโพลีสไตรีนเพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่าเยื่อแผ่นเชื่อมขวาง เพื่อให้ได้ค่าความจุไอออนเท่ากัน ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออนของเยื่อแผ่น

ชนิดของเยื่อแผ่น	เวลาในการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (ชั่วโมง)	ความจุการแลกเปลี่ยนไอออนหรือ IEC (meq/g)
SNCPs	48	0.5
SCPs	24	0.5

จากตารางที่ 3 พบว่าเยื่อแผ่นที่เตรียมได้มีการเพิ่มของหมู่ซัลโฟนิกเข้าไปในวงเบนซีนของสายโซ่โพลีเมอร์ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมที่เลขคลื่นประมาณ 620 และที่ 690 ซึ่งเกิดจาก C-S Stretching และ S-O Stretching ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบ สเปกตรัมของ S=O Symmetric Stretching ที่เลขคลื่น 1027-1067 และสเปกตรัมของ S=O Asymmetric Stretching ที่เลขคลื่น 1180 ซึ่งใกล้เคียงกับค่าเลขคลื่นมาตรฐาน

ตารางที่ 3 แสดงค่าเลขคลื่นมาตรฐานของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ เปรียบเทียบกับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่เตรียมได้

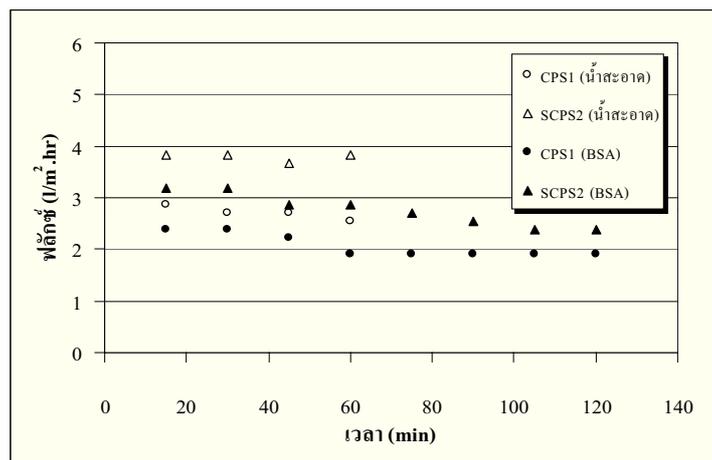
ค่ามาตรฐาน	เลขคลื่น (cm ⁻¹)		หมู่ฟังก์ชันที่อาจเป็นไปได้
	เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน SNCPs	SCPs	
1180-1220	1180	1182	S=O Asymmetric Stretching
1010 และ 1041-1050	1027 และ 1067	1027 และ 1067	S=O Symmetric Stretching
680	690	690	S-O Stretching
620	620	620	C-S Stretching

3.3 ผลการทดสอบค่าฟลักซ์และการกักกันสาร

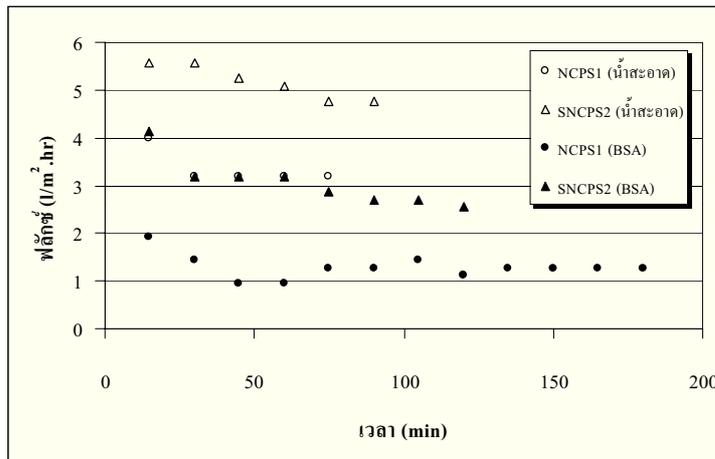
ก. ฟลักซ์น้ำสะอาดและผลการกักกันสารละลาย BSA

หลังจากทำการสังเคราะห์เยื่อแผ่นได้แล้ว ต้องนำเยื่อแผ่นทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้มาหาค่าฟลักซ์น้ำสะอาด และวัดความหนาของเยื่อแผ่น เพื่อใช้เป็นเกณฑ์ในการเลือกเยื่อแผ่นที่จะนำไปทำปฏิกิริยาเพิ่มหมู่ซัลโฟนิคต่อไป โดยเลือกเยื่อแผ่นที่มีค่าฟลักซ์น้ำสะอาด และความหนาใกล้เคียงกัน โดยพิจารณาว่าเยื่อแผ่นที่มีค่าฟลักซ์น้ำสะอาดและความหนาที่ใกล้เคียงกันจะมีคุณสมบัติต่างๆ ที่เหมือนกัน หลังจากที่ได้เยื่อแผ่นชุดที่เหมือนกันแล้ว จึงแบ่งเยื่อแผ่นส่วนหนึ่งไปทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน หลังจากนั้นก็นำมาวัดค่าฟลักซ์น้ำสะอาดซ้ำอีกครั้งหนึ่ง เพื่อดูผลของการเพิ่มขึ้นของหมู่ SO_3^- ที่มีต่อค่าฟลักซ์น้ำ

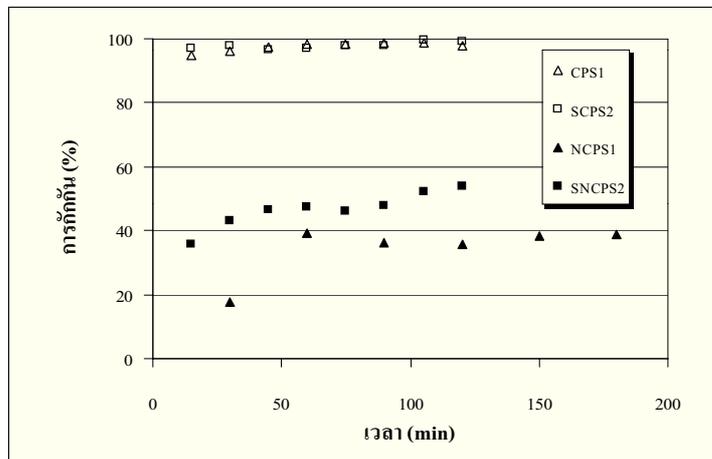
จากค่าฟลักซ์น้ำสะอาดของเยื่อแผ่นเชื่อมขวาง และไม่เชื่อมขวางก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันในรูปที่ 7 และ 8 แสดงให้เห็นว่าหลังการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน ฟลักซ์ของน้ำสะอาดจะเพิ่มขึ้นประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นผลมาจากหมู่ SO_3^- ที่อยู่ในสายโซ่โพลีเมอร์ ทำให้เยื่อแผ่นมีความชอบน้ำมากขึ้น จึงยอมให้น้ำผ่านได้มากขึ้นด้วย และเมื่อเปรียบเทียบค่าฟลักซ์น้ำสะอาดก่อนการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันระหว่างเยื่อแผ่นทั้ง 2 ชนิดพบว่า เยื่อแผ่นที่ไม่เกิดการเชื่อมขวางจะมีค่าฟลักซ์น้ำสะอาดสูงกว่า เนื่องจากโครงสร้างของเยื่อแผ่นที่มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่านั่นเอง จึงทำให้ฟลักซ์น้ำมีค่าสูงกว่า อย่างไรก็ตามในขณะที่ฟลักซ์น้ำสะอาดของเยื่อแผ่นที่มีการเชื่อมขวางมีค่าค่อนข้างคงที่ ฟลักซ์น้ำสะอาดของเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางกลับลดลงเมื่อเวลาผ่านไป ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากการที่เยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางมีความแข็งแรงเชิงกลต่ำ ดังนั้นเมื่อนำมาใช้ทดสอบที่ความดันสูงจึงอาจทำให้โครงสร้างของเยื่อแผ่นเกิดการอัดตัว (compaction) ส่งผลให้ค่าฟลักซ์ต่ำลง



รูปที่ 7 แสดงค่าฟลักซ์ของสารละลาย BSA เทียบกับฟลักซ์น้ำสะอาดของเยื่อแผ่นเชื่อมขวางก่อน (CPS1) และหลัง (SCPS2) ปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน



รูปที่ 8 แสดงค่าฟลักซ์ของสารละลาย BSA เทียบกับฟลักซ์น้ำสะอาดของเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางก่อน (NCPS1) และหลัง (SNCPS2) ปฏิกริยาซัลโฟเนชัน



รูปที่ 9 แสดงค่าการกักกัน BSA ที่เวลาต่างๆ ของเยื่อแผ่นเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางก่อน (NCPS1) และหลัง (SNCPS2) ปฏิกริยาซัลโฟเนชัน

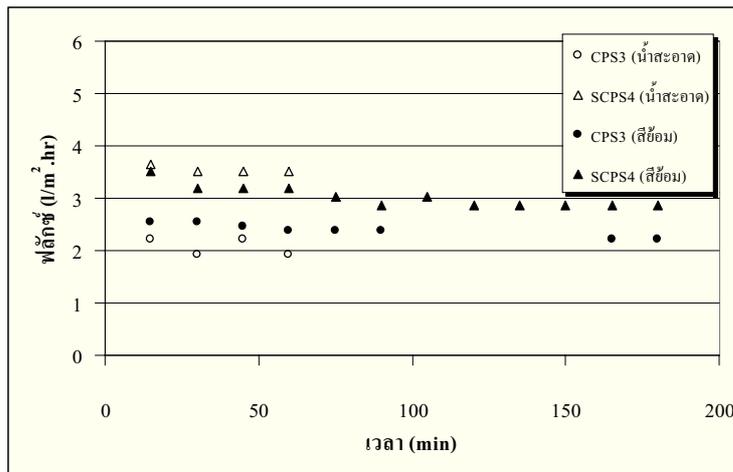
จากรูปที่ 7 และ 8 จะเห็นได้ว่าการลดลงของค่าฟลักซ์เมื่อเทียบกับค่าฟลักซ์น้ำสะอาดซึ่งเกิดขึ้นในลักษณะเดียวกันทุกเยื่อแผ่น โดย Barba และคณะ [5] อธิบายการลดลงของฟลักซ์นี้ว่าเกิดจาก CP ซึ่งทำให้มีการสะสมของ BSA ที่ผิวหน้าเยื่อแผ่นส่งผลให้ความดันออสโมติกมีค่าเพิ่มสูงขึ้น แรงขับเคลื่อนที่ใช้ซึ่งในที่นี้คือความดันมีค่าลดลง ดังนั้นฟลักซ์จึงมีค่าต่ำลงเมื่อเปรียบเทียบการลดลงของฟลักซ์เทียบกับฟลักซ์น้ำสะอาดระหว่างเยื่อแผ่นเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวาง พบว่าทั้งก่อนและหลังปฏิบัติการเพิ่มหมู่ซัลโฟนิก เยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางจะมีการลดลงของฟลักซ์มากกว่าซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากการที่เยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางมีขนาดของรูพรุนที่ผิวใหญ่กว่า ทำให้โมเลกุลของ BSA สามารถผ่านเข้าไปในเยื่อแผ่นและเกิดการอุดตันภายในรูพรุน ทำให้เยื่อแผ่นมีความต้านทานเพิ่มมากขึ้น ฟลักซ์จึงลดต่ำลงมากกว่า

รูปที่ 9 แสดงค่าการกักกัน BSA ของเยื่อแผ่นเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางก่อนและหลังปฏิบัติการซัลโฟเนชันที่เวลาต่างๆ จากรูปพบว่าก่อนและหลังการทำปฏิบัติการซัลโฟเนชันเยื่อแผ่นเชื่อมขวางสามารถกักกัน BSA ได้ใกล้เคียงกันคือประมาณ 98-99 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่เยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางสามารถกักกัน BSA ได้เพียง 39 เปอร์เซ็นต์ เท่านั้นก่อนการทำปฏิบัติการซัลโฟเนชัน และหลังจากทำปฏิบัติการการกักกันเพิ่มเป็น 54 เปอร์เซ็นต์ การที่เยื่อแผ่นเชื่อมขวางสามารถกักกัน BSA ได้ดีกว่าเนื่องจากโครงสร้างของเยื่อแผ่นเชื่อมขวางจะมีรูพรุนขนาดเล็กกว่าเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวาง (ดูรูปที่ 3 (ก) และ 5 (ก)) ทำให้เยื่อแผ่นสามารถกักกันโมเลกุล BSA ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าขนาดรูพรุนได้ในขณะที่รูพรุนของเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางมีขนาดใหญ่ ดังนั้นจึงไม่สามารถกักโมเลกุล BSA ไว้ได้ แต่เมื่อมีการเพิ่มประจุลบเข้าไปในเยื่อแผ่น โมเลกุลของ BSA ซึ่งมีประจุลบเช่นเดียวกับเยื่อแผ่นจึงถูกผลักด้วยประจุลบเยื่อแผ่น ทำให้ค่าการกักกัน BSA ของเยื่อแผ่นเพิ่มสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาค่าการกักกันของเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางตามรูปที่ 9 จะเห็นได้ว่าค่าการกักกันจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลา ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากการเกิดเฟว์ลิงที่ผิวหน้าและภายในรูพรุนของเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวาง แล้วทำให้ความสามารถในการกักกันสารเพิ่มขึ้น

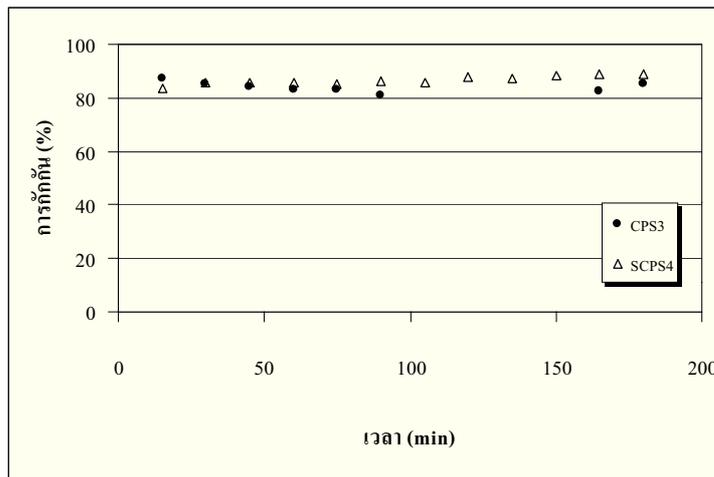
เมื่อเปรียบเทียบการเพิ่มขึ้นของค่าการกักกันของเยื่อแผ่นทั้งสองชนิดก่อนและหลังทำปฏิบัติการซัลโฟเนชัน พบว่าหลังทำปฏิบัติการค่าการกักกันของเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางจะเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ในขณะที่เยื่อแผ่นเชื่อมขวางจะมีค่าการกักกันไม่เปลี่ยนแปลง เนื่องจากรูพรุนของเยื่อแผ่นมีขนาดเล็กกว่าขนาดโมเลกุลของ BSA มาก ทำให้การแยกที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากการคัดขนาดเพียงอย่างเดียว แสดงให้เห็นว่า ในการกักกันสารที่มีประจุ อธิพผลของประจุของเยื่อแผ่นจะมีมากเมื่อรูพรุนของเยื่อแผ่นมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของตัวถูกละลาย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Van der Bruggen และคณะ [6]

ข. ผลการทดสอบการกักกันสีย้อม

ผลการทดสอบค่าฟลักซ์สารละลายสีย้อมเทียบกับฟลักซ์น้ำสะอาด และค่าการกักกันสารของเยื่อแผ่นเชื่อมขวางก่อนและหลังปฏิบัติการซัลโฟเนชันโดยใช้สารป้อนเป็นสารละลายสีย้อมแสดงดังในรูปที่ 10 และ 11 ตามลำดับ จากรูปที่ 10 แสดงให้เห็นว่ามีการลดลงของฟลักซ์เมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้น และจะคงที่เมื่อเวลาผ่านไป 120 นาที แต่การลดลงของฟลักซ์ในกรณีของสีย้อมจะเกิดขึ้นไม่มากเท่ากับกรณีของ BSA เนื่องจากโมเลกุลของสีย้อมมีขนาดเล็กกว่า ดังนั้นแรงผลักที่เกิดขึ้นระหว่างประจุลบโมเลกุลของสีย้อมกับประจุของเยื่อแผ่นจึงเกิดมากกว่าในกรณีของ BSA ดังนั้น BSA จึงเกิดการสะสมที่บริเวณผิวหน้าเยื่อแผ่นได้มากกว่าสีย้อม ค่าฟลักซ์จึงลดลงมากกว่า เมื่อพิจารณาค่าฟลักซ์เทียบกับฟลักซ์น้ำสะอาดพบว่า หลังปฏิบัติการซัลโฟเนชันค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทจะมีค่าน้อยกว่าค่าฟลักซ์น้ำสะอาด ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิด CP แต่ก่อนการทำปฏิบัติการซัลโฟเนชันค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทจะมีค่าใกล้เคียงกับค่าฟลักซ์น้ำสะอาด ส่วนค่าการกักกันสีย้อมของเยื่อแผ่นก่อนและหลังทำปฏิบัติการซัลโฟเนชันจะมีค่า 85 และ 89 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (รูปที่ 11) จะเห็นได้ว่าหลังการทำปฏิบัติการซัลโฟเนชัน ค่าการกักกันของเยื่อแผ่นเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นไม่มากนัก ซึ่งมีสาเหตุมาจากขนาดของรูพรุนที่ผิวหน้าของเยื่อแผ่นมีค่าใกล้เคียงกับขนาดของโมเลกุลสีย้อม ทำให้อิทธิพลของประจูดึงค่าการกักกันโมเลกุลมีไม่มากนัก ตามที่ Van der Bruggen และคณะ [6] ได้อธิบายไว้



รูปที่ 10 แสดงค่าฟลักซ์ของสารละลายสีข้อมเทียบกับฟลักซ์น้ำสะอาดของเยื่อแผ่นเชื่อมขวางก่อน (CPS3) และหลัง (SCPS4) ปฏิบัติการอัลโฟเนชัน



รูปที่ 11 แสดงค่าการกักกันสีข้อมที่เวลาต่างๆของเยื่อแผ่นเชื่อมขวาง (CPS3) และหลัง (SCPS4) ปฏิบัติการอัลโฟเนชัน

4. สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองและวิจารณ์ที่ได้ สามารถสรุปได้ว่า

- เยื่อแผ่นทั้ง 2 ชนิดที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะเป็นเยื่อแผ่นไม่สมมาตรที่มีชั้นผิวแบบแน่นเกิดที่ผิวด้านที่สัมผัสกับแผ่นแก้ว โดยเยื่อแผ่นเชื่อมขวางจะมีความหนาของชั้นผิวประมาณ 1 ไมโครเมตร และรูพรุนที่บริเวณใกล้ชั้นผิวมีขนาดประมาณ 1-3 ไมโครเมตร สำหรับเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางจะมีความหนาของชั้นผิวประมาณ 1-2 ไมโครเมตร มีขนาดของรูพรุนบริเวณใกล้กับชั้นผิวประมาณ 2-4 ไมโครเมตร เมื่อเปรียบเทียบจำนวนรูพรุนระหว่างเยื่อแผ่นพบว่า เยื่อแผ่นเชื่อมขวางจะมีจำนวนรูพรุนสูงกว่า แต่เป็นรูพรุนที่มีขนาดเล็ก

2. หลังการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน ค่าฟลักซ์น้ำสะอาดที่ความดัน 10 บาร์ ของเยื่อแผ่นเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากหมู่ $-SO_3^-$ ที่อยู่ในสายโซ่โพลีเมอร์ ทำให้เยื่อแผ่นมีความชอบน้ำมากขึ้น จึงยอมให้น้ำผ่านได้มากขึ้น

3. ในเยื่อแผ่นที่มีค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออนเท่ากัน แต่มีขนาดของรูพรุนต่างกัน พบว่าอิทธิพลของประจุที่มีต่อค่าฟลักซ์และการกักกันสารของเยื่อแผ่นที่มีขนาดรูพรุนใหญ่จะมีผลมากกว่าเยื่อแผ่นที่มีขนาดรูพรุนเล็ก เช่นเมื่อนำเยื่อแผ่นเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางที่สังเคราะห์ได้มาหาค่าฟลักซ์และการกักกัน BSA พบว่าเยื่อแผ่นเชื่อมขวางทั้งก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันสามารถกักกัน BSA ได้สูงถึง 98 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่เยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางจะกักกันสารได้เพียง 39 เปอร์เซ็นต์ แต่หลังจากการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันแล้วการกักกันเพิ่มเป็น 54 เปอร์เซ็นต์

4. จากการทดสอบการกักกันสารของเยื่อแผ่นทั้ง 2 ชนิดก่อนการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันสามารถประมาณ MWCO ของเยื่อแผ่นได้ดังนี้ เยื่อแผ่นเชื่อมขวางน่าจะมี MWCO อยู่ระหว่าง 1,500-69,000 เนื่องจากเยื่อแผ่นสามารถกักกัน BSA ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 69,000 ได้มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ แต่สามารถกักกันสีย้อมซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 1,492.1 ได้น้อยกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ส่วนเยื่อแผ่นไม่เชื่อมขวางมี MWCO มากกว่า 69,000 เนื่องจากสามารถกักกัน BSA ได้น้อยกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อพิจารณาค่าฟลักซ์ จะเห็นได้ว่าเยื่อแผ่นที่สังเคราะห์ได้มีค่าฟลักซ์ค่อนข้างต่ำ เมื่อเทียบกับเยื่อแผ่นที่มี MWCO เท่าๆ กันที่ขายอยู่ในท้องตลาด ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากเยื่อแผ่นมีความหนาค่อนข้างมากและเนื้อแน่น ส่งผลให้ความต้านทานของเยื่อแผ่นมีมาก จึงน่าจะมีการศึกษาผลของตัวแปรอื่นๆ ที่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าฟลักซ์ต่อไป

5. เอกสารอ้างอิง

1. Byun, H. S. and Burford, R. P., 1994, "Preparation and Structure of Cross-Linked Asymmetric Membranes based on Polystyrene and Divinylbenzene," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 52, pp. 813-824.

2. Byun, H. S., Burford, R. P., and Fane, A.G., 1994, "Sulfonation of Cross-Linked Asymmetric Membranes based on Polystyrene and Divinylbenzene," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 52, pp. 825-835.

3. Fujita, S. M. and Soane, D. S., 1988, "Preparation of Crosslinked Membranes with Controlled Pore Size Distribution," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 28, pp. 341-359.

4. Kesting, R. E., 1985, *Synthetic Polymeric Membranes*, New York, John Wiley & Sons, pp. 155-285.

5. Barba, D., Evangelista, F., Wang, H., and Spera, D., 1997, "The Effects of Osmotic Pressure and Fouling during a Concentration Process of BSA Solution by Ultrafiltration," *Desalination*, Vol. 114, pp. 183-188.

6. Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., and Vandecasteele, C., 1999, "Influence of Molecular Size, Polarity and Charge on the Retention of Organic Molecules by Nanofiltration," *Journal of Membrane Science*, Vol. 156, pp. 29-41.