



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การเตรียม และวิเคราะห์เมมเบรนพอลิเอเทอร์อิมได์ที่มีการกราฟที่ผิว
ด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอล

**Preparation and Characterization of Poly(ether-imide) membrane surface-grafted
with Poly(ethylene glycol)**

โดย ดร.วชิรดา ชินผา

เดือนตุลาคม ปี 2552 ที่เสร็จโครงการ

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การเตรียม และวิเคราะห์เมมเบรนพอลิเอเทอร์อิมิดที่มีการกราฟที่ผิวด้วยพอลิ
เอทิลีนไกลคอล

**Preparation and Characterization of Poly(ether-imide) membrane surface-
grafted with Poly(ethylene glycol)**

ผู้วิจัย

สังกัด

ดร.วัชนิดา ชินผา สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สัญญาเลขที่ MRG5080244 ขอขอบคุณ ดร. อองเดร้ เดอราทานี นักวิจัยจากสถาบัน Institue European des Membranes (IEM) และ ศ.ดร. รัตนา จิระรัตนานนท์ อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี นักวิจัยที่ปรึกษาโครงการ ที่ให้คำแนะนำ ให้คำปรึกษาต่างๆที่มีความสำคัญ และมีประโยชน์ในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณ นักศึกษาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ที่ช่วยงานทุกคน ขอขอบคุณสาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์อุปกรณ์ ครุภัณฑ์ และสถานที่ ขอขอบคุณบริษัท NOK Precision Component (Thailand) Ltd. ที่ให้ความอนุเคราะห์เม็ดพลาสติกชนิด PEI (ULTEM 1000) และบริษัท Ethoxy Chemical Co., Ltd. ที่ให้ความอนุเคราะห์สาร PEG-amine

บทคัดย่อ

Project Code: MRG5080244

Project Title : Preparation and Characterization of Poly(ether-imide) membrane surface-grafted with Poly(ethylene glycol)

(ชื่อโครงการ): การเตรียม และวิเคราะห์เมมเบรนพอลิเอทีเอมไอดีที่มีการกราฟที่ผิวด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอล

Investigator : ดร.วัชนิดา ชินผา สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

E-mail Address: cwatchan@yahoo.com, watchanida.c@psu.ac.th

Project Period : 2 ปี 3 เดือน ตั้งแต่วันที่ 2 กรกฎาคม 2550 ถึงวันที่ 2 ตุลาคม 2552

Abstract: The surface of ultrafiltration poly(ether imide) (PEI) membrane was modified by using wet-chemical treatment in order to obtain low fouling material. Poly(propylene oxide)/poly(ethylene oxide) monoamine (PEG-amine, Jefamine[®] M-2070) dominantly ethylene oxide or ethylene glycol part was used as surface modifier at the treatment temperature of 88°C. The amine group reacts with imide group of PEI and the PEG block of PEG-amine to ensure a good hydrophilicity to the membrane surface. The effect of the PEG-amine concentration (2 and 10 wt %) and modification time (0, 0.5, 1, 3, and 5 h) on the morphology (SEM, AFM), hydrophilicity (contact angle measurement, water absorbance ratio), water permeability, rejection of BSA and anti-fouling ability of membrane were investigated. The chemical structure change during the modification process was monitored by FTIR-ATR, which confirmed that imide groups were turned to amide groups during this process. XPS confirmed the breaking of imide groups and grafting of PEG chains. Water contact angle measurement and water absorbance ratio demonstrated that the treatment with PEG-amine resulted in a better wettability of PEI membrane. From the N atom/C atom ratio from XPS analysis and SEM photograph, it could be thought that the reaction process is divided in two steps. The first steps in a shorter time (≤ 1 h) only the surface modified and the membrane keeps its initial rejection performance with a limitation of the protein fouling. For a longer reaction time, partial degradation reaction of the upper surface takes place making membrane surface more hydrophilic and enlarging the pores resulting in a significant enhancement of the water permeability. It was found that the increase in the PEG-amine concentration cause an increase in the rate of functionalization and degradation reaction. Base on the protein filtration experiments, the anti-fouling properties of the membrane were evaluated, and the results showed that the PEG-grafted PEI membrane has an improved resistance to protein fouling.

Keywords: Poly(ether-imide), polyethylene glycol, surface modification, fouling

บทคัดย่อ: ผิวของเมมเบรนชนิดพอลิเอทีเธอร์อีไมด์ถูกดัดแปลงด้วยวิธีการแบบเปียกโดยใช้สารเคมีเพื่อเตรียมเมมเบรนพอลิเอทีเธอร์อีไมด์ให้มีการฟาวลิงลดลง บล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิโพรพิลีนออกไซด์/พอลิเอทีลีนออกไซด์ โมโนเอมีน (พีอีจี-เอมีน) ที่มีเอทีลีนไกลคอลเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ถูกนำมาใช้เป็นสารดัดแปลง โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการดัดแปลงในงานวิจัยนี้คือ 88 องศาเซลเซียส หมูเอมีนในพีอีจี-เอมีน ถูกคาดว่าจะเกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับหมู่อิไมด์ของพอลิเอทีเธอร์อีไมด์ ส่วนพีอีจีบล็อกที่เป็นองค์ประกอบของพีอีจี-เอมีนทำให้เมมเบรนมีความชอบน้ำในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของพีอีจี-เอมี (2 และ 10 % โดยน้ำหนัก) และเวลาในการดัดแปลงที่มีต่อสมบัติของเมมเบรนคือ สัณฐานวิทยา (ศึกษาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม) ความชอบน้ำของเมมเบรน (ใช้เทคนิคการวัดมุมสัมผัส และการวัดการดูดน้ำ) การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน การกักกันโปรตีนชนิดบีเอสเอ และความสามารถในการป้องกันการเกิดฟาวลิงของเมมเบรน การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของพอลิเอทีเธอร์อีไมด์ในระหว่างเกิดปฏิกิริยาศึกษาโดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ชนิดการสะท้อนกลับหมดแบบลดทอน บอกได้ว่าหมู่อิไมด์ในโครงสร้างของพอลิเอทีเธอร์อีไมด์เปลี่ยนแปลงไปเป็นหมู่อะมิโน นอกจากนั้นเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปีใช้ยืนยันการแตกออกของหมู่อิไมด์ และการกร้าฟของพีอีจีกับพอลิเอทีเธอร์อีไมด์ ผลของการวัดมุมสัมผัส และการดูดน้ำของเมมเบรนแสดงให้เห็นว่าเมมเบรนที่ดัดแปลงแล้วมีความชอบน้ำมากขึ้น อัตราส่วนระหว่างไนโตรเจนอะตอมและคาร์บอนอะตอมที่ได้จากเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี และสัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด อาจกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการดัดแปลงเมมเบรนสามารถถูกแบ่งได้เป็นสองขั้นตอน ในขั้นตอนแรกเกิดขึ้นในระยะเวลาของการดัดแปลงสั้น (น้อยกว่าหรือเท่ากับ 1 ชั่วโมง) ที่ผิวของเมมเบรนเกิดการดัดแปลง หรือเกิดการกร้าฟของพีอีจีกับพอลิเอทีเธอร์อีไมด์ ทำให้เมมเบรนที่ดัดแปลงแล้วสามารถกักกันโปรตีนได้เท่ากับเมมเบรนที่ยังไม่ดัดแปลง ทำให้จำกัดการเกิดฟาวลิงของโปรตีน ในขั้นที่สองเมื่อระยะเวลาในการดัดแปลงนานขึ้น เกิดการเสื่อมสภาพบางส่วนของผิวชั้นบนของเมมเบรนพอลิเอทีเธอร์อีไมด์ ทำให้เมมเบรนมีความชอบน้ำและมีขนาดรูใหญ่ขึ้น ทำให้เมมเบรนลักษณะนี้มีการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนเพิ่มสูงขึ้นมาก จากการวิจัยยังพบว่าความเข้มข้นของสารละลายพีอีจี-เอมีนมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยง และการสลายตัวจากการศึกษาการกรองสารละลายโปรตีนด้วยเมมเบรนที่ด้วยการกร้าฟพีอีจีพบว่า เมมเบรนที่ได้สามารถลดเกิดฟาวลิงได้เป็นอย่างดี

คำหลัก: พอลิเอทีเธอร์อีไมด์ พอลิเอทีลีนไกลคอล การดัดแปลงที่ผิว ฟาวลิง

บทที่	หน้า
บทที่ 1: หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)	1
บทที่ 1: วัตถุประสงค์การวิจัย	7
บทที่ 3: ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
บทที่ 4: วิธีการดำเนินการวิจัย	13
4.1 สารเคมี	13
4.2 การเตรียมเมมเบรน และดัดแปรผิวเมมเบรน	14
4.2.1 การเตรียมสารละลาย PEI	14
4.2.2 การเตรียมเมมเบรนชนิดเนื้อแน่น	14
4.2.3 การเตรียมเมมเบรนชนิดมีรูพรุน	14
4.2.4 การดัดแปรผิวของเมมเบรน	15
4.3 การวิเคราะห์เมมเบรน	15
4.3.1 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี	15
4.3.2 ศึกษาสัณฐานวิทยา	15
4.3.3 ศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรน	15
4.3.4 ทดสอบประสิทธิภาพของเมมเบรน	16
4.3.5 ทดสอบการปรับปรุงการฟาวลิงของเมมเบรน	17
4.3.6 ทดสอบการทนต่อแรงดึง	17
เอกสารอ้างอิง	17
บทที่ 5: ผลการวิจัย และวิจารณ์ผลการวิจัย	18
5.1 เตรียมเมมเบรนแบบมีรูพรุนจากสารละลาย PEI ที่ยังไม่ผ่านการดัดแปร	18
5.2 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง PEI และสารละลายพอลิอีเทอร์เอมีน	19

บทที่	หน้า
บทที่ 5: ผลการวิจัย และวิจารณ์ผลการวิจัย	24
5.3 การดัดแปรผิวเมมเบรนชนิดมีรูพรุนด้วยสารละลาย PEG-amine	24
5.3.1 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดัดแปรผิวของเมมเบรน	24
5.3.2 สัณฐานวิทยาของเมมเบรน (Membrane morphology)	31
5.3.3 ความชอบน้ำของเมมเบรน (Hydrophilicity of membrane)	35
5.3.4 การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (Water permeability of membrane)	37
5.3.5 การหาความสามารถในการป้องกันการฟาวลิงของเมมเบรน (Evaluation of anti-fouling ability)	41
5.3.6 ความทนต่อแรงดึงของเมมเบรน (Tensile properties of membrane)	45
เอกสารอ้างอิง	47
บทที่ 6: สรุปผลการทดลอง	50
Output ที่ได้จากโครงการ	53

รูปที่	หน้า
รูปที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของ PEI	8
รูปที่ 2 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PEI โดยใช้ NaOH	9
รูปที่ 3 ปฏิกิริยาระหว่าง PEI และสารประกอบเอมีน	10
รูปที่ 4 ระบบสำหรับทดสอบหาฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนโดยใช้ Dead-end stirred cell	16
รูปที่ 5 ภาพตัดขวางของเมมเบรน PEI ที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิค Immersion Precipitation	18
รูปที่ 6 ฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนของเมมเบรน PEI ที่ยังไม่ผ่านการดัดแปรผิว (UPEI) ที่ความดันต่างกัน	19
รูปที่ 7 ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่าง PEI และ PEG-amine	20
รูปที่ 8 มุมสัมผัสของเมมเบรนเนื้อแน่นที่ยังไม่ดัดแปร (UPEI-D) เมมเบรนชนิดมีรูพรุนที่ยังไม่ดัดแปร (UPEI-P) เมมเบรนเนื้อแน่นที่ดัดแปรเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (MPEI-D-5) และเมมเบรนชนิดมีรูพรุนที่ดัดแปรแล้วเป็นเวลา 0.5 (MPEI-0.5h) และ 5 ชั่วโมง (MPEI-5h)	21
รูปที่ 9 อินฟราเรดสเปกตรัมของเมมเบรนเนื้อแน่น และเมมเบรนชนิดมีรูพรุนที่มีการดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 10 wt% เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับเมมเบรนชนิดมีรูพรุนที่ยังไม่ผ่านการดัดแปร	22
รูปที่ 10 XPS C1s spectrum ของเมมเบรนชนิดเนื้อแน่น (ก) และชนิดมีรูพรุน (ข)	23
รูปที่ 11 อิทธิพลของอุณหภูมิในการดัดแปรที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของอินฟราเรดสเปกตรัมของเมมเบรนที่ผ่านการดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 10 wt% เมื่อใช้เวลาในการดัดแปรเท่ากับ 5 ชั่วโมง	24
รูปที่ 12 อิทธิพลของอุณหภูมิในการดัดแปรเมมเบรน PEI ที่มีต่อค่ามุมสัมผัส เมื่อเวลาที่ใช้ในการดัดแปรเท่ากับ 5 ชั่วโมง	25
รูปที่ 13 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine ในการดัดแปรเมมเบรน PEI ที่มีต่อค่ามุมสัมผัสเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการดัดแปรเท่ากับ 88°C และใช้เวลาในการดัดแปรเท่ากับ 5 ชั่วโมง	26
รูปที่ 14 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine ในการดัดแปรเมมเบรน PEI ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของอินฟราเรดสเปกตรัมเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการดัดแปรเท่ากับ 88°C และใช้เวลาในการดัดแปรเท่ากับ 5 ชั่วโมง	26
รูปที่ 15 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine และเวลาในการดัดแปรที่มีต่อค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน	27

รูปที่ 16 อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการดัดแปรเมมเบรน PEI ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของอินฟราเรดสเปกตรัม เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการดัดแปรเท่ากับ 88°C และใช้สารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 10 wt%	28
รูปที่ 17 สเปกตรัม XPS ของคาร์บอนอะตอม (C1s spectrum) ของเมมเบรนที่ยังไม่ดัดแปร (ก) เมมเบรนที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 10 wt% ที่อุณหภูมิ 88°C เป็นเวลา 30 นาที (ข) และ 5 ชั่วโมง (ค)	30
รูปที่ 18 พื้นผิว (ซ้าย) และ ภาควัดขวาง (ขวา) ของเมมเบรน PEI ที่ถูกดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 10 wt% เมื่อศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกาว (SEM)	32
รูปที่ 19 ผิวของเมมเบรนที่ยังไม่ดัดแปร (ก) และดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 10 wt% เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ข) โดยใช้เทคนิค Atomic Force Microscopy (AFM)	33
รูปที่ 20 พื้นผิวของเมมเบรน PEI ที่ถูกดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 2 wt% (ซ้าย) และ 10 wt% (ขวา) เมื่อศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกาว (SEM)	34
รูปที่ 21 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine และเวลาในการดัดแปรที่มีต่อค่ามุมสัมผัส (ก) และ WA (ข) ของเมมเบรน PEI	36
รูปที่ 22 ความสัมพันธ์ระหว่างการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน และความดันที่ใช้ในการทดสอบสำหรับเมมเบรนที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2 wt% เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ยังไม่ได้ดัดแปร	37
รูปที่ 23 ความสัมพันธ์ระหว่างการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน และความดันที่ใช้ในการทดสอบสำหรับเมมเบรนที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 10 wt% เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ยังไม่ได้ดัดแปร	37
รูปที่ 24 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine และเวลาในการดัดแปรที่มีต่อค่า water permeability	38
รูปที่ 25 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine และเวลาในการดัดแปรที่มีต่อค่า BSA rejection (%) ของเมมเบรน PEI	39
รูปที่ 26 สมบัติการไหลผ่านของเมมเบรน (transport properties) ของเมมเบรน PEI ที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2 wt% (ก) และ 10 wt% (ข) ที่เวลาในการดัดแปรต่างๆ	40
รูปที่ 27 ความต้านทานรวม (R_t) ความต้านทานที่ผันกลับไม่ได้ (R_{ir}) และค่า FRR ของเมมเบรน PEI ก่อนและหลังการดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2 wt% (ก) และ 10 wt% (ข) ที่เวลาในการดัดแปรต่างๆ	42

รูปที่ 28 ความต้านทานรวม (R_T) (Ω) และความต้านทานที่ผันกลับไม่ได้ (R_{ir}) (Ω) ของเมมเบรน PEI ก่อนและหลังการดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2 wt% และ 10 wt% ที่เวลาในการดัดแปรต่างๆ	43
รูปที่ 29 เปรียบเทียบค่า FRR ของเมมเบรน PEI ที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2 wt% และ 10 wt% ที่เวลาในการดัดแปรต่างๆ	44
รูปที่ 30 สมบัติเชิงกลของเมมเบรน PEI ที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 2 wt% และ 10 wt% โดยทำการทดสอบเมมเบรนทั้งในสภาวะที่เมมเบรนแห้งและเมมเบรนเปียกน้ำ	46
รูปที่ 31 เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของเมมเบรน PEI ที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 2 wt% และ 10 wt% โดยทำการทดสอบเมมเบรนทั้งในสภาวะที่เมมเบรนแห้งและเมมเบรนเปียกน้ำ	47

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 1 แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันของ PEI (I-III) และแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันของ PEI ที่ผ่านการดัดแปลงผิวด้วยสารละลาย PEG-amine (IV-V)	21
ตารางที่ 2 องค์ประกอบที่ผิวของเมมเบรนชนิดเนื้อแน่น และชนิดมีรูพรุนที่ไม่ได้ดัดแปลงผิว โดยใช้เทคนิค XPS	23
ตารางที่ 3 องค์ประกอบทางเคมีของเมมเบรน PEI ที่ผ่านการดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2wt% และ 10 wt% โดยใช้เทคนิค XPS	29

1.หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่

1. ปัญหาที่ทำการวิจัย และความสำคัญของปัญหา

เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรนมีจุดเด่นที่สำคัญในแง่ของการใช้พลังงานต่ำและสามารถใช้ในการแยกผลิตภัณฑ์ที่สามารถสูญเสียสมบัติหรือสภาพได้เมื่อได้รับความร้อน (เนื่องจากกระบวนการแยกโดยใช้เมมเบรนส่วนมากทำในสภาวะปกติ) เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการแยกแบบอื่น เช่น การแยกเชิงกล การแยกโดยการเปลี่ยนเฟส อย่างไรก็ตามเทคนิคการแยกประเภทนี้ยังไม่เป็นที่แพร่หลายในประเทศไทย ทั้งนี้เนื่องจากจำเป็นต้องมีการนำเข้าเมมเบรนจากต่างประเทศทั้งหมด ทำให้เมมเบรนมีราคาแพง

กระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration) เป็นหนึ่งในเทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน เป็นกระบวนการแยกด้วยเมมเบรนที่ขนาดรู (pore diameter) ของเมมเบรนอยู่ในช่วง 10-1000 อังสตรอม เมมเบรนประเภทนี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้อย่างกว้างขวางได้แก่

- การบำบัดน้ำเสียจากโรงเยื่อกระดาษ [1]
- การแยกโมเลกุลของสีเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ [1]
- การแยกน้ำมันออกจากน้ำเสียของอิมัลชันน้ำมัน [2-3]
- การเพิ่มความเข้มข้นของโปรตีนที่สูญเสียสมบัติเมื่อได้รับความร้อนในสารเติมแต่งอาหาร [4]
- การแยกสารประกอบพอลิเมอร์ [5-6] เป็นต้น

คุณลักษณะของเมมเบรนอัลตราฟิลเตรชัน ได้แก่ มีฟลักซ์ที่ผ่านเมมเบรนสูง (High permeate flux) มีความแข็งแรงเชิงกลที่ดี ทนทานต่อสารเคมี และความร้อนภายใต้สภาวะที่ทำการแยก ที่สำคัญมีแนวโน้มจับสิ่งสกปรกไว้ที่ผิวต่ำ (low fouling tendency) หรือลดการอุดตันของเมมเบรน

เนื่องจากอนุภาคที่แขวนลอยในน้ำมักมีสมบัติไม่ชอบน้ำและชอบที่เข้าไปจับติดกับผิวของเมมเบรน ทำให้เกิดความสกปรกของผิวหรือการอุดตันของรูพรุนบนเมมเบรนหรือในเมมเบรน เรียกว่า ฟาวลิง "Fouling" ในเมมเบรนอัลตราฟิลเตรชันถือว่าเป็นปัญหาที่สำคัญในกระบวนการแยก เพราะว่า fouling ทำให้สมรรถนะของเมมเบรน เช่น ค่าฟลักซ์ที่ผ่านเมมเบรนลดลง เนื่องจากอนุภาคของสารสะสมบนผิว สะสมที่ช่องเปิดของรูหรือ ภายในรูของเมมเบรน ทำให้รูมีขนาดเล็ก กีดขวางการไหล นอกจากนั้นการล้างทำความสะอาดยาก เป็นการเสียเวลา และเสียค่าใช้จ่ายสูงขึ้นในการทำความสะดวกเมมเบรน

โดยทั่วไปการเตรียมเมมเบรนอัลตราฟิลเตรชันส่วนใหญ่ใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน (Phase Inversion Technique) และพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นพอลิเมอร์ที่มีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic polymer) ได้แก่ พอลิซัลโฟน (polysulfone, PSf) พอลิเอเทอร์อิมิด (poly(ether imide), PEI) พอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP) เนื่องจากพอลิเมอร์เหล่านี้มีความแข็งแรง ทนทานความร้อนและสารเคมีได้เป็นอย่างดี ดังนั้นการเกิด fouling จึงเป็นปรากฏการณ์ปกติที่จะเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการแยก

การเกิด fouling สามารถป้องกันได้โดยการดัดแปลงผิวหน้าของเมมเบรน (membrane surface modification technique) เพื่อปรับปรุงสมบัติการชอบน้ำให้ดีขึ้น และสามารถทำได้หลายวิธี โดยการเติมสารลดแรงตึงผิว หรือ ผสมกับพอลิเมอร์ที่มีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic polymer) กับพอลิเมอร์ที่จะทำเป็นเมมเบรนหลัก โดยการเคลือบพอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำบนพอลิเมอร์ที่เป็นฐาน (Support Membrane) โดยการทำให้ผิวหน้าของเมมเบรนมีหมู่ที่ว่องไว (active group) ที่สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาชนิดอื่น โดยใช้รังสีพลังงานสูง เช่น พลาสมา หรือ แสงอัลตราไวโอเลต หรือใช้สารเคมี หรือการเติมหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีเข้าไปในโครงสร้างหลักของพอลิเมอร์ที่ทำเป็นเมมเบรนฐาน

งานวิจัยนี้ผู้เสนอโครงการจะทำการเตรียมเมมเบรนที่มีการดัดแปลงที่ผิวเพื่อให้มีความชอบน้ำ โดยใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชันสำหรับเตรียมเมมเบรน และเลือก PEI เป็นเมมเบรน เนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดนี้มีความแข็งแรงเชิงกลที่ดี มีความทนทานต่อความร้อนและเคมีได้เป็นอย่างดี แต่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ชนิดนี้มีหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างโมเลกุลที่สามารถปรับปรุงทางด้านเคมี (Chemical modification) เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติให้ชอบน้ำได้ หรือ ให้สามารถเกิดปฏิกิริยาและเชื่อมต่อดัวยพันธะเคมีกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่ชอบน้ำ ทำให้สามารถป้องกันการเกิด fouling โดยงานวิจัยนี้ได้เลือก Poly (propylene oxide)/poly (ethylene oxide) monoamine หรือ PEG-amine (Jefamine[®], M-2070) เป็นสารที่ใช้ในการดัดแปลงผิวของเมมเบรน PEI เนื่องจากว่า PEG-amine ประกอบด้วยหมู่เอมีนที่คาดว่าจะเข้าไปทำปฏิกิริยาแทนที่แบบนิวคลีโอฟิลิกที่หมู่คาร์บอนิลของ PEI โดยตรง ทำให้ง่ายแหว่นอีโมด์แตกออก และได้หมู่เอไมด์เกิดขึ้น โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีอย่างง่าย และดำเนินการในสภาวะปกติ มีความเป็นพิษน้อยมากเนื่องจากตัวทำละลายที่ใช้สำหรับ PEG-amine คือน้ำ เพื่อสามารถเตรียมเมมเบรนที่มีความสามารถลดการอุดตัน มีฟลักซ์ที่ผ่านเมมเบรนสูง มีความคงทน และสามารถนำไปใช้ในกระบวนการอัลตราฟิเตรชัน

เอกสารอ้างอิง

1. Richard W. Baker, *Membrane Technology and Applications*. 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd. 2004, 262-272.
2. I. Okazaki, H. Ohya, S. I. Semenova, M. Aihara, Y. Negishi, *J. Membr Sci.*, 141 (1998) 277-282.
3. Hong-Jian Li, Yi-Ming Cao, Jian-Jun Qin, Xing-Ming Jie, Tong-Hua Wang, Jian-Hui Liu, Quan Yuan, *J. Membr Sci.*, 279 (2006) 328-335.
4. F. V. Kosikowski, *Membrane Separation in Food Processing, in membrane Separation in Biotechnology*. W.C. McGregor (ed.), Marcel Dekker New York, 201-254 (1986).
5. Georges Belfort, Robert H. Davis and Andrew L. Zydney. *J. Membr Sci.* 96 (1994), 1-58.
6. R. W. Baker and H. Strathmann. *J. Appl. Polym. Sci.*, 14 (1970) 1197-1214.

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 เตรียมเมมเบรนที่ชอบน้ำจากพอลิอีเทอร์อีไมด์ และศึกษาลักษณะสมบัติ และประสิทธิภาพของเมมเบรนที่เตรียมได้
- 2.2 เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเมมเบรนให้สามารถป้องกันการอุดตัน มีค่าฟลักซ์ผ่านเมมเบรน (Permeate flux) สูง และมีความคงทนต่อสภาวะการแยก
- 2.3 เพื่อเป็นแนวทางในการเตรียมเมมเบรนที่สามารถนำไปใช้งานได้ในกระบวนการอัลตราฟิเตรชัน เพื่อลดการนำเข้าจากต่างประเทศ

- 2.4 เพื่อให้มีผลงานวิจัยที่สามารถตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ
 2.5 สร้างความร่วมมือกับนักวิจัยอื่นๆ ในระดับนานาชาติ

3. ระเบียบวิธีวิจัย

โครงการวิจัยนี้แบ่งเป็นขั้นตอนดังนี้

3.1 เตรียมและการวิเคราะห์ unmodified PEI membrane (UPEI)

เตรียมเมมเบรนจาก PEI โดยเทคนิค “Immersion Precipitation” ที่ความเข้มข้นของ PEI เท่ากับ 16 wt % แล้วศึกษาดังต่อไปนี้

- ศึกษาภาคตัดขวางของเมมเบรนโดยใช้ SEM
- Tensile measurement: ความสามารถทนต่อแรงดึง
- วัด flux ของน้ำผ่านเมมเบรน สามารถคำนวณได้จากสมการ (3.1)

$$J = \frac{Q}{A\Delta t} \quad (3.1)$$

เมื่อ J = ฟลักซ์

Q = ปริมาณเพอร์มิเอตที่ผ่านเมมเบรน

Δt = เวลาที่เก็บเพอร์มิเอต A = พื้นที่ผิวของเมมเบรนที่ตั้งฉากกับทิศทางการไหล

3.2 นำเมมเบรนจากข้อ 3.1 มาดัดแปลงผิวโดยใช้สารละลาย PEG-amine ในน้ำ โดยทำการศึกษาสภาวะดังต่อไปนี้

- อุณหภูมิในการดัดแปลง (modification temperatures) : 50, 70 และ 88°C
- ความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine ในน้ำ (PEG-amine concentrations): 2, 5 และ 10 wt%
- เวลาในการดัดแปลง (modification times): 0, 0.5, 1, 3 และ 5 ชั่วโมง

3.3 วิเคราะห์สมบัติของเมมเบรนจากข้อ 3.2 โดยใช้เทคนิคดังนี้

- FTIR-ATR : ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชัน
- XPS : ศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น
- Contact Angle Measurement: ความชอบน้ำของผิวเมมเบรน
- Tensile measurement: ความสามารถทนต่อแรงดึงทั้งสภาวะที่เมมเบรนแห้ง และเปียกน้ำ

3.4 ศึกษาสัณฐานวิทยาของเมมเบรนโดยใช้ SEM และ AFM

3.5 ทดสอบประสิทธิภาพของเมมเบรนโดยทำการทดสอบ

- วัด flux ของน้ำผ่านเมมเบรน แล้วทำการเปรียบเทียบกับค่า flux ของน้ำผ่านเมมเบรนที่ยังไม่ได้ผ่านการดัดแปรที่ผิว (ข้อ 3.1)
- วัด Molecular weight cutoff (MWCO) ซึ่งเป็นค่าน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ทดสอบที่ถูกเมมเบรนกักไม่ให้ผ่านได้ 90-95% โดยค่าการกักกัน (solute rejection) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3.2)

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (3.2)$$

เมื่อ

$R(\%)$ = ค่าการกักกัน C_p = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในเพอร์มิเอต

C_f = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในสารละลายป้อน

ในการณีเมมเบรนประเภทอัลตราฟิลเตรชัน ระดับน้ำหนักโมเลกุลที่ถูกกักกันไม่ให้ผ่านเมมเบรน (MWCO) จะอยู่ในช่วง 1,000-500,000 ดัลตัน (ส่วนใหญ่บอกค่า MWCO แทนขนาดของรูพรุน) ตัวถูกละลายที่ใช้ในการทดสอบหา MWCO ในงานวิจัยนี้ใช้ Bovine Serum Albumin (BSA) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 67,000 ดัลตัน เป็นสารต้นแบบที่ใช้ทดสอบการกักกัน

- การทดสอบ Fouling: โดยการนำเมมเบรนมาผ่านด้วยสารละลายโปรตีน (ทำการทดสอบเหมือนการทดสอบฟลักซ์ แต่ใช้สารละลายโปรตีนแทนน้ำกลั่น) จนค่าฟลักซ์คงที่ แล้วนำเมมเบรนออกมากลั้ว (rinse) ด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำเมมเบรนดังกล่าวมาทำการวัดฟลักซ์กับน้ำกลั่นอีกครั้งแล้วเปรียบเทียบค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนก่อนและหลังผ่านเมมเบรนด้วยสารละลายโปรตีน

3.6 ทดสอบความทนต่อแรงดึง (เมมเบรนแห้ง และเปียกน้ำ)

4. แผนการดำเนินงานตลอดโครงการในแต่ละช่วง 6 เดือน

แผนงาน ปีที่ 1	ปี 1/เดือนที่						ปี 1/เดือนที่					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. ค้นหาข้อมูลเพิ่มเติม												
2. จัดเตรียมอุปกรณ์และสารเคมี												
3. เตรียมและวิเคราะห์เมมเบรนด้วยเทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน												
4. จัดแปลงผิวของเมมเบรนโดยใช้สารละลาย PEG-amine ที่สภาวะต่างๆ กัน												
4.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา												
-วิเคราะห์สมบัติของเมมเบรนด้วยเทคนิค FTIR-ATR, XPS, CA												
-ทดสอบประสิทธิภาพของเมมเบรน												

จากแผนการดำเนินงานเดิมนั้นการเตรียมเมมเบรนให้มีความชอบน้ำ การดัดแปลงผิวเมมเบรนต้องทำ 2 ขั้นตอน คือขั้นตอนแรกต้องทำการไฮโดรไลซิสเมมเบรน PEI เพื่อให้ได้หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) บนผิวเมมเบรนโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารดัดแปลงผิวเมมเบรน หลังจากนั้นในขั้นตอนที่สอง ใช้ diisocyanate เป็นสารเชื่อมโยงระหว่างเมมเบรนฐานที่มีหมู่ OH กับ พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG)

ได้เปลี่ยนวิธีการดัดแปลงผิวของเมมเบรน PEI โดยในแผนงานใหม่ได้เลือกใช้สารละลายพอลิเอเทอร์เอมีน (Polyether amine หรือ PEG-amine) เป็นสารดัดแปลงผิว เพราะสารชนิดนี้สามารถละลายน้ำได้เป็นอย่างดี และสารละลายที่ได้สามารถที่จะเกิดปฏิกิริยากับเมมเบรน PEI ได้โดยตรงเพียงขั้นตอนเดียว เนื่องจากว่า PEG-amine ประกอบด้วย หมู่เอมีนที่สามารถทำปฏิกิริยากับวงแหวนอีไมด์ของ PEI ได้โดยตรงโดยไม่ต้องใช้สารเชื่อมโยง และ PEG-amine ยังมีเอทิลีนไกลคอลเป็นองค์ประกอบ ซึ่งเอทิลีนไกลคอลมีคุณสมบัติชอบน้ำมาก และต่อต้านการอุดตันของโปรตีน

หมายเหตุ : 1. แผนงานเดิมได้ทำถึงขั้นตอนที่ 4 และได้เปลี่ยนแผนการดำเนินงานวิจัยใหม่

2. หลังจากที่ได้เปลี่ยนวิธีการดัดแปลงผิวเมมเบรน (จากวิธีไฮโดรไลซิสโดยใช้สารละลาย NaOH) มาเป็นสารละลาย PEG-amine แต่ไม่สามารถทำการวิจัยได้ทันทีที่ต้องรอสาร PEG-amine ซึ่งเป็นสารดัดแปลงตัวใหม่ จากต่างประเทศ ทำให้การดำเนินงานล่าช้า แต่เนื่องจากว่าการดัดแปลงผิวของเมมเบรนโดยใช้ PEG-amine นั้นได้ลดขั้นตอนในการดัดแปลงผิวเหลือเพียงขั้นตอนเดียว ซึ่งคาดว่าจะการดำเนินงานวิจัยจะดำเนินการได้ตามแผนที่วางไว้

แผนงาน ปีที่ 2	ปี 2/เดือนที่						ปี 2/เดือนที่					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. ค้นคว้าข้อมูลและจัดเตรียมสารเคมีเพิ่มเติม												
2. ดัดแปลงผิวของเมมเบรน โดยใช้สารละลาย PEG-amine ที่สภาวะต่างกัน และผลที่ได้ต่อสมบัติของเมมเบรน โดยศึกษา												
2.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (ต่อ)												
-วิเคราะห์สมบัติของเมมเบรนด้วยเทคนิค FTIR-ATR, XPS, CA												
-ทดสอบประสิทธิภาพของเมมเบรน												
2.2 ผลของความเข้มข้น PEG-amine												
-วิเคราะห์สมบัติของเมมเบรนด้วยเทคนิค FTIR-ATR, XPS, CA												
-ทดสอบประสิทธิภาพของเมมเบรน												
2.3 ผลของอุณหภูมิ												
-วิเคราะห์สมบัติของเมมเบรนด้วยเทคนิค FTIR-ATR, CA												
-ทดสอบประสิทธิภาพของเมมเบรน												
9. รวบรวมข้อมูลทั้งหมด เขียนและจัดส่งรายงาน												

5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติในแต่ละปี

ปีที่ 1: เข้าร่วมเสนอผลงานทางวิชาการ: Euromembrane 2009 ณ เมืองมอญเปอริเย สาธารณรัฐฝรั่งเศส ในวันที่ 6-10 กันยายน 2552 ชื่อเรื่อง "New Poly(ether imide) based ultrafiltration membrane with low fouling properties obtained by surface modification with poly(ethylene glycol)"

ปีที่ 2: ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : Preparation and Characterization of improved fouling resistant Poly(ether-imide) membrane by surface modification with Poly(ethylene glycol)

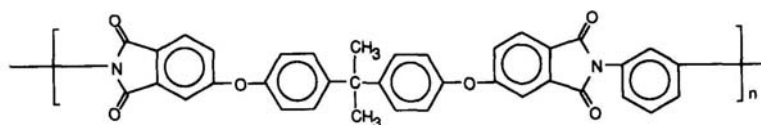
ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : Journal of Membrane Science: Impact factor 2.654

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 เตรียมเมมเบรนที่ขบบน้ำจากพอลิเอทเธอร์ไนด์ และศึกษาลักษณะสมบัติ และประสิทธิภาพของเมมเบรนที่เตรียมได้
- 2.2 เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเมมเบรนให้สามารถป้องกันการอุดตัน มีค่าฟลักซ์ผ่านเมมเบรน (Permeate flux) สูง และมีความคงทนต่อสภาวะการแยก
- 2.3 เพื่อเป็นแนวทางในการเตรียมเมมเบรนที่สามารถนำไปใช้งานได้ในระบบการอัลตราฟิเตรชัน เพื่อลดการนำเข้าจากต่างประเทศ
- 2.4 เพื่อให้มีผลงานวิจัยที่สามารถตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ
- 2.5 สร้างความร่วมมือกับนักวิจัยอื่นๆ ในระดับนานาชาติ

3.ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (literature review) และเอกสารอ้างอิง

พอลิเอเทอร์อิมิด (Poly(ether imide), PEI) จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีสมรรถนะสูง (High Performance Thermoplastic) เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาศึกษาอย่างแพร่หลายในการประยุกต์ใช้ทำเป็นเมมเบรน เนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดนี้มีความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical Strength) ความทนทานต่อความร้อน (Thermal Stability) และ สารเคมี (Chemical Resistance) อย่างดีเยี่ยม และยังสามารถนำมาขึ้นรูปเป็นเมมเบรนได้ง่ายโดยใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชันแบบ Immersion Precipitation หรือ Non-solvent Induced Phase Separation (NIPS) [1-7] นอกจากนี้ในโครงสร้างหลักของ PEI ประกอบด้วยหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัว (Functional group) ที่สามารถทำปฏิกิริยาเคมีกับหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัวชนิดอื่น (Chemical Modification) ทำให้สามารถปรับปรุงคุณสมบัติของ PEI และนำมาทำเป็นเมมเบรนที่มีสมรรถนะสูง [8]



รูปที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของ PEI

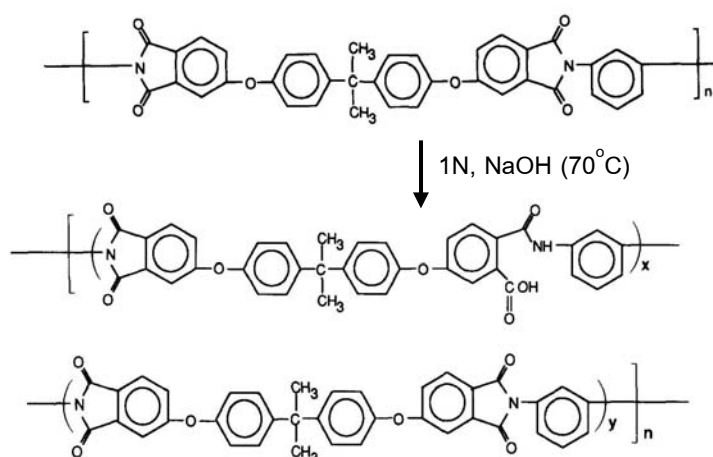
ในการเตรียมอัลตราฟิลเตรชันเมมเบรนให้มีสมรรถนะสูง คุณสมบัติอย่างหนึ่งที่สำคัญที่ต้องคำนึงถึง คือ การเตรียมเมมเบรนให้มีแนวโน้มจับกับสิ่งสกปรกต่ำ (Low fouling tendency) อย่างไรก็ตาม PEI มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ดังนั้นนักวิจัยหลายท่านได้ทำการวิจัยและศึกษาวิธีการเตรียมเมมเบรนจาก PEI ให้มีคุณสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic membrane) เพื่อลดปัญหาการเกิด fouling

การนำเอาพอลิเมอร์สองชนิดผสมกันเป็นวิธีการที่ศึกษาแพร่หลาย: Zhen-Liang Zu และคณะ [2] ได้เตรียมอัลตราฟิลเตรชันเมมเบรน โดยการนำ PEI ผสมกับพอลิเมอร์ไวนิลไพร์โรลิโดน (Polyvinylpyrrolidone, PVP) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำ Richard J. Cranford และคณะ [9] ได้พบว่า PVP บางส่วนสามารถหลุดออกมาจากเนื้อ PEI (PEI matrix) เนื่องจากน้ำซึมเข้าไปและละลายในระหว่างการทำให้เมมเบรนแข็งตัวโดยการจุ่มลงในน้ำกลั่น (Nonsolvent Induced Phase Separation, NIPS) ; การผสมพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำแต่ไม่ละลายน้ำ (Polymer additive) กับ PEI เช่น SPEEK (Sulfonated poly(ether ether ketone)) [10], sulfonated poly(ether imide) [11] สามารถเตรียมอัลตราฟิลเตรชันเมมเบรนของ PEI แต่ประสิทธิภาพของเมมเบรนขึ้นอยู่กับ การเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด และปริมาณของ Polymer additive

การเคลือบชั้นฟิล์มบางๆของพอลิเมอร์ชนิดอื่นบนเมมเบรนฐาน (Support) หรือเรียกว่า เมมเบรนเชิงประกอบ (Composite membrane) เช่น Yui-In Park และ Kew-Ho Lee [12] ได้เตรียม composite membrane โดยการเคลือบพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVOH; Hydrophilic polymer)บนผิวของ PEI เมมเบรน แล้วทำให้ PVOH เกิดการเชื่อมโยง แต่ความคงทนของเมมเบรนที่ได้ไม่เพียงพอในการนำไปใช้ในกระบวนการแยกในสภาวะรุนแรง เนื่องจากชั้นบางและชั้นรองรับยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงทางกายภาพเท่านั้น (Physical adhesion)

การทำให้ผิวของเมมเบรนมีหมู่หรือตัวที่ว่องไวที่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้นั้นสามารถทำได้โดยใช้เทคนิคพลาสมา หรือแสงอัลตราไวโอเลต เหนียวนาให้เกิดอิเล็กตรอนโดดเดี่ยว(radical) บนผิวของเมมเบรน [13] หรือการทำให้ผิวของเมมเบรนมีหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาโดยใช้สารเคมี (Wet chemical technique) แต่ Wet chemical technique เป็นเทคนิคที่ง่าย ไม่ยุ่งยาก และค่าใช้จ่ายไม่สูง (low cost operation) เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคแรก [14] เทคนิคนี้สามารถเติมหมู่ที่ว่องไว (active group) ให้กับพอลิเมอร์ที่ทำเป็นเมมเบรน หรือปรับปรุงหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัวของพอลิเมอร์หลัก เช่น การใส่หมู่กรดซัลฟอนิก ($-\text{SO}_3\text{H}$) เข้าไปยังวงแหวนเบนซีน (aromatic ring) [15] ทำให้ PEI มีสมบัติชอบน้ำมาก (sulfonated PEI), Li-Qiang Shen และคณะ [11] ได้นำ sulfonated PEI มาผสมกับ unmodified PEI สามารถปรับปรุงอัลตราฟิลเตรชันเมมเบรนให้มีความชอบน้ำ และมีfouling ต่ำ อย่างไรก็ตาม ในการเตรียม Sulfonated PEI ต้องใช้กรดซัลฟริกที่มีเข้มข้นถึง 95-97% เป็น sulfonating agent

Jyongsik Jang และ Seunghan Shin [16] ได้ใช้ hydrolysed PEI (hPEI) ปรับปรุงสมบัติเชิงกลของอีพอกซีเรซิน hPEI สามารถเตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้สารละลาย NaOH ความเข้มข้น 1 N ดังแสดงในรูปที่ 2

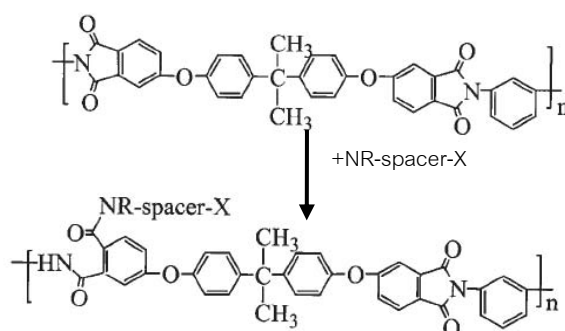


รูปที่ 2 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PEI โดยใช้ NaOH

หมู่ฟังก์ชันนัลที่เกิดขึ้นมานี้สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่อีพอกซี (Epoxy group) ทำให้เกิดการเชื่อมต่อดัวยพันธะเคมีระหว่าง PEI และอีพอกซีเรซิน ทำให้อีพอกซีเรซินที่ได้มีความเหนียวมากขึ้น Nam-Wun Oh และคณะ [17-18] ได้ปรับปรุงสมบัติของเมมเบรนจากพอลิอะไครโลไนไตรล์ (PAN) โดยใช้ NaOH 2 N ทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับ PAN ที่อุณหภูมิ 40°C พวกเขาสามารถเปลี่ยนหมู่อะไครโลไนไตรล์ ($-\text{CN}$) ของ PAN เป็นหมู่คาร์บอกซิลิก ($-\text{COOH}$) ซึ่งเป็นหมู่ที่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไป และทำให้ PAN มีสมบัติชอบน้ำมากขึ้น

นอกจากปฏิกิริยา hydrolysis แล้ว ปฏิกิริยา Amination ทำให้วงแหวนอีไมด์สามารถแตกออกได้โดยใช้สารประกอบเอมีน

Wolfgang Albrecht และคณะ [14] และ F. Santos และคณะ [19] ได้ทำการแตกวงแหวนอิมิดโดยใช้สารประกอบเอมีน (amines) ซึ่งเรียกว่า “Amination Process” ทำให้ได้อะไมด์กรุป และเอมีนกรุปบนสายโซ่หลักของ PEI ดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 ปฏิกิริยาระหว่าง PEI และสารประกอบเอมีน (aminic modifier) [19] ที่ประกอบด้วยหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัว X

จากการวิเคราะห์ด้วย ATR-FTIR และ XPS แสดงให้เห็นว่าการ Amination Process ทำให้ PEI มีการเชื่อมต่อกับ aminic modifier ด้วยพันธะโคเวเลนต์ ทำให้เมมเบรนที่ได้มีสมบัติชอบน้ำมากขึ้น (Strong hydrophilicity)

เมมเบรนเชิงประกอบระหว่าง PEI ที่เป็นชั้นฐาน กับชั้นบางของ Poly(ethylene diamine) (Pei) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชอบน้ำ เชื่อมต่อกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ สามารถถูกเตรียมได้โดย Christiane Trimpert และคณะ [8] และ Wolfgang Albrecht และคณะ [20] โดยวิธีการ Amination โดยใช้ Pei เป็น aminic modifier เนื่องจากว่า Pei ประกอบด้วยหมู่เอมีนที่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ Wolfgang Albrecht และคณะ [20] ได้ทำการเชื่อมโยง (crosslinking) ชั้น Pei และพวกเขาก็สามารถเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบชนิดใหม่ที่มีค่าฟลักซ์สูง และ fouling ต่ำ และยังสามารถนำมาใช้ในกระบวนการแยกที่สภาวะรุนแรง

เนื่องจากว่าปฏิกิริยา amination เป็นปฏิกิริยาที่ไม่ซับซ้อน และสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิไม่สูง และมีงานวิจัยไม่มาก [8,14,20] ที่ใช้ปฏิกิริยานี้ในการปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันของเมมเบรน โครงการวิจัยนี้จึงเลือกใช้ปฏิกิริยา amination ปรับปรุงหมู่ในวงแหวนอิมิดของ PEI โดยใช้สารละลาย PEG-amine ซึ่งเป็นโคพอลิเมอร์ที่ประกอบไปด้วยส่วนที่ชอบน้ำเป็นส่วนใหญ่ (ส่วนที่เป็น ethylene oxide หรือ ethylene glycol) และสามารถป้องกันการดูดซับของโปรตีน (Protein adsorption) และสารที่มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ [21]

เอกสารอ้างอิง

1. Leeman M., Eigenberger G., and Strathmann H. 1996. Vapour permeation for the recovery of organic solvents from waste air streams: separation capacities and process optimization. J. Membr. Sci. 113: 313-322.

2. Xu Z.-L., Chung T.-S., and Huang Y. 1999. Effect of polyvinylpyrrolidone molecular weights on morphology, oil/water separation, mechanical and thermal properties of polyetherimide/polyvinylpyrrolidone hollow fiber membranes J.Appl. Polym. Sci. 74: 2220-2233.
3. Kim I. C., Kim J. H., Lee K. H., and Tak T. M. 2000. Preparation of soluble polyimides and ultrafiltration membrane performances J.Appl. Polym. Sci. 75: 1-9.
4. Kim I-C, Lee K-H, and Tak T-M. 2001. Preparation and characterization of integrally skinned uncharged polyetherimide asymmetric nanofiltration membrane. J. Membr. Sci. 183: 235-247.
5. Kurdi J., and Tremblay A.Y. 2001. The influence of casting solution structure on the microporosity of polyetherimide gas separation membranes prepared by the coagulation post-leaching method J. Membr. Sci. 184: 175-186.
6. Xu Z-K, Shen L-Q, Yang Q., Liu F., Wang S-Y, and Xu Y-Y. 2003. Ultrafiltration hollow fiber membranes from poly(ether imide): preparation, morphologies and properties. J. Membr. Sci. 223: 105-118.
7. Kim I-C and Lee K-H. 2004. Effect of poly(ethylene glycol) 200 on the formation of a polyetherimide asymmetric membrane and its performance in aqueous solvent mixture permeation. J. Membr. Sci. 230: 183-188.
8. Trimpert C., Boese G., Albrecht W., Richau K., Weigel T., Lendlein A., and Groth T. 2003. Poly(ether imide) Membranes Modified with Poly(ethylene imine) as Potential Carrier for Epidermal Substitues. Macromol. Biosci. 6: 274-284.
9. Cranford R. J., Darmstadt H., Yang J., and Roy C. 1999. Polyetherimide/polyvinylpyrrolidone vapor permeation membranes. Physical and chemical characterization. J. Membr. Sci. 155: 231-240.
10. Bowen W. R., Cheng S. Y., Doneva T. A., and Oatley D. L. 2005. Manufacture and characterisation of polyetherimide/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes. J. Membr. Sci. 250: 1-10.
11. Shen L-Q, Xu Z-K, Liu Z-M, and Xu Y-Y. 2003. Ultrafiltration hollow fiber membranes of sulfonated polyetherimide/polyetherimide blends: preparation, morphologies and anti-fouling properties J. Membr. Sci. 218: 279-293
12. Park Y.-I. and Lee K.-H. 2001. Preparation of water-swollen hydrogel membranes for gas separation J.Appl. Polym. Sci. 80: 1785-1791.

13. Kaba M., Raklaoui N., Guimon M.-F., and Mas A. 2005. Improvement of the water selectivity of ULTEM poly(ether imide) pervaporation films by an allylamine-plasma-polymerized layer. *J.Appl. Polym. Sci.* 97: 2088-2096.
14. Albrecht W., Seifert B., Weigel T., Schosssing M., Holländer A., Groth T., and Hilke R. 2003. Amination of Poly(ether imide) Membranes Using Di- and Multivalent Amines. *Macromol. Chem. Phys.* 204: 510-521.
15. Pinto B. P., Santa Maria L. C., and Sena M. E. 2007. Sulfonated poly(ether imide): A versatile route to prepare functionalized polymers by homogenous sulfonation. *Material Letters.* 61: 2540-2543.
16. Shin J. S. 1995. Toughness improvement of tetrafunctional epoxy resin by using hydrolysed poly(ether imide). *Polymer.* 36: 1199-1207.
17. OH N-W, Jegal J., and Lee K-H. 2001. Preparation and characterization of nanofiltration composite membranes using polyacrylonitrile (PAN). I. preparation and modification of PAN supports *J.Appl. Polym. Sci.* 80: 1854-1862.
18. OH N-W, Jegal J., and Lee K-H. 2001. Preparation and characterization of nanofiltration composite membranes using polyacrylonitrile (PAN). II. Preparation and characterization of polyamide composite membranes. *J.Appl. Polym. Sci.* 80: 2729-2736.
19. Santoso F., Albrecht W., Schroeter M., Weigel Th., Paul D., and Schomäcker R. 2003. A novel technique for preparation of aminated polyimide membranes with microfiltration characterization. *J. Membr. Sci.* 223: 171-185.
20. Albrecht W., Schauer J., Weigel Th., and Lendlein A. 2006. Preparation of novel composite membranes: Reactive coating on microporous poly(ether imide) support membranes. *J. Membr. Sci.* 269: 49-59.
21. Hancock L. F. 1997. Phase inversion membranes with an organized surface structure from mixtures of polysulfone and polysulfone - poly(ethylene oxide) block copolymers. *J.Appl. Polym. Sci.* 66: 1353-1358.

4. วิธีการดำเนินการวิจัย

งานวิจัยมีวัตถุประสงค์ที่จะทำการเตรียมเมมเบรนพอลิเอเทอร์อิมิด (PEI) ให้มีความชอบน้ำ เพื่อสามารถป้องกันการเกิดการอุดตันของเมมเบรน (fouling) สาเหตุที่เลือกใช้ PEI เนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดนี้มีความแข็งแรงเชิงกลที่ดี มีความทนทานต่อความร้อนและเคมีได้เป็นอย่างดี และพอลิเมอร์ชนิดนี้มีหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างโมเลกุลที่สามารถปรับปรุงทางด้านเคมี (Chemical modification) เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติให้ชอบน้ำได้ หรือ ให้สามารถเกิดปฏิกิริยา และเชื่อมต่อดัวยพันธะเคมีกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่ชอบน้ำ [1, 2]

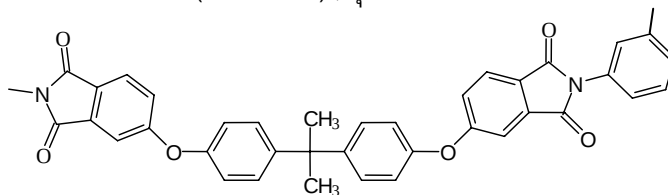
NMP ถูกเลือกใช้เป็นตัวทำละลายเนื่องจาก เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้วสูง ละลาย PEI ได้เป็นอย่างดี [3, 4] และสามารถเข้ากันได้กับน้ำ [4, 5] ซึ่งถูกใช้เป็นสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย ทำให้การเตรียมเมมเบรนด้วยเทคนิคแยกเฟสเกิดขึ้นได้ง่าย

สารละลายพอลิเอเทอร์เอมีน (Polyether amine หรือ PEG-amine) ถูกเลือกใช้เป็นสารดัดแปลงผิว เพราะสารชนิดนี้สามารถละลายน้ำได้เป็นอย่างดี และสารละลายที่ได้สามารถเกิดปฏิกิริยากับเมมเบรน PEI ได้โดยตรงเพียงขั้นตอนเดียว เนื่องจากว่า PEG-amine ประกอบด้วยหมู่เอมีนที่สามารถทำปฏิกิริยากับวงแหวนอิมิดของ PEI ได้โดยตรงโดยไม่ต้องใช้สารเชื่อมโยง และ PEG-amine ยังมีเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) เป็นองค์ประกอบ ซึ่งเอทิลีนไกลคอลมีคุณสมบัติชอบน้ำมาก และต่อต้านการดูดซับของโปรตีน

4.1 สารเคมี

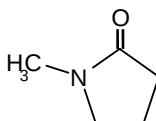
- Poly(ether-imides): (PEI)

ได้รับการสนับสนุนจากบริษัท NOK Precision Component (Thailand) Ltd. มีชื่อทางการค้าว่า ULTEM 1000 ผลิตจากบริษัท General Electric (GE Plastic) , จุดหลอมเหลวเท่ากับ 320 – 355°C มีโครงสร้างดังนี้



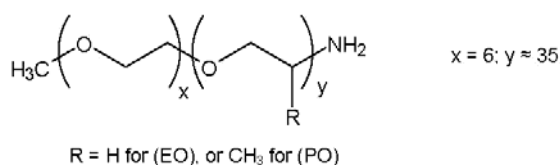
- N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)

ในงานวิจัยนี้ใช้ NMP (Fluka) เป็นตัวทำละลาย ซึ่งเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้วสูง มีจุดเดือดเท่ากับ 202°C ที่ความดัน 1 atm ความดันไอเท่ากับ 131 Pa ที่อุณหภูมิ 40°C



- Polyetheramine (M-2070, Jefamine) หรือ PEG-amine

มีชื่อทางเคมีว่า Poly(propylene oxide)/poly(ethylene oxide) monoamine ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท Ethoxy Chemical Co., Ltd. เป็นสารที่มีความสามารถละลายน้ำได้ดี มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 2000 ในโครงสร้างประกอบด้วย propylene glycol (PO): ethylene glycol (EO) = 10:31



- Bovine serum albumin (BSA)

ใช้เป็นสารต้นแบบในการทดสอบการกักกัน เนื่องจากงานวิจัยส่วนใหญ่ที่ศึกษาเมมเบรนระดับอัลตราเนียม ใช้ BSA ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้จากบริษัท Fluka มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 67000

4.2 การเตรียมเมมเบรน และตัดแปรรูปร่างเมมเบรน

4.2.1 เตรียมสารละลาย Poly(ether-imide) หรือ PEI Dope solution

นำ Poly(ether-imide) อบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เตรียมสารละลาย PEI ที่ความเข้มข้น 16 w/w PEI โดยใช้ NMP เป็นตัวทำละลาย สารละลายจะถูกเตรียมในขวดแก้วที่มีฝาปิดแน่น เพื่อป้องกันความชื้น ของผสมที่ได้จะถูกกวนที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งสารละลายผสมเป็นเนื้อเดียวกัน

4.2.2 เตรียมแผ่นเมมเบรนชนิดเนื้อแน่นจากสารละลาย PEI โดยวิธีระเหยตัวทำละลาย (Evaporation precipitation)

นำสารละลาย PEI มาเท และแผ่ให้เป็นแผ่นลงบนแผ่นกระจกที่สะอาดด้วย doctor blade ที่ควบคุมความหนาของสารละลายเท่ากับ 300 μm หลังจากนั้นนำฟิล์มของสารละลายที่ปิดบนแผ่นกระจกวางทิ้งไว้เป็นเวลาในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมมเบรนที่ได้ถูกนำมาแช่ไว้ในน้ำกลั่นจนกระทั่งนำมาตัดแปรรูปร่าง

4.2.3 เตรียมแผ่นเมมเบรนชนิดมีรูพรุนจากสารละลาย PEI โดยวิธี Immersion Precipitation หรือ Non-solvent Induced Phase Separation (NIPS)

นำสารละลาย PEI มาเท และแผ่ลงบนแผ่นกระจกที่สะอาดด้วย doctor blade ที่ควบคุมความหนาของสารละลายเท่ากับ 300 μm หลังจากนั้นนำฟิล์มของสารละลายที่แผ่แล้วบนแผ่นกระจกวางทิ้งไว้เป็นเวลาประมาณ 30 วินาที ที่อุณหภูมิห้อง (อุณหภูมิ 30 ± 1°C การเตรียมเมมเบรนได้ทำใน glove box ที่สามารถควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ประมาณ 51±2%) จากนั้นนำแผ่นฟิล์มสารละลายไปแช่ลงในน้ำกลั่นเป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้แผ่นเมมเบรนแข็งตัวอย่างสมบูรณ์ แล้วแผ่นเมมเบรนที่ได้ถูกนำไปจุ่มอีกครั้งในน้ำที่อุณหภูมิประมาณ 70°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดตัวทำละลายออกจากแผ่นเมมเบรน เมมเบรนที่ได้ถูกแช่ทิ้งไว้ในน้ำกลั่นจนกระทั่งนำมาวัดค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านานเมมเบรน กรณีที่เมมเบรนต้องมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นจะถูกทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนทำการวิเคราะห์

4.2.4 การดัดแปรผิวของเมมเบรน PEI ด้วยสารละลาย PEG-amine

เมมเบรน PEI ที่เตรียมได้จากข้อ 3.2.2 และ 3.2.3 ถูกนำมาใส่ในที่ใส่ตัวอย่าง (membrane support) แล้วจุ่มลงในสารละลายของ PEG-amine ที่บรรจุในทรงกระบอกทำด้วยสแตนเลสที่มีตัวกวน ปิดฝาครอบให้แน่นด้วยคลิปจับ แล้วนำสแตนเลสทรงกระบอกจุ่มลงในอ่างน้ำที่ควบคุมอุณหภูมิคงที่ โดยในการดัดแปรได้ทำการศึกษา อุณหภูมิในการดัดแปร (modification temperature: 50°C, 70°C และ 88°C) ความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine (PEG-amine concentration: 2 wt%, 5 wt% และ 10 wt%) และเวลาในการดัดแปร (modification time: 0, 0.5, 1, 3 และ 5 ชั่วโมง)

4.3 การวิเคราะห์เมมเบรน

4.3.1 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี (Chemical structure change)

- Fourier Transform Infrared Spectrometer, Attenuated Total Reflection mode (FTIR-ATR: Equinox 55, Bruker) โดยใช้ number scan = 32 และ resolution = 4 cm⁻¹
- X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS: SIA 200 RIBER CAMECA UHV): ในงานวิจัยนี้ได้ใช้แหล่งกำเนิดคลื่นที่ให้พลังงานเท่ากับ 1486.6 eV ได้จากรังสีเอกซ์ของธาตุเบาคือ AlK_α โดยได้รับความอนุเคราะห์จากสถาบันวิจัยเมมเบรน (Institut Européen des Membranes , IEM, Montpellier, France)
- Nuclear Magnetic Resonance (Fourier Transform NMR spectrometer 500 MHz, Model UNITY INOVA, Varian), CDCl₃ เป็นตัวทำละลาย

4.3.2 ศึกษาสัณฐานวิทยา (Membrane morphologies)

ตัดแผ่น PEI เมมเบรนเป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีความกว้างประมาณ 0.5 cm ความยาวประมาณ 3 cm แล้วไปแช่ลงในไนโตรเจนเหลว แล้วทำการตัดโดยใช้มีด (กรณีที่ต้องการตรวจสอบภาคตัดขวาง) นำชิ้นตัวอย่างที่ได้มาติดลงบน stub โดยใช้เยื่อเทป แล้วนำไปเคลือบด้วยทองโดยใช้เครื่อง sputter coating นำชิ้นตัวอย่างที่เตรียมได้ไปตรวจสอบโดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM: JEOL 5200)

การหาขนาดรูพรุนของเมมเบรนที่ผิว สามารถทำได้โดยใช้โปรแกรม Image tools ซึ่งสามารถดาวน์โหลดได้จากเว็บไซต์ <http://ddstdx.uthscsa.edu.dig/>

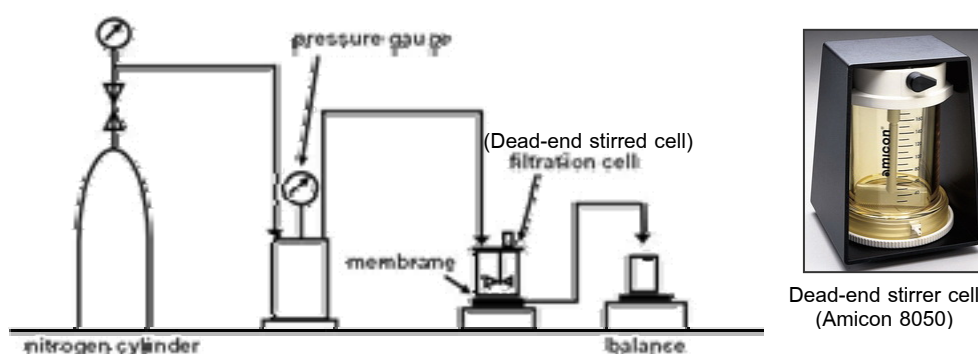
4.3.3 ศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรน (Hydrophilicity property)

- การวัดมุมสัมผัส โดยใช้เครื่องวัดมุมสัมผัส Contact angle System OCA (Dataphysics) เมมเบรนถูกนำมายึดบนแผ่นกระจก (glass slide) ด้วยกระดาษกาวสองหน้า เพื่อให้เมมเบรนเรียบ จากนั้น หยดน้ำปริมาตร 10 µL ที่ถูกควบคุมด้วยหลอดฉีดยา (syringe) ซึ่งยึดติดกับตัวเครื่องวัดมุมสัมผัส การวัดมุมสัมผัสได้ทำการวัด 5-6 ตำแหน่งต่อตัวอย่างเมมเบรน 1 ชิ้น
- การวัดการดูดซับน้ำ ในงานวิจัยนี้ดำเนินการตามงานวิจัยของ Li-Ping และคณะ [6] ดังนี้ นำเมมเบรนที่อบแล้วมาชั่งน้ำหนัก (w_{dry}) แล้วนำไปแช่ในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาซับด้วยกระดาษซับ แล้วนำไปชั่งน้ำหนักอีกครั้ง (w_{wet}) การวัดการดูดซับน้ำได้ทำการวัดซ้ำอย่างน้อย 5 ครั้ง นำค่าที่ได้มาคำนวณหาการดูดซับน้ำ หรือ Water absorbance ratio (WA) ดังสมการที่ (1)

$$WA (\%) = (w_{wet} - w_{dry}) / w_{wet} \times 100\% \quad (1)$$

4.3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของเมมเบรน (Membrane performance)

- วัดสมบัติการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (ระบบที่ใช้แสดงในรูปที่ 4)



รูปที่ 4 ระบบสำหรับทดสอบหาฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนโดยใช้ Dead-end stirred cell

งานวิจัยนี้ได้ทำการวัดการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนโดยใช้ชุดกรองชนิด Dead-end Stirred Cell (Amicon 8050) ซึ่งมีพื้นที่สำหรับใส่เมมเบรนที่ต้องการทดสอบขนาด 13.4 cm^2 ในงานวิจัยได้ทำการวัดน้ำที่ไหลผ่านเมมเบรนที่ความดันต่างกันดังนี้ คือ 0.4, 0.6, 0.8 และ 1 bar โดยในแต่ละความดันต้องเก็บตัวอย่างน้ำที่ไหลผ่านเมมเบรนในช่วงระยะเวลาที่ศึกษา โดยการชั่งน้ำหนักของน้ำที่ไหลผ่านเมมเบรนในแต่ละช่วงระยะเวลา แล้วนำค่าน้ำหนักและช่วงเวลามาคำนวณหาการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน หรือค่าฟลักซ์ (flux) ดังสมการที่ (2)

$$J = \frac{Q}{A\Delta t} \quad (2)$$

เมื่อ J = ฟลักซ์ของน้ำ
 Q = ปริมาณเพอร์มิเอตที่ผ่านเมมเบรน
 Δt = เวลาที่เก็บเพอร์มิเอต
 A = พื้นที่ผิวของเมมเบรนที่ตั้งฉากกับทิศทางการไหล

- การวัด molecular weight cutoff (MWCO)

MWCO เป็นค่าน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ทดสอบ (ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ BSA) ที่ถูกเมมเบรนกักกันไม่ให้ผ่านได้ 90-95% โดยค่าการกักกัน (solute rejection) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3) ดังนี้

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (3)$$

เมื่อ $R(\%)$ = ค่าการกักกันโปรตีน BSA

C_p = ความเข้มข้นของสารละลาย BSA ในเพอร์มิเอต (permeate solution)

C_f = ความเข้มข้นของสารละลาย BSA ในสารละลายป้อน (feed solution)

การวิเคราะห์หา และ สามารถทำได้โดยใช้เทคนิคสเปกโตรสโกปี spectrophotometry (UV-model Lamda 25, Perkin Elmer) โดยวัดที่ความยาวคลื่นที่ 280 nm

4.3.5 การทดสอบการปรับปรุงการฟาวลิงของเมมเบรน (*Anti-fouling measurement of membrane*)

นำเมมเบรนมาวัดค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนจนกระทั่งได้ค่าฟลักซ์คงที่ (J_{w0}) ในขั้นตอนนี้ทำการทดสอบเหมือนหัวข้อ 3.3.4 แล้วนำเมมเบรนมาวัดการไหลผ่านด้วยสารละลายโปรตีน BSA ในสารละลายบัฟเฟอร์ หรือ phosphate buffer saline (PBS solution) ซึ่งมี pH=7.4 (J_p) หลังจากนั้นนำเมมเบรนมาล้างด้วยน้ำกลั่นโดยใช้เครื่องเขย่า (shaking) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำเมมเบรนที่ล้างแล้วมาวัดการไหลผ่านของน้ำกลั่นอีกครั้งจนได้ค่าฟลักซ์ (J_{w1}) ตลอดการทดสอบได้ดำเนินการภายใต้อุณหภูมิห้องที่ความดันเท่ากับ 1 bar

4.3.6 การทดสอบการทนต่อแรงดึง (*Tensile Testing*)

นำแผ่นเมมเบรนที่เตรียมได้มาทำการตัดชิ้นทดสอบเป็นรูปนัมเบล นำชิ้นทดสอบไปวัดความหนาทดสอบชิ้นงานด้วยเครื่อง Universal Testing Machine (LLOYD) โดยใช้ Load cell 100 N เบอร์ 1 ความเร็วในการดึง 5 mm/min โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 25°C

เอกสารอ้างอิง

1. Albrecht W., Seifert B., Weigel T., Schossing M., Holländer A., Groth T., and Hilke R. 2003. Amination of Poly(ether imide) Membranes Using Di- and Multivalent Amines. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204, 510-521.
2. Albrecht W., Schauer J., Weigel Th., Richau K., Groth Th., and Lendlein A. 2007. Preparation of Aminated microfiltration membranes by degradable functionalization using plain PEI membrane with various morphologies. *J. Membr. Sci.* 291: 10-14.
3. Viallat A., Cohen Addad J.P., Pedro Bom R., et al., 1992. transient phase diagram of ternary polyetherimide solution: effect of polymer association. *Polymer*. 33: 2784-2791.
4. Wang D, Li K., and Teo K. W. 1999. Phase separation in polyetherimide/solvent/nonsolvent systems and membrane formation. *J. Appl. Polym. Sci.* 71: 1789-1796.
5. Leblanc N., Le Cert D., Chappey C., et al. 2001. Influence of solvent and non-solvent on polyimide asymmetric membranes formation in relation to gas permeation. *Separation and Purification technology*. 22-23: 277-285.
6. Li-Ping Z, Li X, Bao-Ku Z, Yong-Xiang F, and You-Yi Xu. 2007. Preparation and characterization of improved fouling-resistant PPESK ultrafiltration membranes with amphiphilic PPESK-graft-PEG copolymers as additives. *J. Membr. Sci.* 294: 196-206.

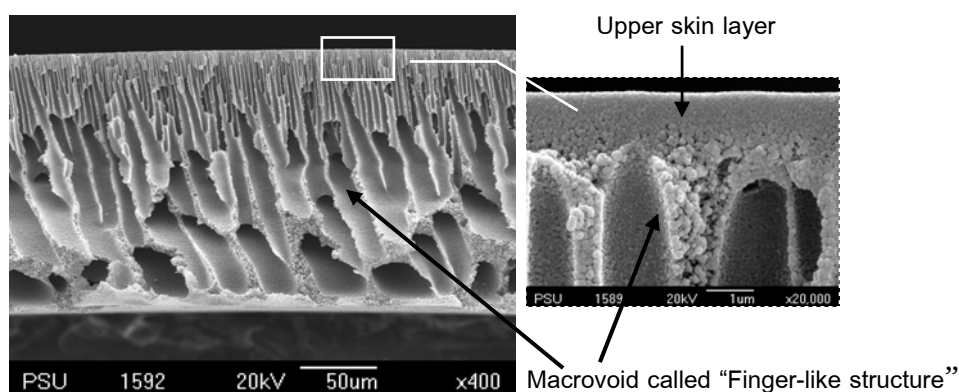
5. ผลการวิจัย และวิจารณ์ผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อต้องการเตรียมเมมเบรนจาก PEI ซึ่งเป็นเมมเบรนที่ไม่ชอบน้ำ ปรับปรุงให้มีความชอบน้ำมากขึ้น โดยใช้วิธีการดัดแปลงที่ผิวของเมมเบรนโดยทำให้ ethylene glycol กราฟท์กับเมมเบรน PEI ด้วยพันธะโควาเลนต์ เพื่อเพิ่มสมรรถภาพในการกรอง โดยวิธีที่ง่าย ราคาถูก และเป็นพิษน้อย เนื่องจากการดัดแปลงได้ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายสารดัดแปลงผิว และปฏิกิริยา คาดว่าสามารถเกิดขึ้นได้โดยตรงโดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งหรือสารเติมแต่งใดๆ งานวิจัยนี้ได้แบ่งเป็น ขั้นตอนหลัก ดังนี้

5.1 เตรียมเมมเบรนแบบมีรูพรุนจากสารละลายพอลิเอเทอร์อิมิด (poly(ether imide), PEI ที่ยังไม่ผ่านการดัดแปลงผิว (Unmodified PEI membrane :UPEI)

ในงานวิจัยนี้ต้องการเตรียมเมมเบรนในระดับอัลตราฟิลเตรชัน ซึ่งเป็นเมมเบรนที่ใช้เยื่อแผ่นที่มีรูพรุนขนาดเล็กประมาณ 2-20 นาโนเมตร และแรงขับดันที่ใช้ในการแยกสารคือ 100-800 kPa หรือ 1-8 bar [1] ใช้เพื่อแยกอนุภาคหรือตัวถูกละลายที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 1,000 – 500,000 ดัลตัน ไม่ให้ผ่านเมมเบรนออกไป เมมเบรนอัลตราฟิลเตรชันมักทำให้มีโครงสร้างแบบไม่สมมาตร (asymmetric structure) โดยประกอบด้วยผิวชั้นบนที่รองรับด้วยชั้นรองรับ (support layer) ที่มีขนาดใหญ่กว่าชั้นผิวอย่างมากดังแสดงในรูปที่ 5

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ PEI ละลายในตัวทำละลายเมทิลไพโรลิโดน (1-methyl-2-pyrrolidone, NMP) โดยเตรียมที่ความเข้มข้น 16 % โดยน้ำหนัก และใช้น้ำเป็นสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย การเตรียมเมมเบรนได้ใช้เทคนิค “Phase Inversion” แบบ “Immersion precipitation” โดยทั่วไปการเตรียมเมมเบรนโดยใช้เทคนิคนี้ จะได้เมมเบรนชนิดไม่สมมาตรที่มีผิวชั้นบน (skin upper layer) และได้ผิวนี้จะมีรูพรุนขนาดใหญ่ (Macrovoid) ทรงกระบอกคล้ายนิ้วมือ ซึ่งเรียกว่า “Finger-like structure” [2] ซึ่งเป็นชั้นรองรับผิวชั้นบน ดังแสดงในรูปที่ 5

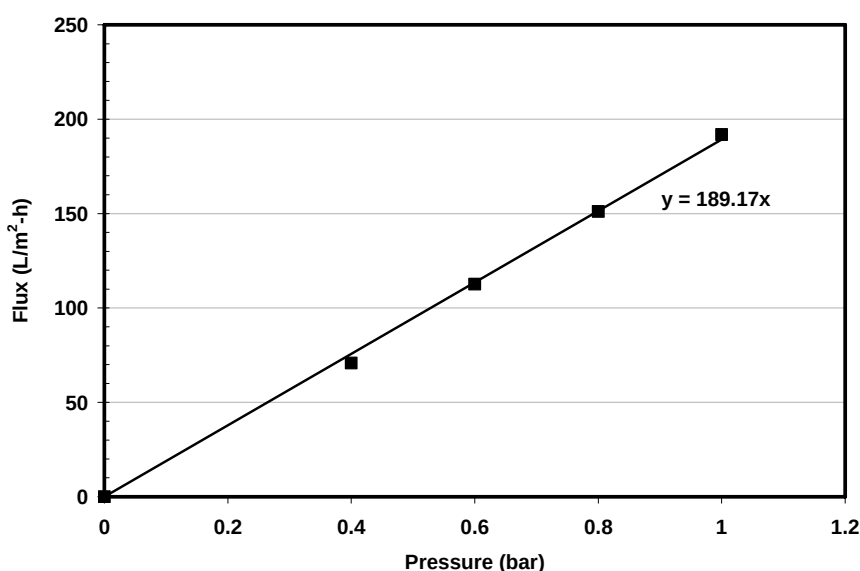


รูปที่ 5 ภาคตัดขวางเมมเบรน PEI ที่เตรียมโดยใช้เทคนิค Immersion Precipitation

van de Witte และคณะ [2] ได้อธิบายว่า การเกิดช่องว่างขนาดใหญ่คล้ายนิ้วมือเนื่องจากระหว่างที่ฟิล์มของสารละลาย PEI และ NMP ถูกจุ่มลงไปในอ่างของสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้น้ำ ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนกันอย่างรวดเร็วระหว่างตัวทำละลายคือ NMP และน้ำ เพราะว่า NMP และน้ำมีขั้ว และเข้า

กันได้เป็นอย่างดี (strong affinity) [3] นอกจากนั้น NMP ยังมีสมบัติที่มีความชอบน้ำสูง (hygroscopic property)

เมื่อนำเมมเบรนที่ยังไม่ผ่านการดัดแปลงมาวัดการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนชนิด UPEI ที่ความดันต่างๆ คือ 0.4, 0.6, 0.8 และ 1 bar แสดงในรูปที่ 6 พบว่าได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าฟลักซ์ของน้ำ และความดันแบบเส้นตรง ซึ่งหมายความว่าเมื่อให้ความดันในการทดสอบมากขึ้น การไหลของน้ำผ่านเมมเบรนก็มากขึ้นด้วย ซึ่งลักษณะกราฟที่ได้เป็นลักษณะของเมมเบรนชนิดอัลตราฟิลเตรชัน [4] และเมื่อนำมาคำนวณหาค่าการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (Water permeability, W_p , $L/m^2 \cdot h \cdot bar$) ซึ่งสามารถหาได้จากความชันในกราฟของรูปที่ 6 จากการคำนวณพบว่าค่าการ $W_p = 189.17 L/m^2 \cdot h \cdot bar$ และค่าการกักกันโปรตีน BSA (%R) มีค่าเท่ากับ 98.93% ซึ่งหมายความว่าเมมเบรน PEI ที่ยังไม่ดัดแปลงสามารถกักกันโมเลกุลของโปรตีนได้ นั่นคือผิวของเมมเบรนมีรูพรุนขนาดเล็กกว่าอนุภาคโปรตีนซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 67000 ดัลตัน โดยดำเนินการที่ความดัน 1 บาร์ ดังนั้นถือได้ว่า UPEI เป็นเมมเบรนชนิดอัลตราฟิลเตรชัน

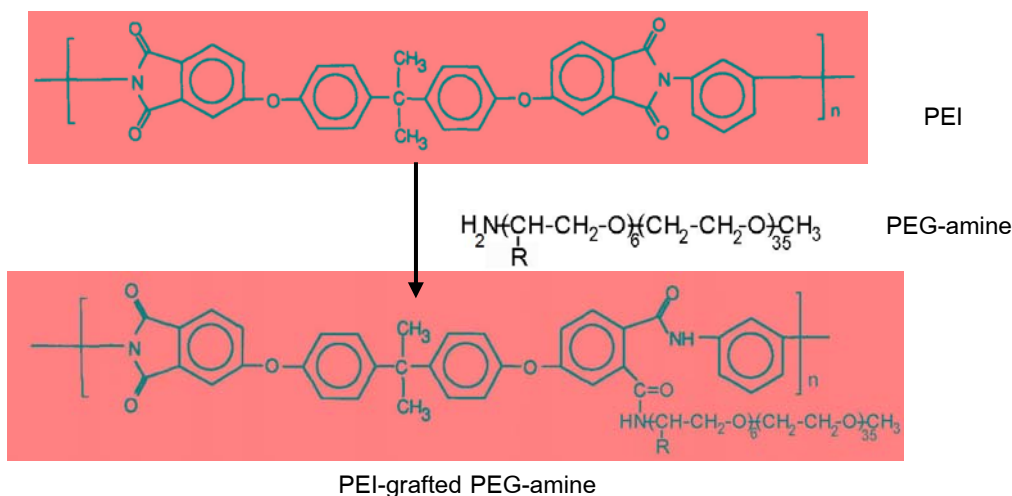


รูปที่ 6 ฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนของเมมเบรน PEI ที่ยังไม่ผ่านการดัดแปลงผิว (UPEI) ด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความดันต่างกัน

5.2 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง PEI และสารละลายพอลิเอเทอร์เอมีน (PEG-amine solution)

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้พอลิเอเทอร์เอมีนชนิด Poly (propylene oxide)/poly (ethylene oxide) monoamine (Jefamine[®], M-2070) เป็นสารที่ใช้ในการดัดแปลงผิวของเมมเบรน PEI เนื่องจากว่า PEG-amine ประกอบด้วยหมู่เอมีนที่คาดว่าจะเข้าไปทำปฏิกิริยาแทนที่แบบนิวคลีโอฟิลิกที่หมู่คาร์บอนิลของ PEI โดยตรง ทำให้วงแหวนอิมิดแตกออก และได้หมู่เอไมด์เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 7

นอกจากนั้นแล้ว PEG-amine ส่วนใหญ่ยังประกอบด้วย Poly(ethylene glycol) ที่มีความชอบน้ำสูง (hydrophilicity) ดังนั้นถ้าปฏิกิริยาระหว่าง PEI และ PEG-amine สามารถเกิดขึ้น PEG จะสามารถเชื่อมโยงหรือกราฟท์กับเมมเบรนของ PEI ด้วยพันธะโคเวเลนต์ ทำให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีความชอบน้ำ



รูปที่ 7 ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่าง PEI และ PEG-amine

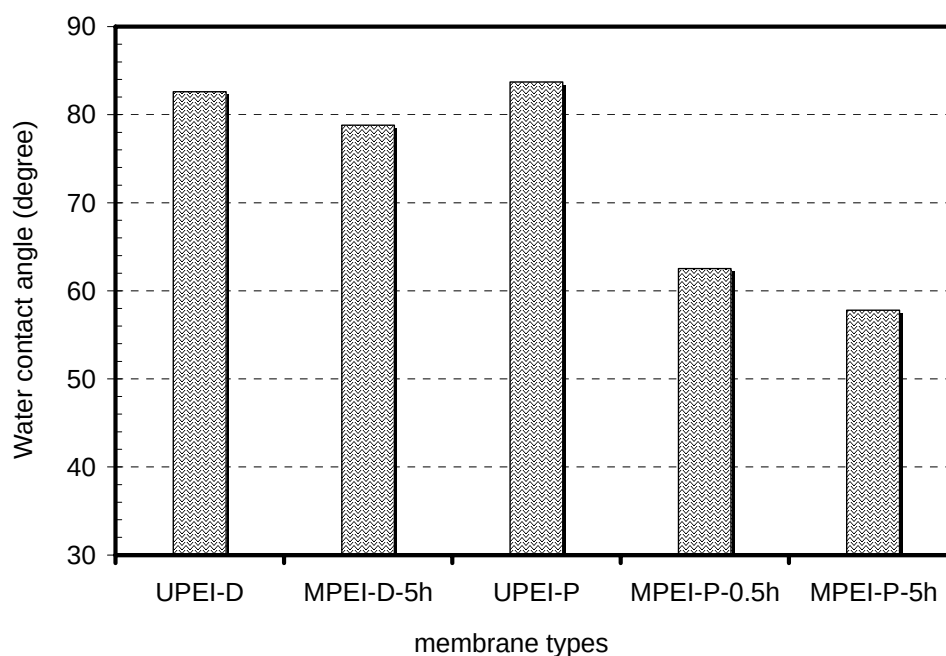
ในงานวิจัยนี้ ถ้าปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 7 สามารถเกิดขึ้นได้จริง เมมเบรนจาก PEI ที่มีความชอบน้ำก็สามารถถูกเตรียมได้โดยไม่ต้องใช้สารเคมีมากชนิด ซึ่งถือว่าเป็นวิธีการที่ง่าย มีความเป็นพิษน้อยมาก และค่าใช้จ่ายต่ำ

โดยทั่วไปวิธีการอย่างง่ายที่นิยมใช้ในการศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรน คือการวัดมุมสัมผัส (contact angle, CA) ระหว่างผิวของเมมเบรน และผิวของหยดน้ำ แต่อย่างไรก็ตาม การวัดมุมสัมผัสก็ยังถือว่าไม่สามารถบอกได้อย่างแท้จริงว่าผิวของเมมเบรนที่มีรูพรุนมีความชอบน้ำหรือไม่ เนื่องจากแรงดูดซึมของรูพรุนของเมมเบรน (capillary force) ที่เกิดขึ้นในรูพรุนของเมมเบรน การหดตัวของเมมเบรนเมื่อเมมเบรนแห้ง (contraction in dried state) ความหยาบที่ผิวของเมมเบรน (roughness) เป็นต้น [5]

เพื่อเป็นการแก้ปัญหาอันเนื่องมาจากรูพรุน และผิวที่ไม่เรียบของเมมเบรน งานวิจัยนี้จึงได้เริ่มต้นศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง PEI และ PEG-amine โดยการเตรียมเมมเบรนชนิดเนื้อแน่น (dense membrane) ซึ่งเป็นเมมเบรนที่ไม่มีรูพรุน และมีผิวที่เรียบ ซึ่งสามารถช่วยลดปัญหาดังกล่าวในการศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรนโดยการวัดมุมสัมผัส เมมเบรนชนิดเนื้อแน่นเตรียมได้โดยการนำสารละลาย PEI ใน NMP ที่ได้แผ่นกระจกแล้วนำไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (เพื่อให้แน่ใจว่า NMP ระเหยออกหมดแล้ว) จากนั้นเมมเบรนเนื้อแน่นถูกนำมาทำปฏิกิริยากับสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 5 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 88°C หลังจากทำปฏิกิริยาแล้ว เมมเบรนที่ดัดแปลงผิวแล้ว (ซึ่งถูกเรียกว่า MPEI-D-5h) ถูกนำมาวัดมุมสัมผัส นอกจากนั้นได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีโดยวิเคราะห์ด้วย ATR-FTIR ผลการวิจัยที่ได้แสดงในรูปที่ 8 และ 9 ตามลำดับ

รูปที่ 8 แสดงค่ามุมสัมผัสของเมมเบรนชนิดเนื้อแน่นที่ยังไม่ผ่านการดัดแปลง และดัดแปลงแล้วด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากรูปแสดงให้เห็นว่าค่ามุมสัมผัส

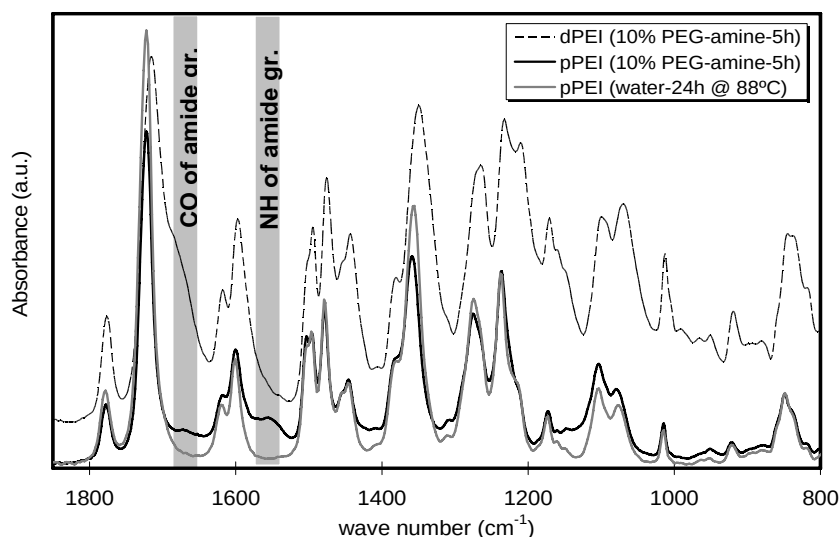
เปลี่ยนแปลงเล็กน้อยจาก 82 องศา เป็น 78.8 องศา นอกจากนั้นเมื่อพิจารณาในรูปที่ 9 พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงไม่มากของอินฟราเรดสเปกตรัมในช่วง 1550 และ 1660 cm^{-1} ตารางที่ 2 สรุปแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันของ PEI และแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันของ PEI ที่ผ่านการดัดแปลงผิวด้วยสารละลาย PEG-amine



รูปที่ 8 มุมสัมผัสของเมมเบรนเนื้อแน่นที่ยังไม่ดัดแปลง (UPEI-D) เมมเบรนชนิดมีรูพรุนที่ยังไม่ดัดแปลง (UPEI-P) เมมเบรนเนื้อแน่นที่ดัดแปลงแล้วเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (MPEI-D-5) และเมมเบรนชนิดมีรูพรุนที่ดัดแปลงแล้วเป็นเวลา 0.5 (MPEI-0.5h) และ 5 ชั่วโมง (MPEI-5h)

ตารางที่ 1 แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันของ PEI (I-III) และแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันของ PEI ที่ผ่านการดัดแปลงผิวด้วยสารละลาย PEG-amine (IV-V)

เลขคลื่น (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
I. 1777 และ 1720	การสั่นแบบยืดของหมู่คาร์บอนิล ($\text{C}=\text{O}$) ของวงแหวนอีไมด์ (imide I band)
II. 1356	การสั่นแบบยืดของพันธะ $\text{C}-\text{N}$ ของวงแหวนอีไมด์ (imide II band)
III. 1234	การดูดกลืนของหมู่เอเทอร์ ($\text{C}-\text{O}$)
IV. 1660	การยืดของพันธะ $\text{C}=\text{O}$ ของหมู่เอไมด์
V. 1550	การยืดของพันธะ $\text{N}-\text{H}$ ของหมู่เอไมด์



รูปที่ 9 อินฟราเรดสเปกตรัมของเมมเบรนเนื้อแน่น และเมมเบรนชนิดมีรูพรุนที่มีการดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 10 wt% เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับเมมเบรนชนิดรูพรุนที่ยังไม่ผ่านการดัดแปลง

แต่เมื่อเมมเบรนชนิดมีรูพรุนถูกนำมาทำปฏิกิริยากับสารละลาย PEG-amine ที่สภาวะเดียวกับเมมเบรนชนิดเนื้อแน่นเป็นเวลา 30 นาที และ 5 ชั่วโมง พบว่า ค่ามอดุลัสได้ลดลงจาก 82.6 องศา เป็น 62.53 องศา กรณีที่เมมเบรนทำปฏิกิริยากับสารละลาย PEG-amine เพียง 30 นาที นอกจากนั้นอินฟราเรดสเปกตรัมของเมมเบรนชนิดมีรูพรุนที่ถูกดัดแปลงเป็นเวลา 5 ชั่วโมง มีการเปลี่ยนแปลงในช่วง 1550 และ 1660 cm^{-1} คือเกิดพีคของตำแหน่งที่แสดงการเกิดหมู่เอไมด์อย่างชัดเจน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมมเบรนชนิดมีรูพรุนสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารละลาย PEG-amine ในสภาวะดังกล่าวได้

ความแตกต่างของค่ามอดุลัส และอินฟราเรดสเปกตรัมของเมมเบรนชนิดเนื้อแน่น และชนิดมีรูพรุน อาจเกิดจากการที่ผิวของเมมเบรนทั้งสองชนิดมีองค์ประกอบ หรือโครงสร้างทางเคมีต่างกัน นั่นคือ เมมเบรนชนิดเนื้อแน่นบริเวณที่ผิวเมมเบรนอาจประกอบด้วยส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic part) เป็นส่วนใหญ่ เช่น พันธะ C-H หมู่ CH_3 และ พันธะ C-C ดังนั้นโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารละลาย PEG-amine และหมู่เอไมด์ของ PEI มีน้อยหรือเป็นไปได้ยาก แต่ในกรณีของเมมเบรนชนิดมีรูพรุนที่เตรียมได้จากการแลกเปลี่ยนระหว่างสารที่มีขั้วคือ NMP และน้ำในระหว่างเกิดการแยกแพลส ทำให้ที่ผิวของเมมเบรนชนิดนี้จึงประกอบด้วยหมู่ที่มีขั้วคือหมู่เอไมด์มากกว่าเมมเบรนชนิดเนื้อแน่น ดังนั้นโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารละลาย PEG-amine และหมู่เอไมด์ ของ PEI จึงเกิดได้มากกว่า ทำให้วงแหวนเอไมด์แตกออก และได้หมู่เอไมด์เกิดขึ้น ดังแสดงในสเปกตรัมรูปที่ 9

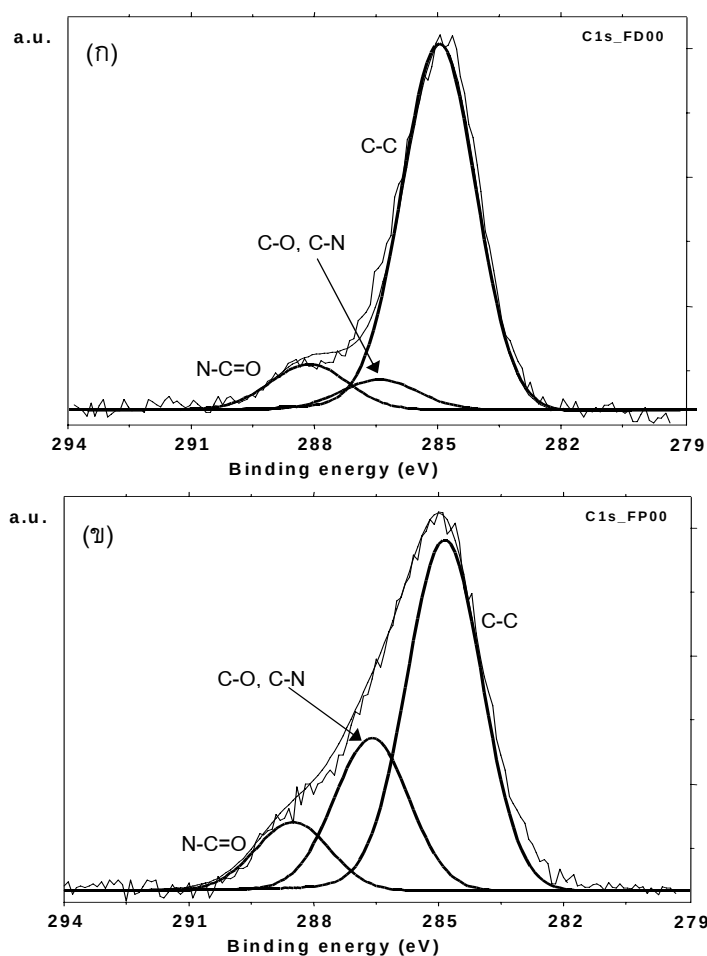
เพื่อเป็นการพิสูจน์สมมติฐานนี้ เทคนิค XPS จึงถูกนำมาใช้เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีที่ผิวของเมมเบรนทั้งสองชนิด ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 1 และ รูปที่ 10

ตารางที่ 2 องค์ประกอบที่ผิวของเมมเบรนชนิดเนื้อแน่น และชนิดมีรูพรุนที่ไม่ได้ดัดแปลงผิว โดยใช้เทคนิค XPS

membrane	C1s (%)	O1s(%)	N1s(%)
Dense	82	14	4
Porous	72	19	9

จากรูปที่ 6 จะเห็นพีกของสเปกตรัม XPS ที่เด่นชัดของคาร์บอน (C1s) 3 ตำแหน่ง สำหรับเมมเบรนทั้งสองชนิด ซึ่งมีลักษณะคล้ายสเปกตรัม XPS ของ Kim และคณะ [6] ซึ่งวิเคราะห์ผิวฟิล์มของพอลิอีไมด์ 3 ตำแหน่งดังกล่าวประกอบด้วย:

- คาร์บอนอะตอมที่ไม่ได้เชื่อมต่อโดยตรงกับวงแหวนอีไมด์ หรือ อะตอมของไนโตรเจน [C-C (sp^2 หรือ sp^3) และ/หรือ C-H] พีกจะปรากฏที่พลังงานยึดเหนี่ยว (Electron binding energy, E_B) ตำแหน่ง ~ 285 eV
- คาร์บอนอะตอมที่เชื่อมต่อ หรือเกิดพันธะกับอะตอมของออกซิเจน หรืออะตอมของไนโตรเจน (C-O หรือ C-N) E_B เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง ~ 286.6 eV และ
- คาร์บอนอะตอมในวงแหวนอีไมด์ (C-N=O) E_B เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง ~ 288.3 eV



รูปที่ 10 XPS C1s spectrum ของเมมเบรนชนิดเนื้อแน่น (ก) และชนิดมีรูพรุน (ข)

จากตารางที่ 2 พบว่า เมมเบรนชนิดมีรูพรุนที่ผิวมีปริมาณของอะตอมของออกซิเจน และไนโตรเจน มากกว่าเมมเบรนชนิดเนื้อแน่น และรูปที่ 10 แสดงอย่างชัดเจนให้เห็นว่าสเปกตรัม XPS ที่ตำแหน่ง ~ 288.3 eV และ ~ 286.6 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งของพันธะ C-N=O, C-N หรือ C-O ตามลำดับ มีความเข้มของพีคสูงกว่าเมมเบรนชนิดเนื้อแน่น ซึ่งผลที่ได้สามารถสนับสนุนสมมุติฐานข้างต้น

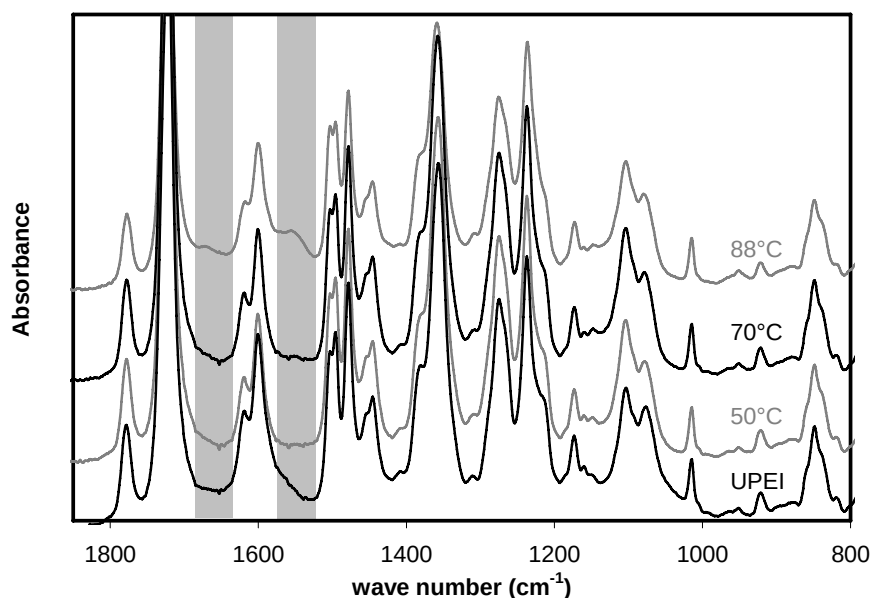
ดังนั้นในงานวิจัยต่อไป จึงได้นำเมมเบรนชนิดมีรูพรุนมาดัดแปลงกับสารละลาย PEG-amine ที่สภาวะต่างกัน โดยการศึกษาผลของอุณหภูมิในการดัดแปลง (modification temperature) ความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine และเวลาในการดัดแปลง (modification time)

5.3 การดัดแปลงผิวเมมเบรนชนิดมีรูพรุนด้วยสารละลาย PEG-amine

5.3.1 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดัดแปลงผิวของเมมเบรนชนิดมีรูพรุน (Reaction parameters)

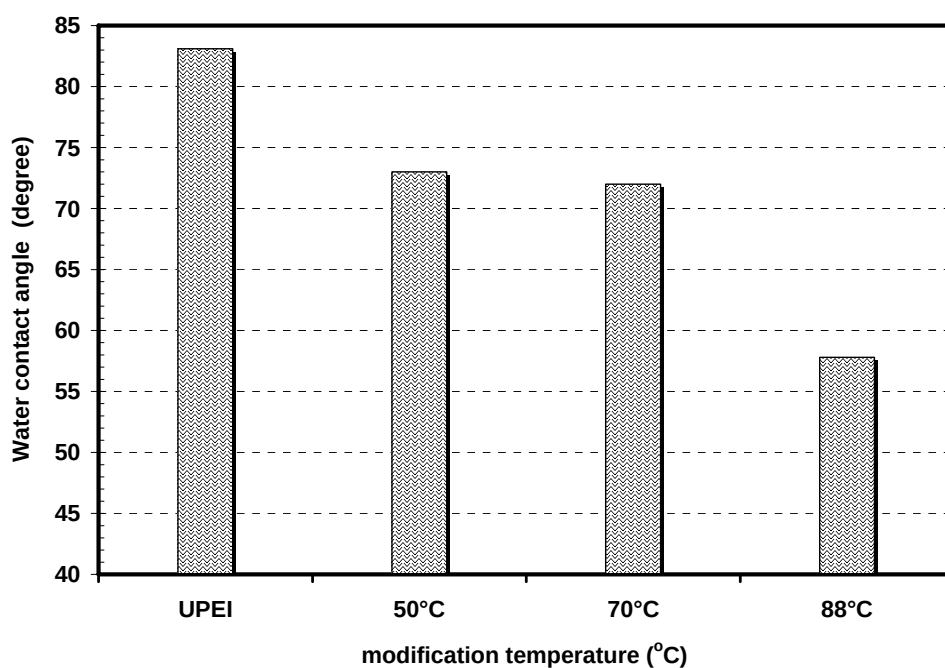
การให้ได้มาซึ่งสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมเมมเบรน PEI ที่มีความชอบน้ำ สิ่งที่ต้องศึกษาคือปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาระหว่าง PEI และ PEG-amine นั่นคือ อุณหภูมิในการดัดแปลง (modification temperature) ความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine และเวลาในการดัดแปลง (modification time)

ในงานวิจัยนี้ปัจจัยแรกที่ได้ศึกษาคือ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งในอุณหภูมิที่ศึกษาคือ 50°C , 70°C , และ 88°C โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 10 wt% เป็นเวลา 1, 3, และ 5 ชั่วโมง ซึ่งในรูปที่ 11 แสดงเฉพาะเวลาในการดัดแปลงเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงของอินฟราเรดสเปกตรัมที่สามารถเห็นได้ชัดเจนกว่ากรณีที่ใช้เวลาในการดัดแปลงสั้นกว่า

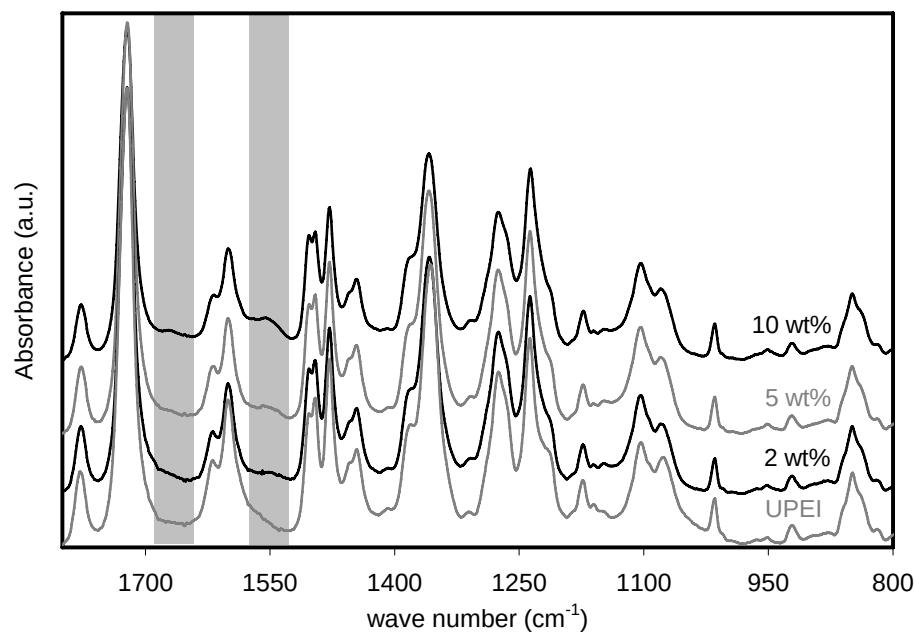


รูปที่ 11 อิทธิพลของอุณหภูมิในการดัดแปลงที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของอินฟราเรดสเปกตรัมของเมมเบรนที่ผ่านการดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 10 wt% เมื่อใช้เวลาในการดัดแปลงเท่ากับ 5 ชั่วโมง

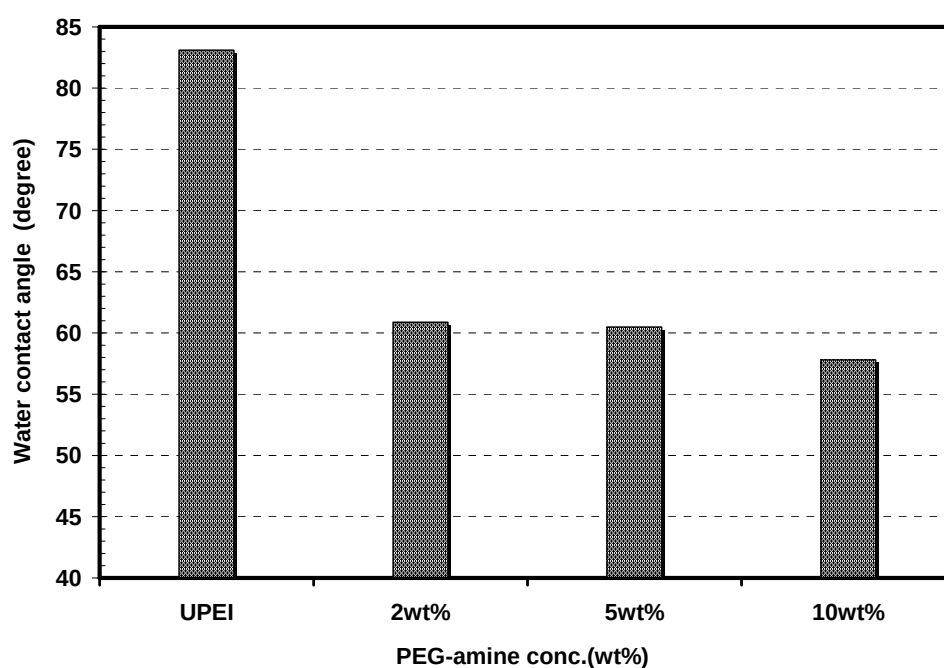
จากรูปที่ 11 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของเมมเบรน PEI ที่ไม่ได้ดัดแปลง และได้ดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 50°C, 70°C, และ 88°C จากอินฟราเรดสเปกตรัมพบว่าที่อุณหภูมิที่เกิดหมู่เอไมด์ นั้นคือเกิดการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมที่ตำแหน่งบริเวณ $1550-1660\text{ cm}^{-1}$ คืออุณหภูมิเท่ากับ 88°C และเมื่อพิจารณาค่ามุมสัมผัสดังแสดงในรูปที่ 12 พบว่ามุมสัมผัสที่ได้จากเมมเบรนที่ดัดแปลงที่อุณหภูมิในการดัดแปลง 50°C, 70°C นั้น ลดลงจาก 83.1 องศา(UPEI) เป็น 73 และ 72 องศา ตามลำดับ ในขณะที่เมมเบรนที่ดัดแปลงที่อุณหภูมิในการดัดแปลง 88°C มุมสัมผัสลดลงเท่ากับ 57.8 องศา ข้อมูลที่ได้จากอินฟราเรดสเปกตรัม และมุมสัมผัส ทำให้ในงานวิจัยเลือกใช้อุณหภูมิ 88°C ในการศึกษาต่อไป



รูปที่ 12 อิทธิพลของอุณหภูมิในการดัดแปลงเมมเบรน PEI ที่มีต่อค่ามุมสัมผัสเมื่อใช้สารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 10 wt% เมื่อเวลาที่ใช้ในการดัดแปลงเท่ากับ เท่ากับ 5 ชั่วโมง

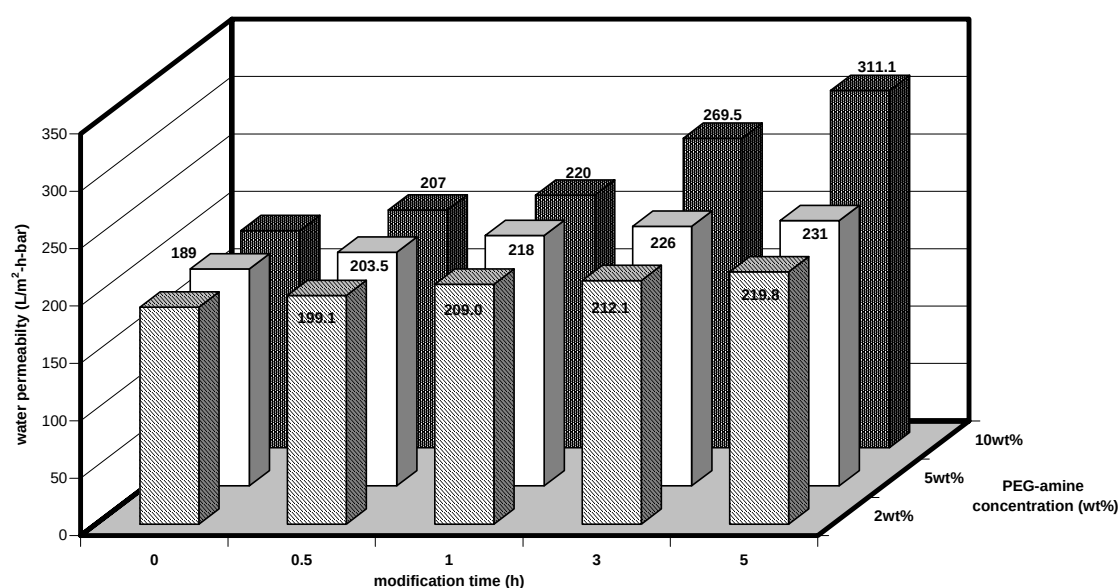


รูปที่ 13 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของอินฟราเรดสเปกตรัมของ ที่อุณหภูมิเท่ากับ 88°C และใช้เวลาในการดัดแปลงเท่ากับ 5 ชั่วโมง



รูปที่ 14 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine ในการดัดแปลงเมมเบรน PEI ที่มีต่อค่ามุมสัมผัสเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการดัดแปลงเท่ากับ 88°C และใช้เวลาในการดัดแปลงเท่ากับ 5 ชั่วโมง

รูปที่ 13 แสดงผลของอินฟราเรดสเปกตรัมของเมมเบรนที่มีการดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้นต่างคือ ความเข้มข้นเท่ากับ 2 wt%, 5 wt% และ 10 wt% โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการดัดแปลงคือ 88°C และเวลาในการดัดแปลงเท่า 5 ชั่วโมง จากรูปที่ 13 พบว่าเมื่อใช้สารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2 wt% และ 5 wt% การเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมไม่แตกต่างกันมาก และเมื่อพิจารณาค่ามุมสัมผัสแสดงในรูปที่ 14 พบว่าให้ค่ามุมสัมผัสใกล้เคียงกันคือ 60.88 องศา (2 wt% ความเข้มข้น) 60.48 องศา (5 wt% ความเข้มข้น) นอกจากนั้น ค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (รูปที่ 15) สำหรับเมมเบรนที่ดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2 wt% และ 5 wt% แตกต่างกันไม่มากตลอดเวลาในการดัดแปลง ดังนั้นในงานวิจัยต่อไป ได้เลือกศึกษาความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 2 wt% และ 10 wt% เท่านั้นในการศึกษาเวลาของการดัดแปลงที่มีผลต่อความชอบน้ำ การดูดซับน้ำ การไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน การลดการอุดตันของเมมเบรน เป็นต้น

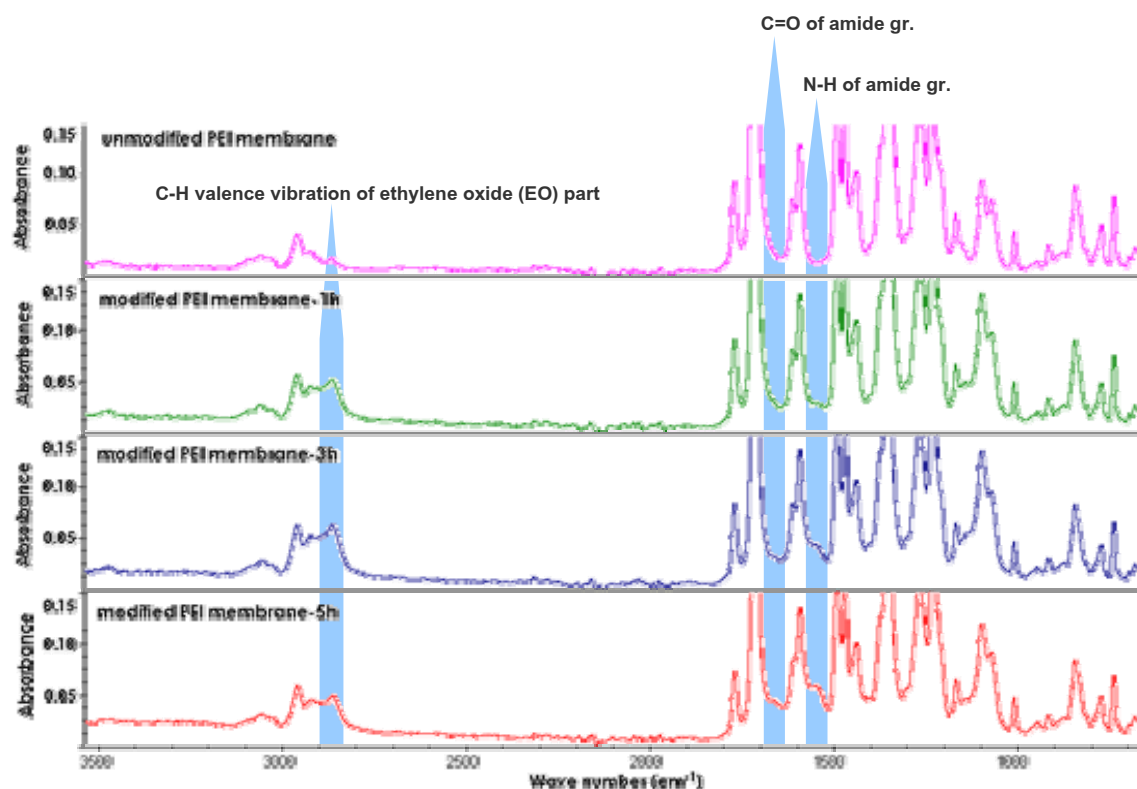


รูปที่ 15 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine และเวลาในการดัดแปลง ที่มีต่อค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน

รูปที่ 16 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของเมมเบรนเมื่อใช้เวลาในการดัดแปลงต่างกัน คือ 1, 3 และ 5 ชั่วโมง โดยเลือกพิจารณาเฉพาะเมมเบรนที่ดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 10 wt% เท่านั้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงเห็นผลได้ชัดเจนกว่าการดัดแปลงเมมเบรนด้วยสารละลาย PEG-amine 2 wt%

จากรูปที่ 16 พบว่าเมื่อเวลาในการดัดแปลงนานขึ้น ความสูงของพีคที่ตำแหน่ง 2880 cm^{-1} ซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากพันธะ C-H ของส่วน ethylene glycol และที่ตำแหน่งประมาณ 1550 และ 1660 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคแสดงลักษณะเฉพาะของหมู่เอไมด์เกิดขึ้นและสูงขึ้นเมื่อเวลาของการดัดแปลงนานขึ้น นอกจากนั้น เทคนิค H-NMR ได้ถูกนำมาใช้วิเคราะห์เพื่อศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี แต่อย่างไรก็ตาม การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ให้ผลการวิจัยที่แสดงการเปลี่ยนแปลงเฉพาะการเกิดพีคที่ตำแหน่งเคมีคอลชิฟท์ของ-

โปรตอนที่ตำแหน่งประมาณ 3.4 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนที่อยู่บนคาร์บอนที่ติดกับออกซิเจนดังนี้ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ และเคมีคอลชิฟท์ของโปรตอนที่ตำแหน่งประมาณ 3.5-3.8 ppm เป็นของ $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3-\text{O}-$ ซึ่งหมู่นี้เป็นของส่วนของ PEG-amine ซึ่งในความเป็นจริงควรเห็นการเปลี่ยนแปลงของโปรตอนที่ติดกับไนโตรเจนด้วย แต่ไม่สามารถเห็นได้ เนื่องจากการดัดแปลงเกิดขึ้นส่วนใหญ่อะตอมของเมมเบรน ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ PEI ทั้งหมด ถือได้ว่าการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก



รูปที่ 16 อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการดัดแปลงเมมเบรน PEI ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของอินฟราเรดสเปกตรัม เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการดัดแปลงเท่ากับ 88°C และใช้สารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 10 wt%

และในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XPS ด้วย เพื่อศึกษากลไกการประกอบทางเคมีที่ผิวของเมมเบรน และในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ได้เลือกเมมเบรนที่ดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 10 wt% ที่เวลาต่างกัน และเมมเบรนที่ดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 2 wt% เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เนื่องจากเห็นผลได้ชัดเจนกว่า ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 3 และรูปที่ 17

รูปที่ 17 แสดงสเปกตรัม XPS ของคาร์บอน (C1s) ของเมมเบรนที่ดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-diamine ที่ความเข้มข้น 10 wt% โดยน้ำหนักเมื่อเวลาที่ใช้ในการดัดแปลงเท่ากับ 30 นาที และ 5 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ยังไม่ได้ดัดแปลง จากรูปเมื่อเมมเบรน PEI ถูกดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-diamine เป็นเวลาเพียง 30 นาที ที่ตำแหน่งของพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 288.3 eV (พีค A) ซึ่งเป็นตำแหน่งของคาร์บอนอะตอมในวงแหวนอีไมด์ พบว่าความสูงหรือความเข้มของพีคลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ยังไม่ได้ดัดแปลง และเมื่อพิจารณาจำนวนร้อยละของคาร์บอนอะตอมที่ตำแหน่งเดียวกัน พบว่าจำนวนร้อยละของคาร์บอนอะตอมของเมมเบรนที่ยังไม่ได้ดัดแปลงซึ่งมีค่าเท่ากับ 14% ลดลงเป็น 7% และ 5% สำหรับเมมเบรนที่

ดัดแปลงเป็นเวลา 30 นาที และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ การลดลงดังกล่าวคาดว่าจะเกิดจากการที่วงแหวนอีไมด์เปิดออกระหว่างเกิดปฏิกิริยา และเปลี่ยนไปเป็นหมู่เอไมด์

ตารางที่ 3 องค์ประกอบทางเคมีของเมมเบรน PEI ที่ผ่านการดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2wt% และ 10 wt% โดยใช้เทคนิค XPS

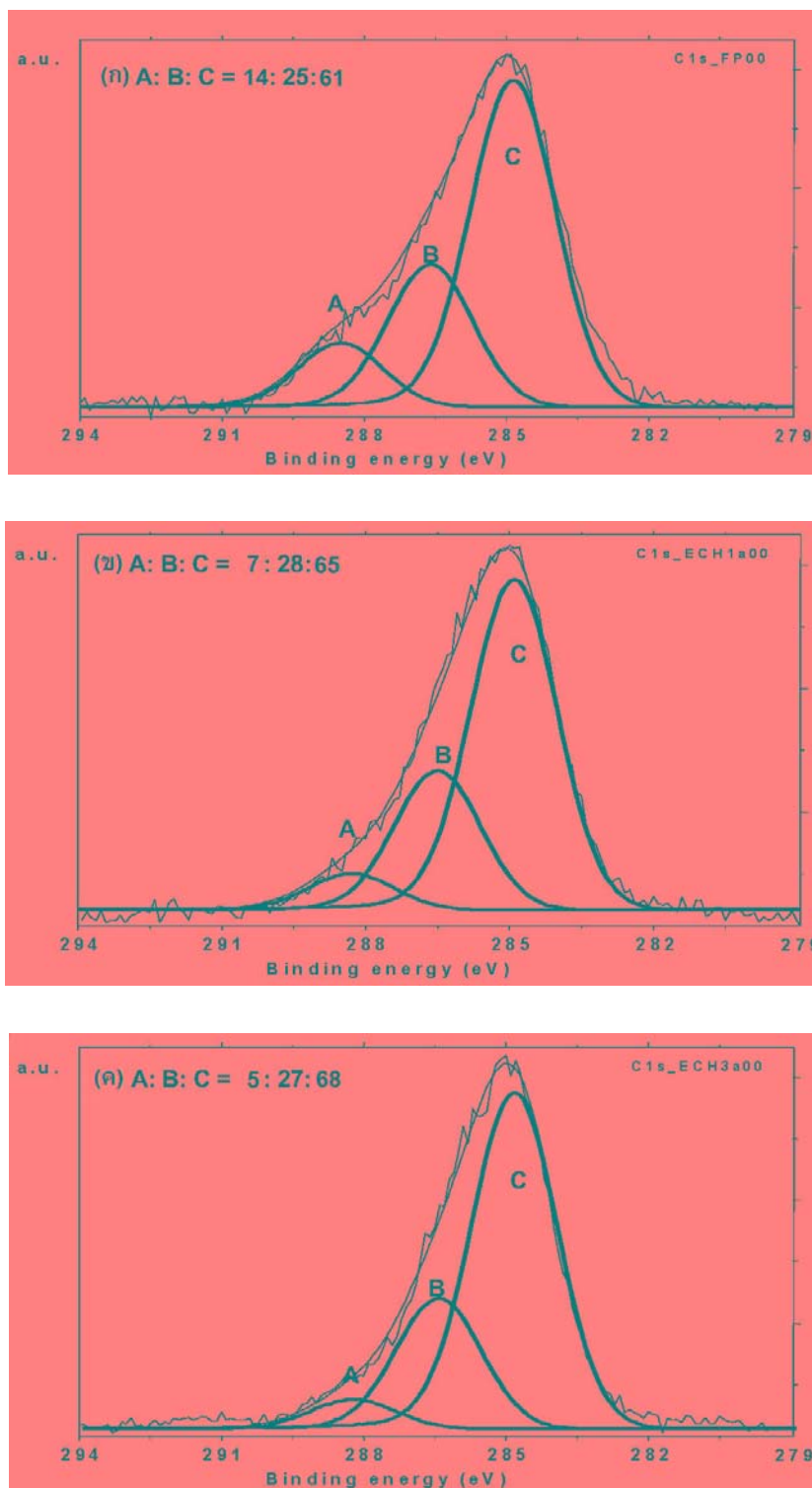
membrane	C1s (%)	O1s(%)	N1s(%)	N/C
UPEI	72	19	9	0.12
MPEI-0.5h	77.9	18	4.1	0.05
MPEI-3h	80.5	16.1	3.4	0.04
MPEI-5h	80.8	15.6	3.6	0.04
MPEI-5h*	78.5	17.1	4.4	0.06
MPEI-24h	81.05	14.8	4.15	0.05
PEG-amine _(calculated)	65.9	33.4	0.7	0.01

* Porous membrane modified with 2 wt% PEG-amine for 5h

เมื่อพิจารณาดำเนินการที่ฟังก์ C ($E_b \sim 285$ eV) พบว่าจำนวนร้อยละของคาร์บอนอะตอมมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาดัดแปลงนานขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าจำนวนคาร์บอนอะตอมที่เพิ่มขึ้นที่ตำแหน่ง $E_b \sim 285$ eV ซึ่งเป็นตำแหน่งของคาร์บอนในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัว (saturated hydrocarbon) [7] สอดคล้องกับโครงสร้างของ PEG-amine ที่มีคาร์บอนชนิดอิ่มตัวเป็นจำนวนมากกว่า PEI ดังนั้นเมื่อเมมเบรน PEI ถูกดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine จึงมีความเข้มของฟังก์ C สูงกว่าเมมเบรนที่ยังไม่ดัดแปลง

ตารางที่ 3 แสดงค่าขององค์ประกอบทางเคมี คือปริมาณร้อยละของคาร์บอนอะตอม ออกซิเจนอะตอม และไนโตรเจนอะตอม และอัตราส่วนของไนโตรเจนอะตอมต่อคาร์บอนอะตอม (N/C) จากตารางพบว่าปริมาณร้อยละของคาร์บอนอะตอมเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และเมื่อพิจารณาถึงค่า N/C ของเมมเบรนที่มีการดัดแปลงตั้งแต่ 30 นาที มีค่าต่ำกว่าเมมเบรนที่ไม่ดัดแปลง และเริ่มคงที่เมื่อเวลาในการดัดแปลงเท่ากับ 3 ชั่วโมง ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของคาร์บอนอะตอมที่มาจาก ethylene glycol ของ PEG-amine ที่ได้เกิดพันธะกับเมมเบรนของ PEI

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดมุมสัมผัส ATR-FTIR และ XPS สามารถสรุปได้ว่า PEI สามารถเกิดปฏิกิริยากับ PEG-amine ทำให้สามารถเตรียมเมมเบรน PEI ที่มีการกราฟท์ หรือเชื่อมต่อกับส่วนของ ethylene glycol ทำให้สามารถเตรียมเมมเบรน PEI ที่มีความชอบน้ำ และเพิ่มเสถียรภาพในการเกาะติดของส่วน ethylene glycol ทำให้เมมเบรนมีความทนทานในการนำมาประยุกต์ใช้ในการกรองมากยิ่งขึ้น



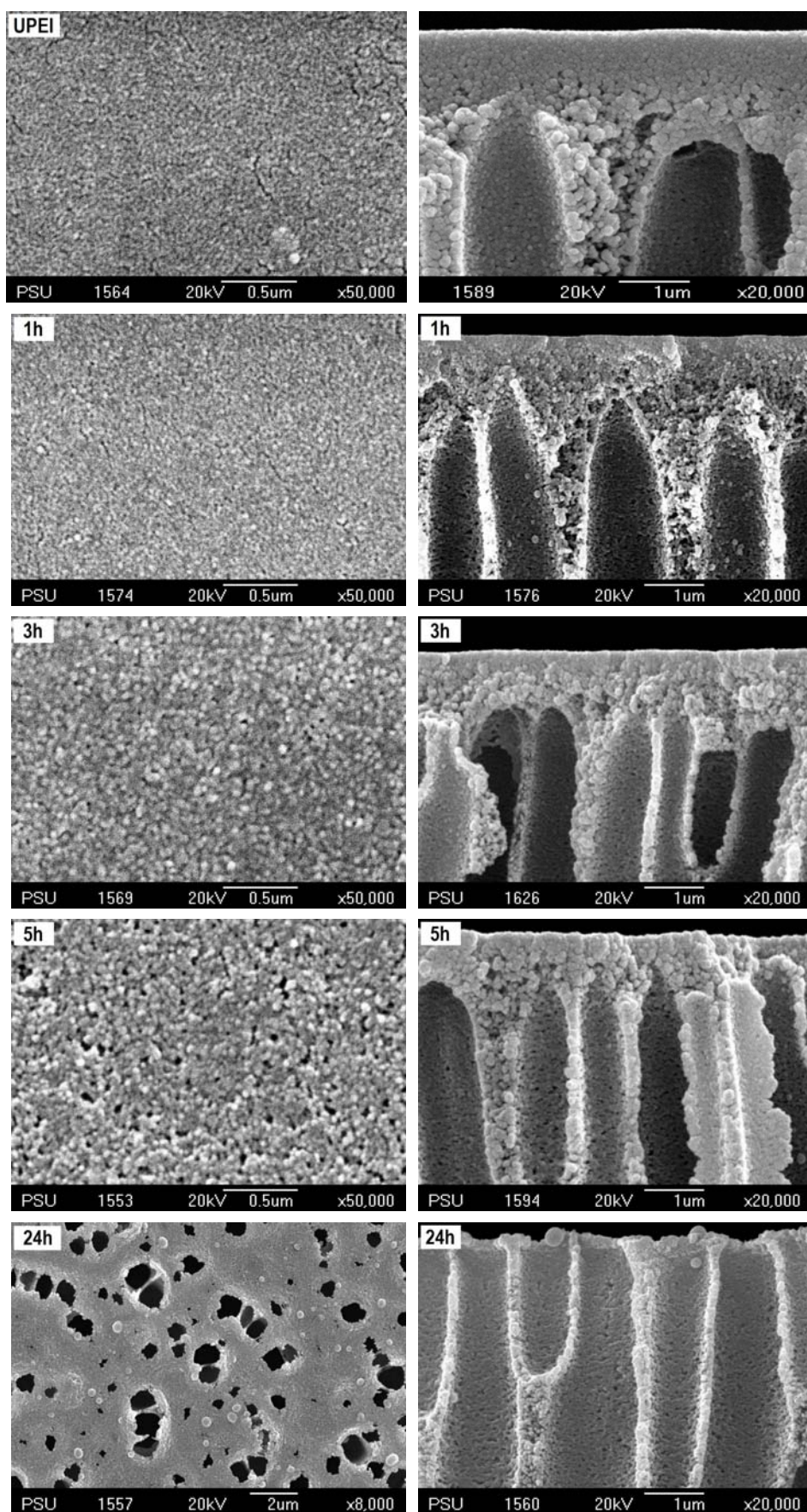
รูปที่ 17 สเปกตรัม XPS ของคาร์บอนอะตอม (C1s spectrum) ของเมมเบรนที่ยังไม่ดัดแปลง (ก) เมมเบรนที่ดัดแปลงด้วยสารละลายสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 10 wt% ที่อุณหภูมิ 88°C เป็นเวลา 30 นาที (ข) และ 5 ชั่วโมง (ค)

5.3.2 สัณฐานวิทยาของเมมเบรน (Membrane morphology)

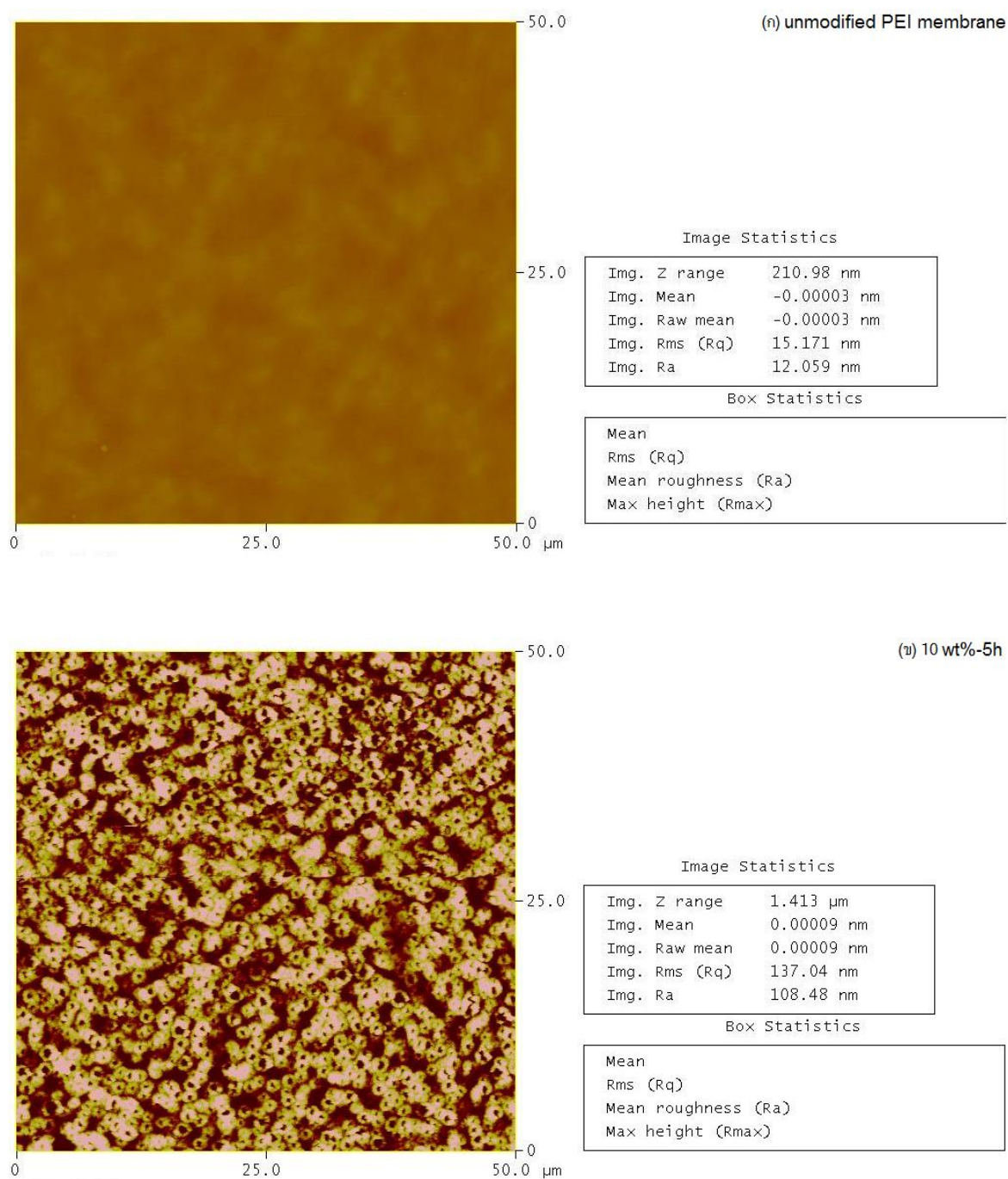
การเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาที่ผิว และภาคตัดขวางของเมมเบรน PEI ที่ยังไม่ดัดแปลง และดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ด้วยเทคนิค SEM แสดงในรูปที่ 18 และ 20 รูปที่ 18 การเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาที่ผิว (ซ้าย) และภาคตัดขวางของเมมเบรน (ขวา) ของเมมเบรนที่ดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 10 wt% ที่เวลาดัดแปลงต่างกัน สำหรับเมมเบรนที่ดัดแปลงเป็นเวลา 1 ชั่วโมง สัณฐานวิทยาไม่แตกต่างจากเมมเบรนที่ยังไม่ดัดแปลง เมื่อเวลาในการดัดแปลงนานเป็นเวลา 3 และ 5 ชั่วโมง พบว่าที่ผิวของเมมเบรนมีความหยาบขึ้นซึ่งสามารถเห็นได้ชัดจากรูป AFM (รูปที่ 19) อาจกล่าวได้ว่า ผิวที่หยาบขึ้นเกิดจากการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของเมมเบรน Lei และคณะ [8] ได้อธิบายว่า ความหยาบที่เกิดขึ้นที่ผิวของเมมเบรนส่งผลให้เมมเบรนมีพื้นที่ผิวมากขึ้นในการสัมผัสกับโมเลกุลของน้ำ ส่งผลทำให้เมมเบรนลักษณะเช่นนี้ให้ค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนสูงขึ้น

นอกจากนี้ยังพบรูที่ผิวของเมมเบรนเมื่อเมมเบรนถูกดัดแปลงเป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบรูที่ผิวขนาดประมาณ $0.02 \pm 0.01 \mu\text{m}$ และเมื่อเวลาในการดัดแปลงนานขึ้นเป็น 5 ชั่วโมง รูที่ผิวมีขนาดใหญ่ขึ้น และมีจำนวนรูพรุนมากขึ้น ขนาดรูที่วัดได้ประมาณ $0.04 \pm 0.01 \mu\text{m}$ และเมื่อพิจารณาภาคตัดขวางบริเวณใกล้ผิว เนื้อแน่นชั้นบนเหนือรูพรุนขนาดใหญ่คล้ายนิ้วมือพบว่า ผิวชั้นบนบางลงเมื่อเวลาในการดัดแปลงนานขึ้น เนื่องจากเกิดการเสื่อมสภาพบางส่วน (degradation) ที่ผิวของเมมเบรน PEI ตามที่ Santoso และคณะอธิบายไว้ [9] เพื่อให้แน่ใจว่าเกิดการเสื่อมสภาพที่ผิวชั้นบนของเมมเบรน ในงานวิจัยนี้ได้นำเมมเบรนทำการดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 10 wt% เป็นระยะเวลานานขึ้นถึง 24 ชั่วโมง ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่า เมื่อเวลาในการดัดแปลงเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ไม่พบชั้นผิวเนื้อแน่นด้านบน (รูปที่ 12-24h ซ้าย) พบรูที่ผิวมีขนาดใหญ่ประมาณ $0.78 \pm 0.16 \mu\text{m}$ ซึ่งมีขนาดเท่ากับความกว้างของรูพรุนขนาดใหญ่คล้ายนิ้วมือ (รูปที่ 12-24h ขวา) จากผลการวิจัยดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าเมมเบรน PEI ถูกดัดแปลงที่ผิวด้วยสารละลาย PEG-amine ทำให้ส่วนของ ethylene glycol เชื่อมต่อกับเมมเบรน PEI ด้วยพันธะโควาเลนต์ (functionalization) เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาหรือในการดัดแปลงสั้น (≤ 1 ชั่วโมง) แต่เมื่อระยะเวลานานในการทำปฏิกิริยานานขึ้น ที่ผิวของเมมเบรน PEI เกิดการเสื่อมสภาพบางส่วนทำให้รูที่อยู่ชั้นใต้ผิวเนื้อแน่นชั้นบนถูกเปิดออก ส่งผลให้เมมเบรนลักษณะนี้ให้ค่าการซึมผ่านน้ำสูง ซึ่งผลที่ได้เป็นไปตาม Santoso และคณะ [9] รูปที่ 20 เปรียบเทียบรูปถ่ายจาก SEM ที่ผิวของเมมเบรน PEI ที่ถูกดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 2 wt% (ซ้าย) และ 10 wt% (ขวา) จากรูปพบว่าเมื่อเมมเบรนถูกดัดแปลงด้วยสารดัดแปลงที่ความเข้มข้น 2 wt% ที่ผิวชั้นบนของเมมเบรนเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาในการดัดแปลงเท่ากับ 3 ชั่วโมง ผิวของเมมเบรนเริ่มแยกออกบางส่วนเท่านั้น ไม่พบรูที่ผิวชั้นบน และมากขึ้นเมื่อเวลาดัดแปลงเท่ากับ 5 ชั่วโมง และจะพบรูที่ผิวบางส่วนเมื่อใช้เวลานานถึง 24 ชั่วโมง

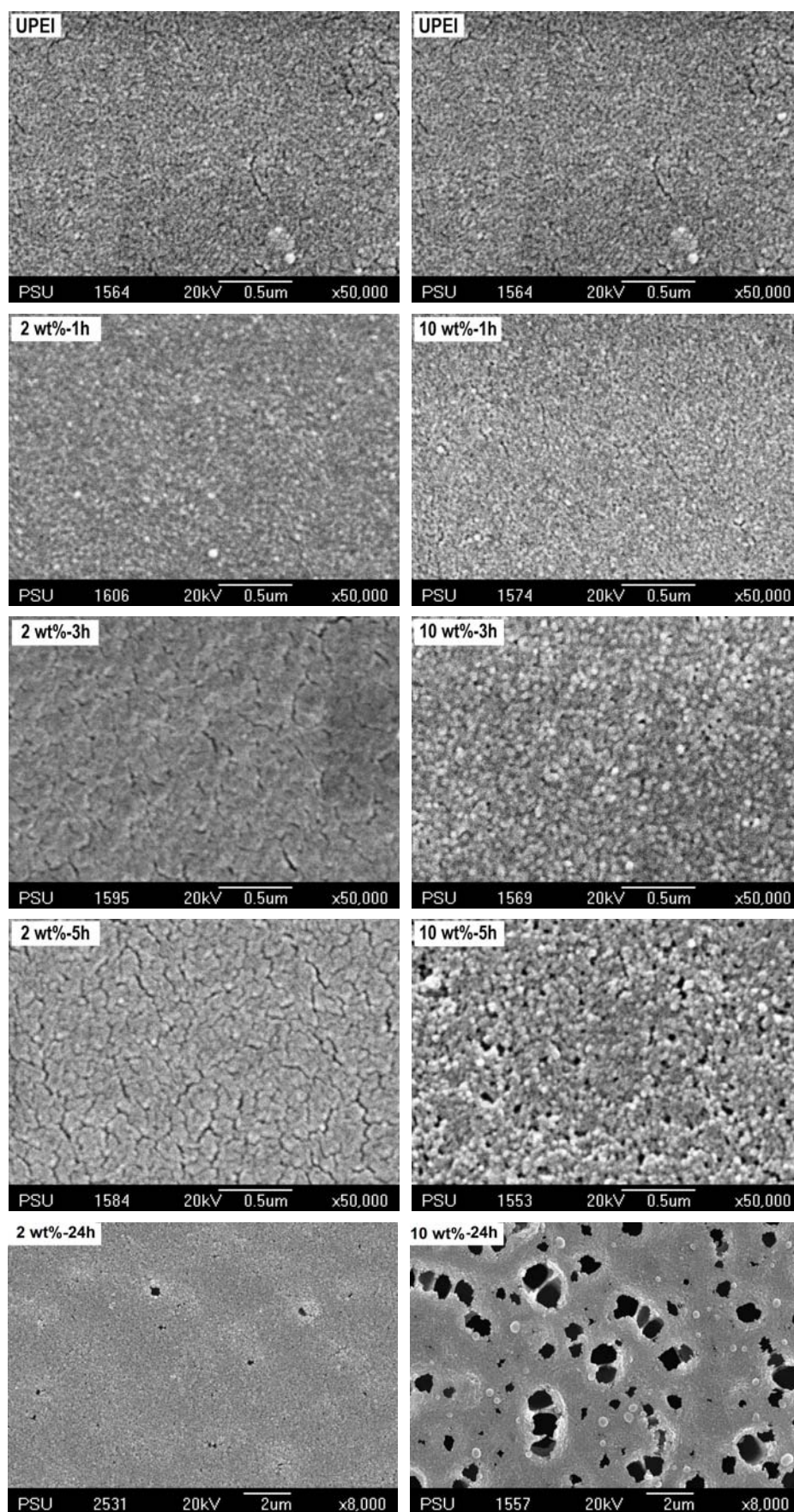
จากการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยา สามารถสรุปได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine สูงขึ้น ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา และการสลายตัวเร็วขึ้น ทำให้สัณฐานวิทยาของเมมเบรนที่ได้จากการดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้นต่างกัน มีความแตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 18 และ 20 เวลาในการดัดแปลงมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยานั้นคือ ในช่วงระยะแรกของการเกิดปฏิกิริยาประมาณ 1 ชั่วโมง ส่วนของ ethylene glycol ได้เกิดการกร้ำฟกับเมมเบรน PEI และเมื่อเวลาในการดัดแปลงนานขึ้นคือตั้งแต่ 3 ชั่วโมง เมมเบรน PEI เกิดการเสื่อมสภาพซึ่งสามารถสังเกตได้จากรูป SEM การเปลี่ยนแปลงของสัณฐานวิทยาที่ผิวส่งผลต่อการการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน และการกักกันโปรตีนชนิด BSA



รูปที่ 18 พื้นผิว (ซ้าย) และ ภาคตัดขวาง (ขวา) ของเมมเบรน PEI ที่ถูกดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 10 wt% เมื่อศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) SEM micrographs of membrane



รูปที่ 19 ผิวของเมมเบรนที่ยังไม่ดัดแปลง (ก) และดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 10 wt % เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ข) โดยศึกษาจากเทคนิค Atomic Force Microscopy (AFM)



รูปที่ 20 พื้นผิวของเมมเบรน PEI ที่ถูกดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 2 wt% (ซ้าย) และ 10 wt% (ขวา) เมื่อศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM)

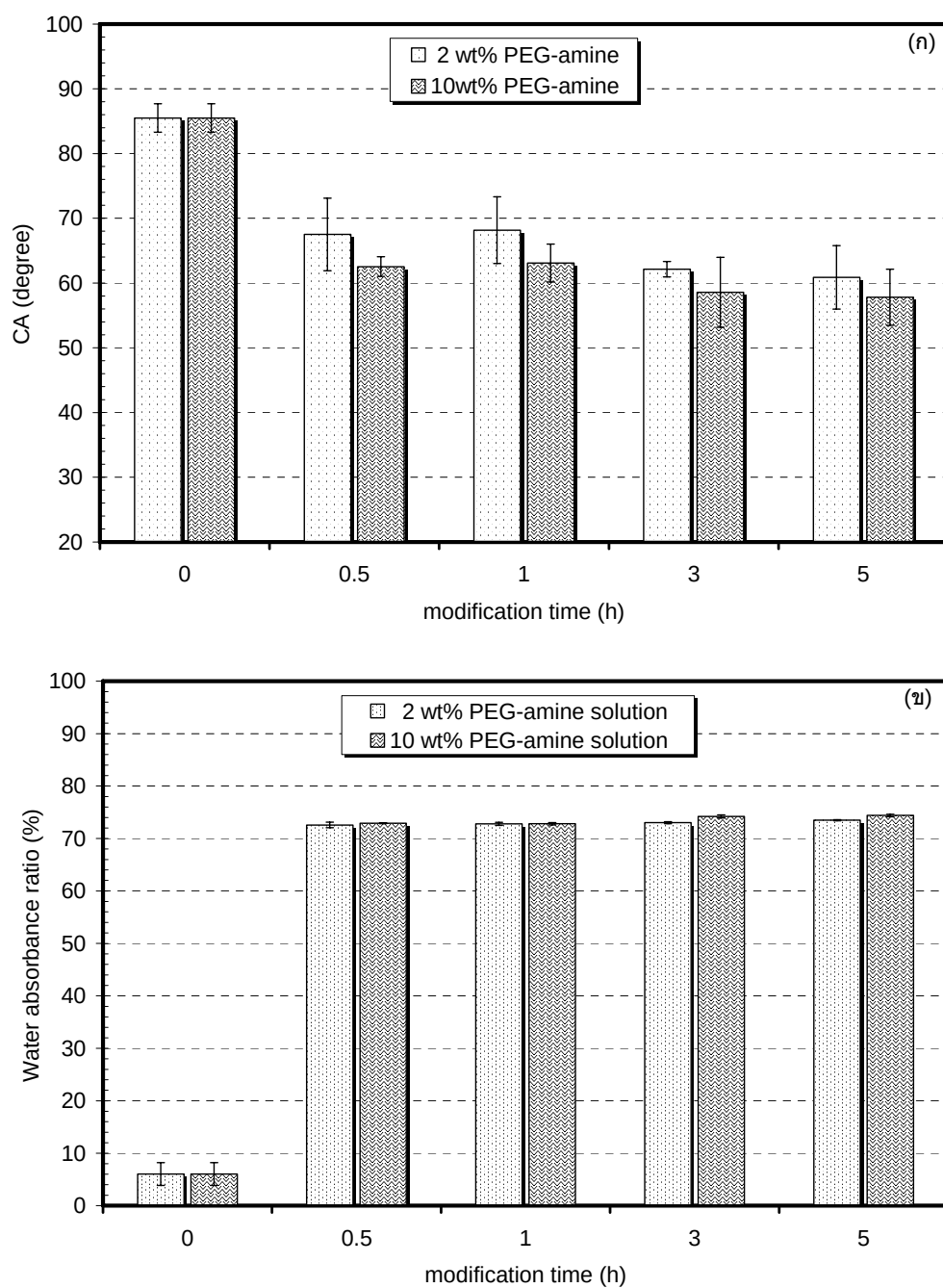
5.3.3 ความชอบน้ำของเมมเบรนที่ผ่านการดัดแปลง (Hydrophilicity of modified membrane)

เนื่องจากว่างานวิจัยนี้ต้องการเตรียมเมมเบรนที่มีความชอบน้ำเพื่อลดการอุดตันของเมมเบรนในระหว่างกระบวนการกรองสารจำพวกโปรตีน หรืออนุภาคที่ไม่ชอบน้ำแขวนลอยอยู่ในน้ำ เมื่อเมมเบรนมีความชอบน้ำจะทำให้โมเลกุลน้ำมารวมกันเกิดเป็นชั้นน้ำที่ผิวหน้าของเมมเบรนขณะเดียวกันจะผลักโมเลกุลของสารอื่นให้ห่างออกไปจากผิวหน้าของเมมเบรน จึงเกิดการถ่ายโอนเฉพาะโมเลกุลของน้ำผ่านเมมเบรนทางรูพรุน [10]

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 2 ในการศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรนแบบมีรูพรุนโดยการวัดมุมสัมผัสทำได้ยาก แต่ในงานวิจัยจำนวนไม่น้อย [5, 11-14] ยังใช้เทคนิคนี้ในการศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรนในเบื้องต้น นอกจากนั้นในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาอัตราส่วนของการดูดซับน้ำ (water absorbance ratio, WA) [15-16] ด้วยเพื่อเพิ่มความน่าเชื่อถือในการศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรน

รูปที่ 21 แสดงค่ามุมสัมผัส และ WA ของเมมเบรนที่ไม่ดัดแปลง และดัดแปลงแล้วด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2 wt% และ 10 wt% ที่เวลาของการดัดแปลงต่างกัน จากกราฟแสดงให้เห็นว่าค่ามุมสัมผัสมีค่าลดลงเมื่อเวลาในการดัดแปลงนานขึ้น สำหรับเมมเบรนที่ดัดแปลงด้วย PEG-amine ทั้งสองความเข้มข้น แต่เมื่อเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine พบว่าเมมเบรนที่ดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 10 wt% ให้ค่ามุมสัมผัสที่ต่ำกว่าเมมเบรนที่ดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 2 wt% เพียงเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine สูงขึ้นทำให้อัตราในการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่า เมื่อพิจารณาฐานฐานวิทยาศาสตร์ที่ผิวของเมมเบรนในรูปที่ 20 ที่ระยะเวลาในการดัดแปลงเป็น 1 ชั่วโมง พบว่าผิวของเมมเบรนที่ยังไม่ได้ดัดแปลง และดัดแปลงเป็นเวลา 1 ชั่วโมงมีลักษณะผิวที่ไม่แตกต่างกัน ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่า เมื่อเวลาในการดัดแปลงเมมเบรนภายในระยะเวลา 1 ชั่วโมง เมมเบรน PEI ได้เกิดปฏิกิริยากับ PEG-amine ทำให้ส่วนที่เป็น ethylene glycol เกิดเชื่อมโยงที่ผิวของเมมเบรน ส่งผลให้เมมเบรน PEI มีความชอบน้ำมากขึ้น ทำให้ดูดซับน้ำได้มากขึ้นส่งผลให้ค่า WA สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปลง แต่เมื่อพิจารณาฐานฐานวิทยาศาสตร์ที่ผิวของเมมเบรนในรูปที่ 20 เมื่อเวลาในการดัดแปลงเท่ากับ 3 และ 5 ชั่วโมงพบว่าที่ผิวของเมมเบรนเริ่มแตกออก เมื่อเมมเบรนถูกดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine 2 wt% ในขณะที่เมมเบรนถูกดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 10 wt% พบรูที่ผิวของเมมเบรนขนาดประมาณ $0.02 \pm 0.01 \mu\text{m}$ และ $0.04 \pm 0.01 \mu\text{m}$ เมื่อเวลาในการดัดแปลงเท่ากับ 3 และ 5 ชั่วโมงตามลำดับ ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า การลดลงของมุมสัมผัสเมื่อเมมเบรนถูกดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine เป็นระยะเวลานานขึ้น นอกจากเกิดจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีแล้ว ยังเกิดจากการเปลี่ยนแปลงฐานฐานวิทยาศาสตร์ที่ผิวของเมมเบรนเนื่องจากการเสื่อมสภาพของเมมเบรน PEI ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 5.3.2

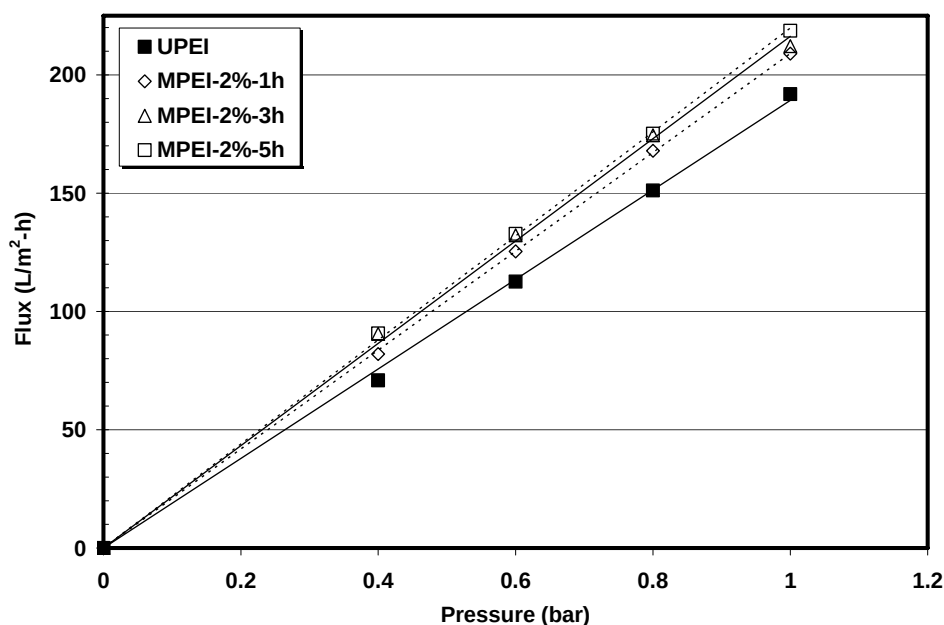
จากผลที่ได้ทำให้สามารถสรุปได้ว่าเมมเบรน PEI ที่ผ่านการดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 2 wt% และ 10 wt% เป็นระยะตั้งแต่ 30 นาที สามารถปรับปรุงเมมเบรน PEI ให้มีความชอบน้ำมากขึ้น



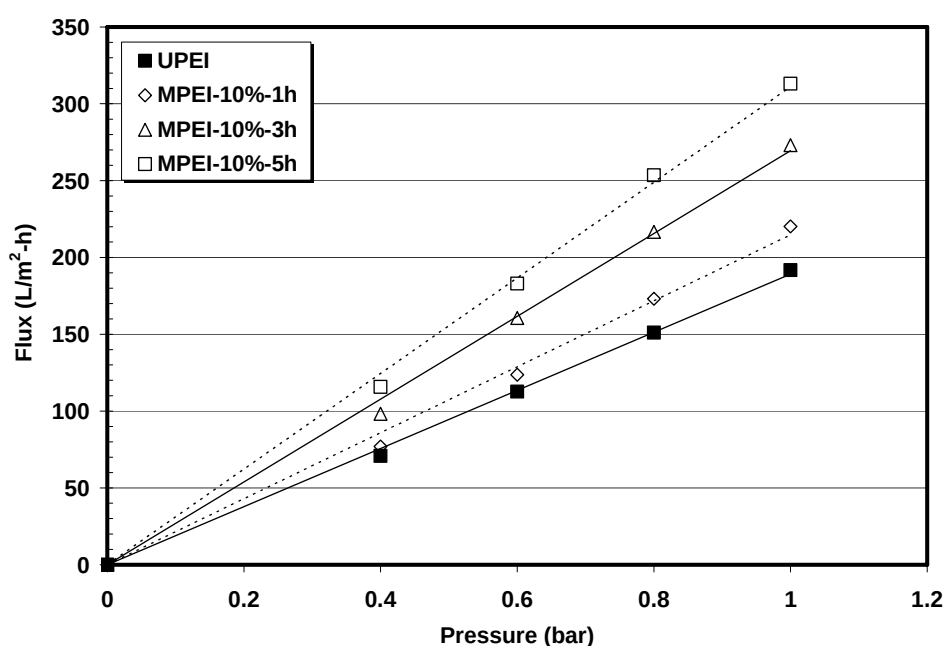
รูปที่ 21 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine และเวลาในการดัดแปลงที่มีต่อค่ามุมสัมผัส (ก) และ WA (ข) ของเมมเบรน PEI

5.3.4 การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (Water permeability)

การวัดการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนเป็นการบอกถึงคุณลักษณะของเมมเบรนซึ่งสามารถทำได้ โดยการวัดฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนที่ความดันคงที่ และเมื่อเพิ่มความดัน ค่าฟลักซ์จะเพิ่มขึ้น โดยแปรผันตรงกับความดันดังแสดงในรูปที่ 22 และ 23 ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความดันที่มีต่อค่าฟลักซ์สำหรับเมมเบรน PEI ที่ถูกดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2 wt% และ 10 wt% เมื่อเวลาในการดัดแปรต่างกัน ตามลำดับ



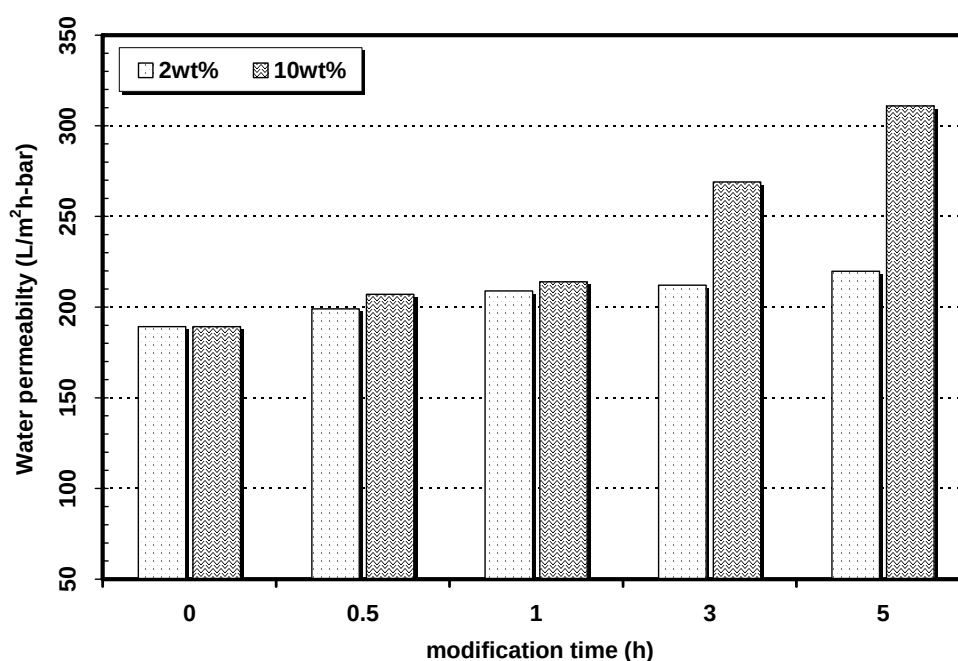
รูปที่ 22 ความสัมพันธ์ระหว่างการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน และความดันที่ใช้ในการทดสอบสำหรับเมมเบรนที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2 wt% เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ยังไม่ได้ดัดแปร



รูปที่ 23 ความสัมพันธ์ระหว่างการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน และความดันที่ใช้ในการทดสอบสำหรับเมมเบรนที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 10 wt% เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ยังไม่ได้ดัดแปร

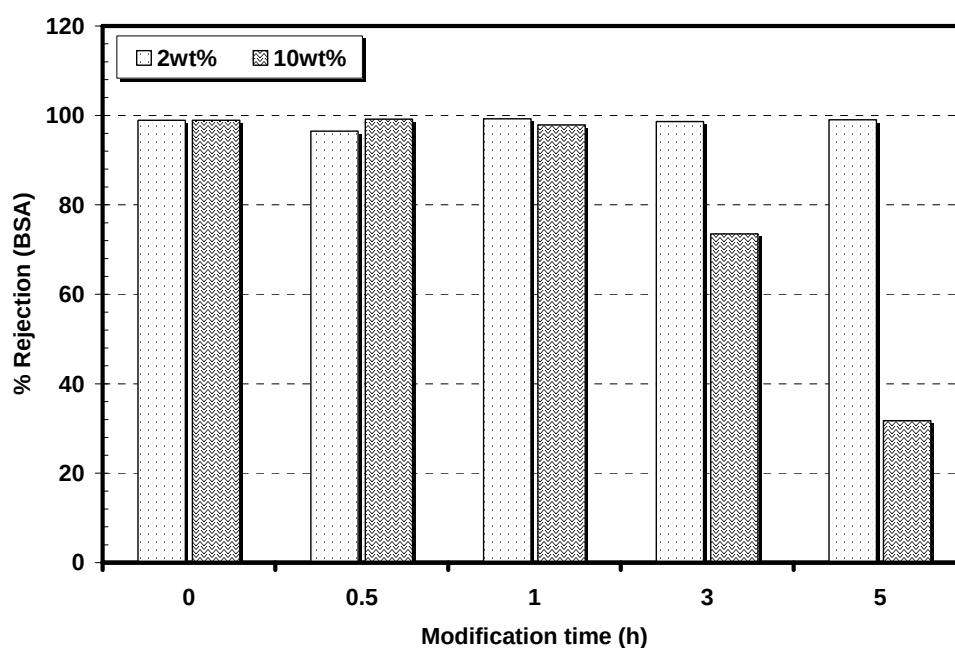
เมื่อพิจารณากราฟในรูปที่ 22 และ 23 พบว่า เมื่อเวลาในการดัดแปรเมมเบรน PEI ด้วยสารละลาย PEG-amine นานขึ้น ค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนมีค่ามากขึ้น และเมื่อพิจารณาความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine ที่ใช้ในการดัดแปร พบว่าเมื่อใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นมากกว่าคือ ความเข้มข้น 10 wt% ทำให้เมมเบรน PEI ถูกทำปฏิกิริยากับ PEG-amine ด้วยอัตราที่เร็วกว่า ซึ่งส่งผลให้เกิด degradation ด้วยอัตราที่เร็วกว่า ทำให้รู้ถูกไ้ผิวชั้นบนเปิดออกดังแสดงในรูปที่ได้จากการศึกษาด้วย SEM (รูปที่ 18)

ความชันที่ได้จากกราฟรูปที่ 22 และ 23 สามารถนำมาคำนวณหาการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (water permeability) ได้ดังแสดงในรูปที่ 24 ทำให้สามารถสรุปได้ว่า เมื่อเวลาในการดัดแปรนานขึ้น และความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine สูงขึ้น ส่งผลให้ค่าการซึมผ่านน้ำผ่านเมมเบรนมากขึ้น และมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสูงขึ้นเท่ากับ 10 wt% นั่นคือค่าการซึมผ่านเพิ่มขึ้น 64% เมื่อเมมเบรน PEI ถูกดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากเมมเบรนที่ไม่ได้ดัดแปรซึ่งมีค่าการซึมผ่านเท่ากับ $189.17 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ (เมมเบรน PEI ถูกดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ค่าการซึมผ่านเท่ากับ $311.10 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$)



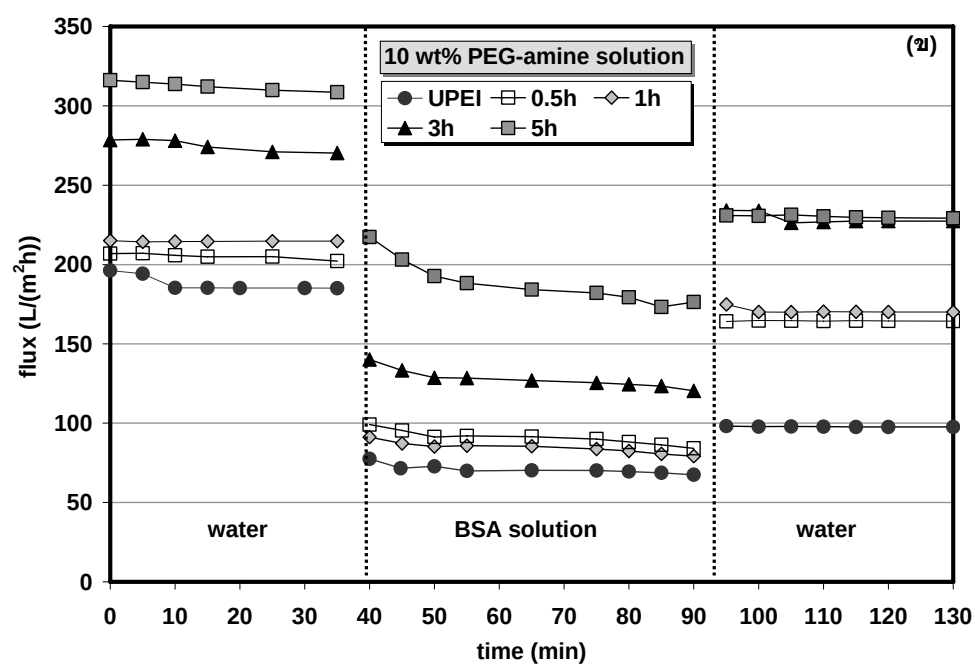
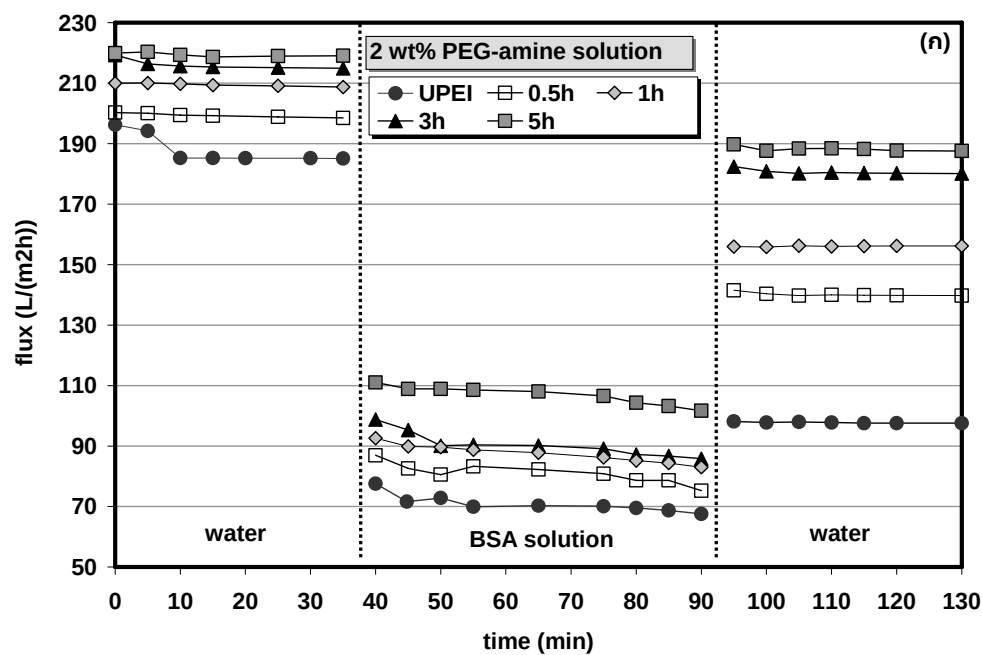
รูปที่ 24 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine และเวลาในการดัดแปรที่มีต่อค่า water permeability

ค่าการกักกันโปรตีน BSA ดังแสดงในรูปที่ 25 แสดงให้เห็นว่าเมมเบรน PEI ส่วนใหญ่ ให้ค่าการกักกันโปรตีน BSA สูงเกือบ 100% ยกเว้นเมมเบรน PEI ที่ดัดแปรผิวด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 10 wt% เป็นเวลา 3 และ 5 ชั่วโมง เนื่องจากว่าที่สภาวะดังกล่าว ที่ผิวของเมมเบรนเปิดออกซึ่งสามารถยับยั้งผลได้จาก SEM (รูปที่ 20) ทำให้โมเลกุลของโปรตีนบางส่วนในสารละลายผ่านรูที่เปิดออก ทำให้ค่าการกักกันโปรตีนลดลงอย่างมาก โดยเฉพาะเมื่อเวลาในการดัดแปรนานถึง 5 ชั่วโมง



รูปที่ 25 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine และเวลาในการดัดแปรที่มีต่อค่า BSA rejection (%) ของเมมเบรน PEI

สมบัติการไหลผ่านของเมมเบรนที่ได้ก่อน และหลังการดัดแปรได้ถูกนำมาทดสอบโดยใช้ชุดกรองชนิด dead-end ซึ่งเป็นชุดกรองสำหรับเมมเบรนชนิดอัลตราฟิลเตรชัน โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดการไหลผ่านของน้ำกลั่นผ่านเมมเบรนก่อนเพื่อหาค่าฟลักซ์ของน้ำกลั่น (J_{w0}) ที่มีการเปลี่ยนแปลงคงที่คือประมาณ 90 นาที่ หลังจากนั้นสารละลาย BSA ในสารละลายบัฟเฟอร์ (pH=7.4) ที่มีความเข้มข้น 1g/L ถูกนำมาวัดหาค่าฟลักซ์ของสารละลายโปรตีน (J_p) เป็นเวลา 50 นาที่ หลังจากวัดฟลักซ์ของสารละลายโปรตีนแล้ว นำเมมเบรนมาล้างด้วยน้ำกลั่นโดยใช้เครื่องเขย่าเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมมเบรนที่ล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วได้ถูกนำมาวัดค่าฟลักซ์ของน้ำกลั่นอีกครั้ง (J_{w1}) จนค่าคงที่ ผลที่ได้แสดงในกราฟรูปที่ 26 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าฟลักซ์ของน้ำกลั่นของเมมเบรนที่ผ่านกรองสารละลายโปรตีน และนำมาล้างแล้วให้ค่าฟลักซ์ที่ต่ำกว่าค่าฟลักซ์ตอนเริ่มต้น (J_{w0})



รูปที่ 26 สมบัติการไหลผ่านของเมมเบรน (transport properties) ของเมมเบรน PEI ที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2 wt% (ก) และ 10 wt% (ข) ที่เวลาในการดัดแปรต่างๆ

5.3.5 การหาความสามารถในการป้องกันการฟาวลิงของเมมเบรน (Evaluation of anti-fouling ability)

Concentration polarization (CP) เป็นปรากฏการณ์ปกติของกระบวนการที่ดำเนินการภายใต้แรงดัน คือ กระบวนการไมโครฟิลเตรชัน กระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน เป็นต้น เมื่อตัวถูกละลาย เช่น โปรตีน เกิดการสะสมกันอยู่ที่ผิวหน้าของเมมเบรน ทำให้ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่ไม่ผ่านเมมเบรนออกไปสูงกว่าความเข้มข้นในเนื้อสารละลาย ก่อให้เกิดชั้นขอบ (boundary layer) ขึ้น เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ฟาวลิง (fouling) ทำให้สมรรถนะของเมมเบรนนั้นคือ ฟลักซ์ (flux) และสมรรถนะการเลือกผ่าน (selectivity) ลดลง การเกิด fouling หรือการตกสะสมของเมมเบรนมี 3 ลักษณะ คือ ผิวด้านนอกของเมมเบรนเป็นชั้นเค้ก (cake layer) ที่ช่องเปิดของรู (pore blocking) หรือภายในรูของเมมเบรน (interior pore fouling) [10]

การหาความสามารถในการต้านทานการเกิด fouling สามารถคำนวณได้จากแบบจำลองอนุกรมความต้านทาน (resistance in series model) [17-18] ดังนี้

$$R_f = R_r + R_{ir} = \frac{\Delta P}{\eta_w J_p} - \frac{\Delta P}{\eta_w J_{w0}} \quad (1)$$

$$R_{ir} = \frac{\Delta P}{\eta_w J_{w1}} - \frac{\Delta P}{\eta_w J_{w0}} \quad (2)$$

เมื่อ R_f คือ ความต้านทานรวม (total fouling layer resistance, m^{-1}) ซึ่งเป็นผลรวมของความต้านทานที่สามารถผันกลับได้ (R_r = reversible fouling layer resistance, m^{-1}) และความต้านทานที่ไม่สามารถผันกลับได้ (R_{ir} = irreversible fouling layer resistance, m^{-1}) R_r เป็นความต้านทานจากการเกิดโพลาไรเซชัน ซึ่งเป็นผลรวมของความต้านทานจากการเกิด CP และความต้านทานชั้นเจล โพลาไรเซชันเป็นกระบวนการที่ผันกลับได้ (reversible process) หรือสามารถล้างออกด้วยน้ำกลั่นไม่ว่าจะใช้สภาวะใด ซึ่งเมื่อใช้น้ำทำความสะอาดเมมเบรน จะสามารถกำจัดเฉพาะชั้นโพลาไรเซชันออกไปเท่านั้น แต่ไม่สามารถทำลายชั้น fouling ที่เกิดจากการดูดซับ และการอุดตันภายในรูพรุนของตัวถูกละลาย [1] Fouling ถือว่าเป็นกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ (irreversible process)

ΔP คือผลต่างของความดันที่ให้กับสารละลาย (trans-membrane pressure, Pa)

η_w คือความหนืดของสารละลายที่ผ่านเยื่อแผ่น (viscosity of the permeate)

มีค่าเท่ากับ 0.89×10^{-3} Pa s สำหรับน้ำที่อุณหภูมิ 25°C

J_{w0} คือค่าฟลักซ์ของน้ำเมื่อเมมเบรนยังไม่ผ่านการกรองสารละลายโปรตีน

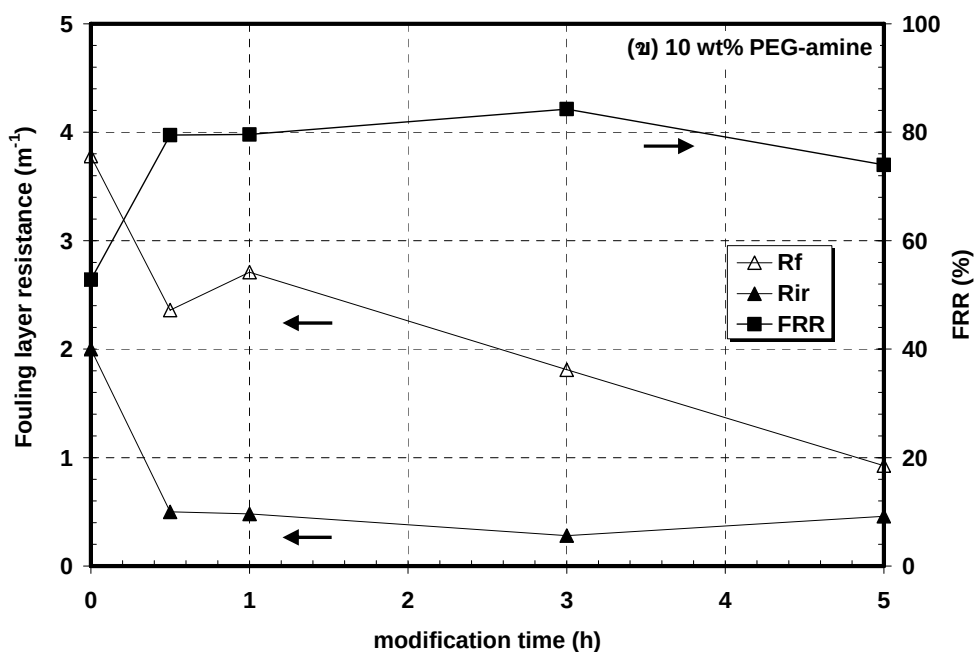
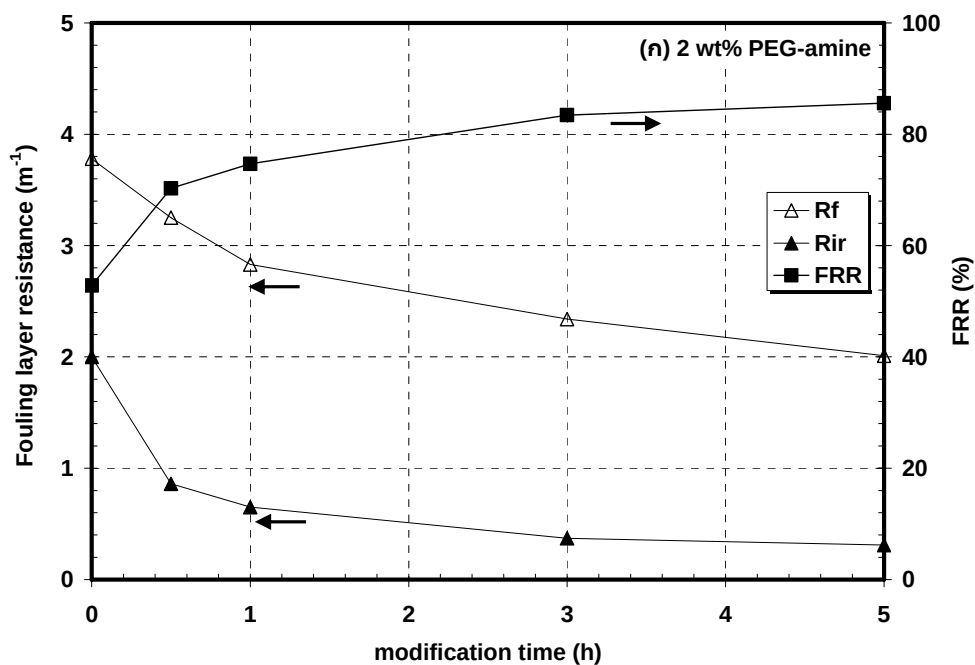
J_{w1} คือค่าฟลักซ์ของน้ำหลังการล้างเมมเบรนที่กรองโปรตีนแล้วด้วยน้ำ

J_p คือค่าฟลักซ์ของสารละลายโปรตีน

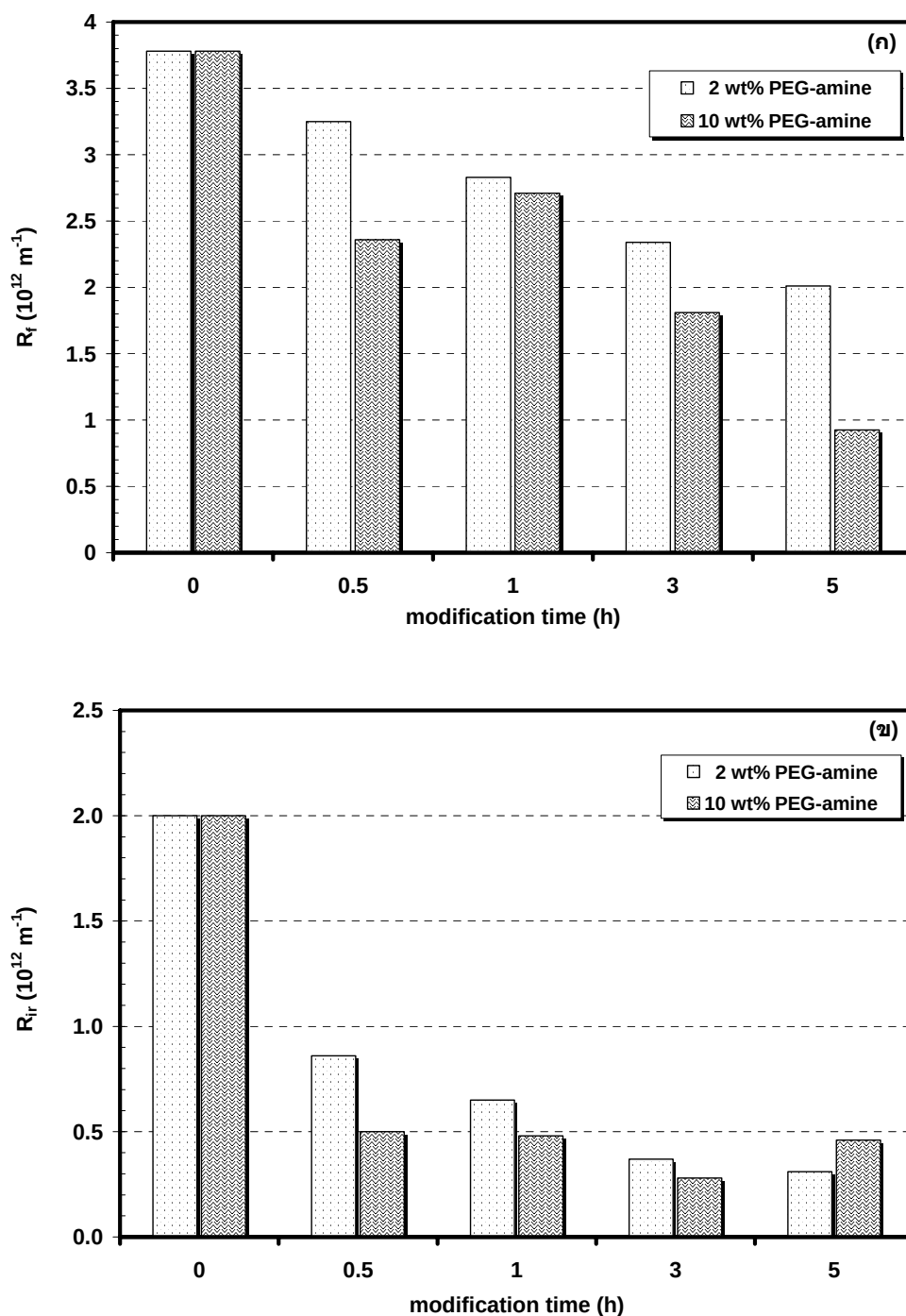
นอกจากนั้นได้คำนวณหาค่า Flux Recover Ratio, FRR (%) ดังสมการที่ (3)

$$FRR(\%) = \left(\frac{J_{w1}}{J_{w0}} \right) \times 100 \quad (3)$$

FRR เป็นค่าที่บอกถึงการลดลงของฟลักซ์ของเมมเบรนที่ล้างด้วยน้ำกลั่นหลังจากกรองสารละลายโปรตีน เป็นค่าที่บอกถึงความสามารถในการทำความสะอาดได้ของเมมเบรน ซึ่งถ้าพบว่ามีค่ามาก แสดงว่ามีเมมเบรนมีความสามารถในการทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่นได้



รูปที่ 27 ความต้านทานรวม (R_f) ความต้านทานที่ผันกลับไม่ได้ (R_{ir}) และค่า FRR ของเมมเบรน PEI ก่อนและหลังการดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2 wt% (ก) และ 10 wt% (ข) ที่เวลาในการดัดแปรต่างๆ

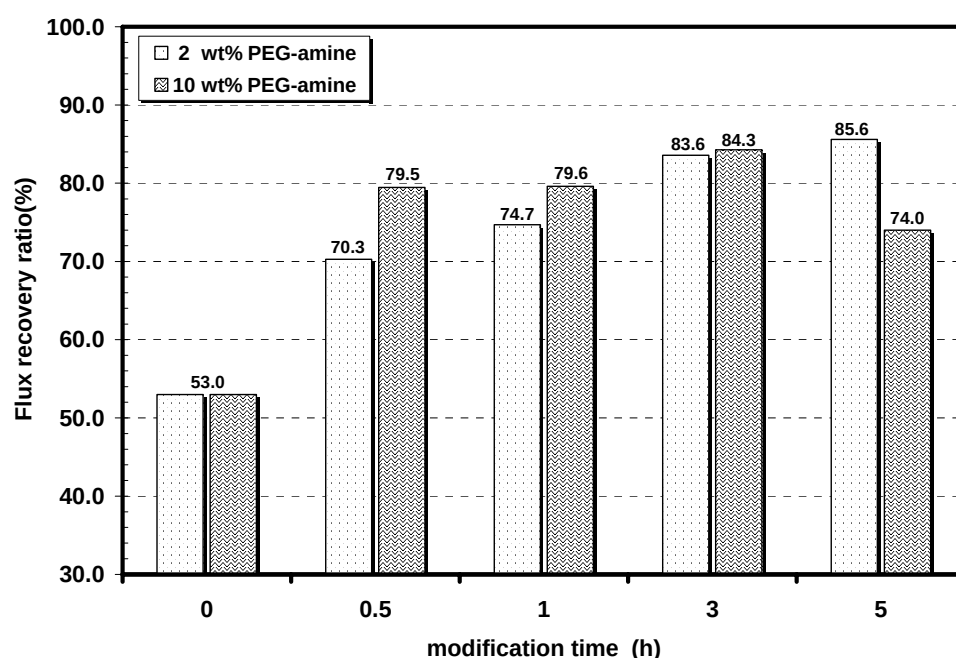


รูปที่ 28 ความต้านทานรวม (R_f) (ก) และความต้านทานที่ผันกลับไม่ได้ (R_{ir}) (ข) ของเมมเบรน PEI ก่อนและหลังการดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2 wt% และ 10 wt% ที่เวลาในการดัดแปรต่างๆ

รูปที่ 27 แสดงค่า R_f , R_{ir} และ FRR ของเมมเบรน PEI ก่อน และหลังการดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 2 w% และ 10 wt% ที่เวลาการดัดแปรต่างกัน จากรูปพบว่า เมมเบรน PEI ที่ผ่านการดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 2 w% และ 10 wt% ให้ค่า R_f และ R_{ir} ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ UPEI เมื่อเวลาของการดัดแปรนานขึ้น ยกตัวอย่างเช่น เมื่อเมมเบรน PEI ถูกดัดแปรด้วย

สารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 10 wt% เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ค่า R_f ลดลงจาก $3.78 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ เป็น $1.81 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ และค่า R_{ir} ลดลงจาก $2.00 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ เป็น $0.37 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ ลดลงถึง 81.5 %

นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อเมมเบรนดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 10 wt% ที่เวลาของการดัดแปรนานขึ้น ให้ค่า R_f และ R_{ir} ต่ำกว่าเมมเบรน PEI ที่ถูกดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 2 wt% ดังแสดงในรูปที่ 28 ทั้งนี้เป็นเพราะว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine ต่ำลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง ทำให้ส่วนของ ethylene glycol ที่เกิดพันธะโควาเลนต์กับเมมเบรน PEI มีปริมาณที่น้อยกว่า ทำให้โปรตีนบางส่วนเกิดการดูดซับที่ผิวในส่วนที่ยังไม่ได้ดัดแปร [11] แต่เมื่อพิจารณาเวลาการดัดแปรเท่ากับ 5 ชั่วโมง สำหรับเมมเบรนที่ดัดแปรด้วยสารดัดแปรความเข้มข้น 10 wt% พบว่าขนาดของรูใหญ่กว่าโมเลกุลของโปรตีน ทำให้โปรตีนบางส่วนเกาะติดภายในรูพรุนซึ่งการล้างด้วยน้ำไม่สามารถทำความสะอาดการอุดตันแบบนี้ได้ ทำให้ค่า R_f และ R_{ir} สูงกว่ากรณีความเข้มข้น 2 wt%



รูปที่ 29 เปรียบเทียบค่า FRR ของเมมเบรน PEI ที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 2 wt% และ 10 wt% ที่เวลาในการดัดแปรต่างๆ

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นว่าค่า R_f เป็นค่าความต้านทานที่แสดงให้เห็นถึงการ fouling ทั้งหมดที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการกรองโปรตีน นั่นคือการดูดซับ และเกาะติดของโปรตีนที่ผิวของเมมเบรน และการอุดตันของโปรตีนภายในรูพรุนของเมมเบรน การอุดตันภายในรูพรุนของโปรตีนถือว่าเป็นกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ซึ่งสอดคล้องกับค่า R_{ir} จากข้อมูลที่แสดงในรูปที่ 27 และ 28 แสดงให้เห็นว่าการลดลงของค่า R_f และ R_{ir} บอกถึงเมมเบรนมีความสามารถในการลดการฟาวลิง เมื่อเมมเบรน PEI มีความชอบน้ำมากขึ้น เมื่อถูกดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ทำให้เมมเบรน PEI เกิดพันธะเชื่อมโยงกับส่วน ethylene glycol ซึ่งเป็นส่วนชอบน้ำ ทำให้ผิวของเมมเบรน PEI ปกคลุมด้วยโมเลกุลของน้ำ ทำให้สามารถผลักโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำออกจากผิวของเมมเบรน

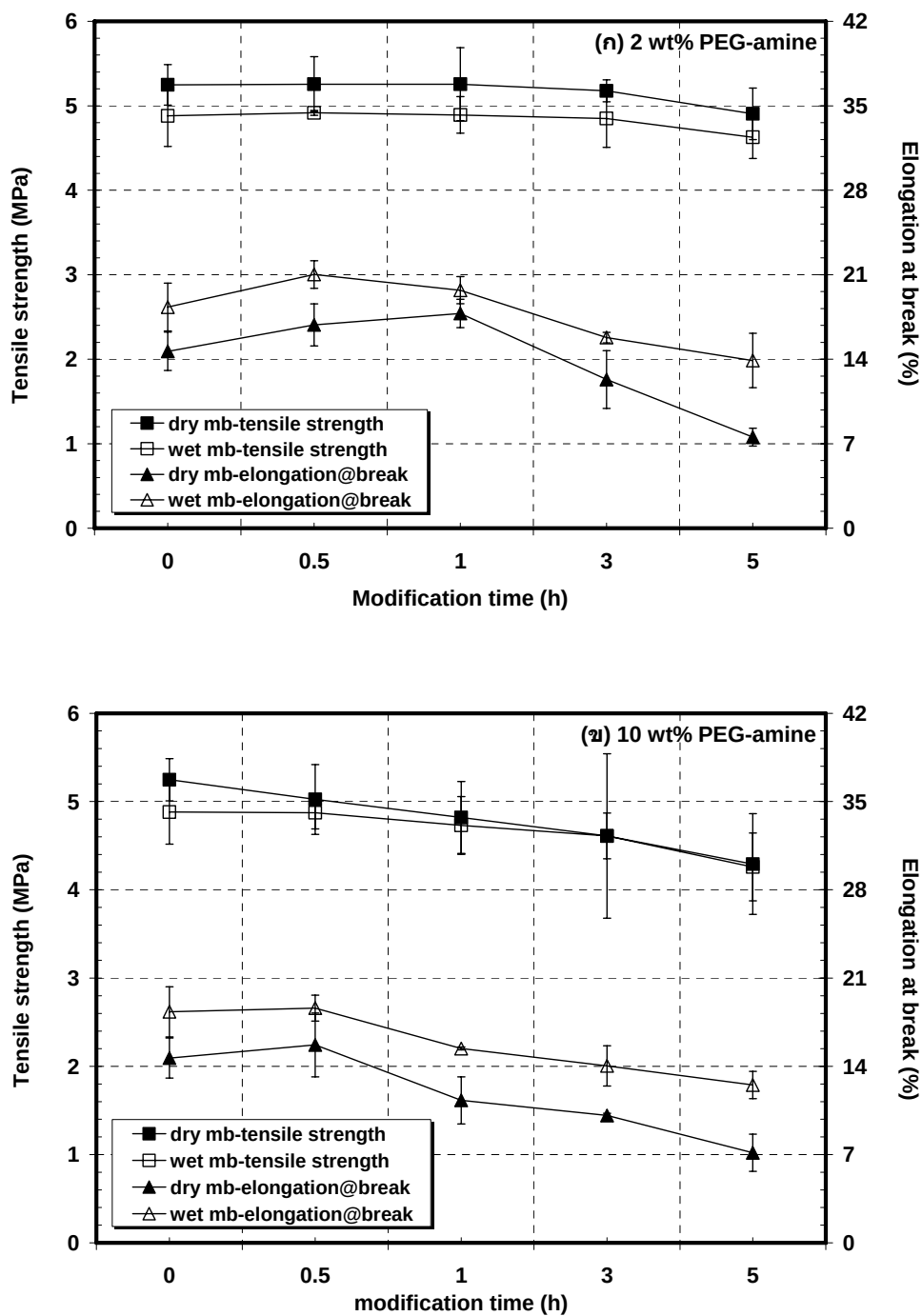
เมื่อพิจารณาค่า FRR ในรูปที่ 29 พบว่า เมื่อเวลาในการดัดแปรนานขึ้น เมมเบรน PEI ที่ถูกดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ทั้งสองความเข้มข้นให้ค่า FRR มีค่ามากขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine พบว่าเมื่อใช้สารดัดแปรที่มีความเข้มข้นสูงกว่า ให้ค่า FRR สูงกว่า ยกเว้นกรณีใช้เวลาในการดัดแปร 5 ชั่วโมง ทั้งนี้เป็นเพราะว่าเมื่อขนาดของรูใหญ่ขึ้น และใหญ่กว่าโมเลกุลของโปรตีน ทำให้เกิดการ fouling [4] ทั้งภายในรูพรุน และที่ผิวของเมมเบรนการล้างด้วยน้ำไม่สามารถทำความสะอาดได้ แต่อย่างไรก็ตาม ค่า FRR มีค่ามากกว่าค่า FRR ของ UPEI ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาระหว่าง PEI และ PEG-amine ได้เกิดภายในรูพรุนด้วย ทำให้ส่วน ethylene glycol เชื่อมต่อกับ PEI โดยพันธะโควาเลนต์ภายในรูพรุนของเมมเบรนด้วยในระหว่างการดัดแปร

จากการวิจัย สามารถสรุปได้ว่า เมมเบรน PEI ที่ได้ผ่านการดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ทั้งสองความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine ทำให้ส่วน ethylene glycol กราฟที่กับโครงสร้างของ PEI ทำให้ PEI จากเดิมที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ถูกปรับปรุงเป็นเมมเบรนที่มีความชอบน้ำมากขึ้น ทำให้สามารถลดการเกิด fouling ทำให้ค่า R_f และ R_{fr} ลดลง ในขณะที่ FRR สูงขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเมมเบรน PEI ที่ดัดแปรแล้วสามารถทำความสะอาดได้ง่าย (easy to clean)

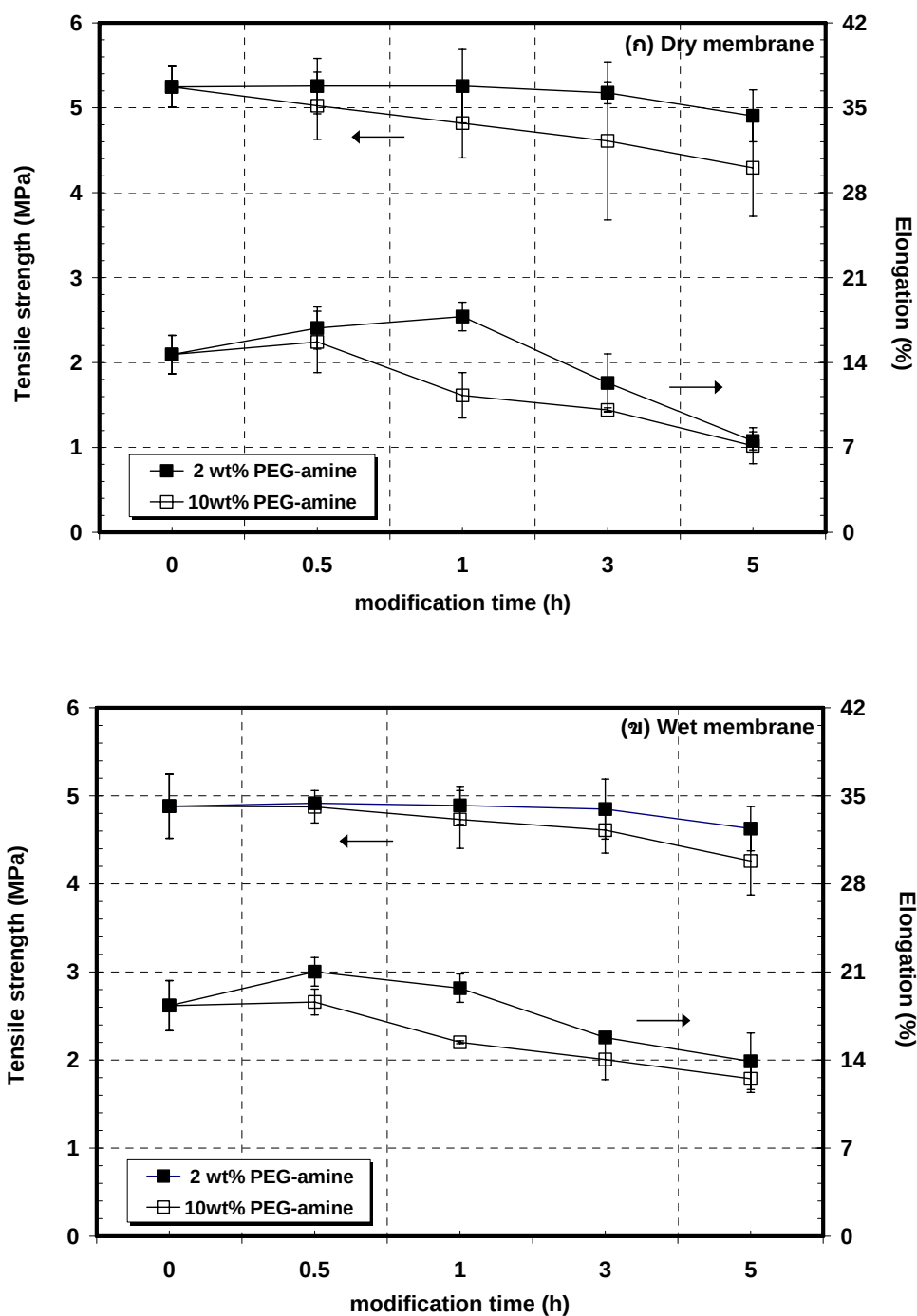
5.3.6 ความทนต่อแรงดึงของเมมเบรน (Tensile properties of membrane)

เนื่องจากว่าในการนำเมมเบรนไปใช้งาน คุณสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของเมมเบรนคือ ต้องมีความแข็งแรงเชิงกล เพื่อให้สามารถนำไปใช้งานในสภาวะที่มีความดันสูงกว่าปกติ โดยไม่เกิดการฉีกขาด โดยปกติแล้วเมื่อนำเมมเบรนมาใช้งานเมมเบรนมักจะอยู่ในสภาวะที่เปียกน้ำ ดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้มีการวัดความแข็งแรงของเมมเบรนทั้งในสภาวะที่เมมเบรนแห้ง และเปียกน้ำ ในการเตรียมเมมเบรนที่เปียกน้ำในการวิจัยได้นำเมมเบรนที่เตรียมได้ทั้งก่อนและหลังการดัดแปรเก็บไว้ในน้ำกลั่นจนกระทั่งนำมาทดสอบแรงดึง

จากรูปที่ 30 เมื่อพิจารณาเมมเบรนที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 2 w% (รูปที่ 30 (ก)) พบว่าค่าความต้านทานแรงดึง (tensile strength) มีค่าค่อนข้างคงที่ในช่วงเวลาของการดัดแปรเท่ากับ 1 ชั่วโมง แต่เมื่อเวลาดัดแปรเพิ่มขึ้นเป็น 3 และ 5 ชั่วโมง ค่า tensile strength ลดลงเล็กน้อย กรณีเมมเบรนที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 10 w% (รูปที่ 30 (ข)) พบว่าค่า tensile strength มีค่าลดลงเมื่อเวลาในการดัดแปรนานขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่า เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine สูง อัตราการเสื่อมสภาพเกิดขึ้นได้เร็วกว่า ทำให้ tensile strength และการยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) ของเมมเบรนลดลงในระยะเวลาของการดัดแปรที่สั้นกว่า เมมเบรนในสภาพที่เปียกแสดงค่า tensile strength ลดลงเล็กน้อย ในขณะที่ค่า elongation at break เพิ่มขึ้น ทั้งสองความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine และเมื่อเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นที่มีต่อสมบัติเชิงกล (รูปที่ 31) ไปตามคาดหมายว่า เมื่อเมมเบรนถูกดัดแปรที่ความเข้มข้นสูงกว่าทำให้สมบัติเชิงกลลดลง แต่อย่างไรก็ตาม การลดลงของสมบัติเชิงกลเมื่อเปรียบเทียบกับ UPEI ไม่มีความแตกต่างกันมากนัก ทำให้สามารถสรุปได้ว่าเมมเบรนที่เตรียมได้ในทุกกรณีของงานวิจัยนี้มีความแข็งแรงเพียงพอในการนำมาใช้งานในกระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน



รูปที่ 30 สมบัติเชิงกลของเมมเบรน PEI ที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 2 wt% และ 10 wt% โดยทำการทดสอบเมมเบรนทั้งในสภาวะที่เมมเบรนแห้ง และเมมเบรนเปียกน้ำ



รูปที่ 31 เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของเมมเบรน PEI ที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 2 w% และ 10 wt% โดยทำการทดสอบเมมเบรนทั้งในสภาวะที่เมมเบรนแห้ง และเมมเบรนเปียกน้ำ

เอกสารอ้างอิง

1. รัตนา จิระรัตนานนท์. 2541. กระบวนการแยกด้วยเยื่อแผ่นสังเคราะห์. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.

2. van de Witte P., Dijkstra P. J., van den Berg J. W. A., and Feijen J. 1996. Phase separation processe in polymer solutions in relation to membrane formation. *J. Membr. Sci.* 117: 1-31.
3. Kim I.C., Yun H.G., and Lee K.H. 2002. Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process. *J. Membr. Sci.* 199: 75-84.
4. Kang G., Cao Y., Zhao H., and Yuan Q. 2008. Preparation and characterization of crosslinked poly(ethylene glycol) diacrylate membranes with excellent antifouling and solvent-resistant properties. *J.Membr.Sci.* 318: 227-232.
5. Zhu L-P, Dong H-B, Wei X-Z, Yi Z., Zhu B-K, and Xu Y-Y. 2008. Tethering hydrophilic polymer brushes onto PPESK membranes via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *J.Membr.Sci.* 320: 407-415.
6. Kim H.J., Park Y. J., Choi J-H, Han H. S., and Hong Y. T. 2009. Surface modification of polyimide film by coupling reaction for copper metallization. *J. Ind. Eng. Chem.* 15: 23-30.
7. Ma Z., Kotaki M., Yong T., He W., and Ramakrishna S. 2005. Surface engineering of electrospun polyethylene terephthalate (PET) nanofibers towards development of a new material for blood vessel engineering. *Biomaterials.* 26: 2527-2536.
8. Lei Li., Zhang S., Zhang X., and Zheng G. 2008. Polyamide thin film composite membranes prepared from isomeric biphenyl tetraacyl chloride and m-phenylenediamine. *J. Membr. Sci.* 315: 20-27.
9. Santoso F., Albrecht W., Schroeter M., Weigel Th., Paul D., and Schomäcker R. 2003. A novel technique for preparation of aminated polyimide membranes with microfiltration characterization. *J. Membr. Sci.* 223, 171-185.
10. ชันทอง สุนทรภา. 2547. เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน. โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 105-107.
11. Taniguchi M., Pieracci J.P., and Belfort G. 2001. Effect of undulations on surface energy: a quantitative assessment. *Langmuir* 17: 4312-4315.
12. Taniguchi M., and Belfort G. 2002. Correcting for surface roughness: advancing and receding contact angles. *Langmuir* 18: 6465-6467.
13. Yang M-C, and Liu T-Y. 2003. The permeation performance of polyacrylonitrile/polyvinylidene fluoride blend membranes. *J. Membr. Sci.* 226: 119-130.

14. Zhao W., Su Y., Li C., Ning X., and Jiang Z. 2008. Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membranes using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent. *J. Membr. Sci.* 318: 405-412.
15. Zhu L-P, Xu L., Zhu B-K, Feng Y-X, and Xu Y-Y. 2007. Preparation and characterization of improved fouling-resistant PPESK ultrafiltration membranes with amphiphilic PPESK-graft-PEG copolymers as additives. *J. Membr. Sci.* 294: 196-206.
16. Arthanareeswaran C., Thanikaivelan P., and Raajenthiren M. 2009. Preparation and characterization of poly (methyl methacrylate) and sulfonated poly(ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes for protein separation applications. *Mater. Sci. Eng., C.* 29: 246-252.
17. Chang I.S., and Lee C.H. 1998. Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system-the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling. *Desalination.* 120: 221-233.
18. Bae T.-H., and Tal T.-M. 2005. Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor. *J. Membr. Sci.* 264: 151-160.

6. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้เตรียมเมมเบรนแบบมีรูพรุนจากพอลิเมอร์ชนิด PEI โดยใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชันแบบ non-solvent Induced Phase Separation เมมเบรนที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบไม่สมมาตรประกอบด้วยชั้นรองรับซึ่งมีรูพรุนขนาดใหญ่คล้ายนิ้วมือรองรับอยู่ใต้ชั้นผิวบน จากการวัดค่าฟลักซ์ และการกักกันโปรตีนชนิด BSA พบว่าเมมเบรน PEI ที่ได้มีสมบัติในการนำมาใช้ในกระบวนการอัลตราฟิльтраชัน

PEG-amine หรือ Poly(propylene oxide)/poly(ethylene oxide) monoamine ถูกนำมาใช้เป็นสารดัดแปลงผิว PEI เนื่องจากโครงสร้างของสารนี้ประกอบด้วยหมู่เอมีนที่สามารถทำปฏิกิริยากับวงแหวนอีไมด์ของ PEI ได้โดยตรงโดยไม่ต้องใช้สารเชื่อมโยง และ PEG-amine ยังมีเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) เป็นองค์ประกอบ ซึ่งเอทิลีนไกลคอลมีคุณสมบัติชอบน้ำมาก และต่อต้านการอุดตันของโปรตีน

การวัดมุมสัมผัส เทคนิค ATR-FTIR และ XPS ได้ถูกนำมาใช้ศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง PEI และ PEG-amine จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเหล่านี้พบว่า เมมเบรน PEI ที่มีการดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ในน้ำ ทำให้เมมเบรน PEI ที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ มีความชอบน้ำมากขึ้น เนื่องจากค่ามุมสัมผัสของน้ำมีค่าลดลง เทคนิค ATR-FTIR แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างทางเคมีของ PEI ได้เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเมมเบรนถูกดัดแปลงที่อุณหภูมิ 88°C โดยพบหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัวชนิดหมู่เอไมด์ และเทคนิค XPS ได้ยืนยันให้เห็นว่าวงแหวนอีไมด์มีการแตกออก หลังจากเมมเบรน PEI มีการดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine จากเทคนิคดังกล่าวสามารถบอกได้ว่า ethylene glycol ได้มีการเชื่อมต่อ หรือกราฟกับเมมเบรน PEI ด้วยพันธะโควาเลนต์

ผลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine (2 wt% และ 10 wt%) และเวลาที่ใช้ในการดัดแปลงเมมเบรน PEI (0, 0.5, 1, 3 และ 5 ชั่วโมง) ด้วยสารละลาย PEG-amine ที่อุณหภูมิ 88°C ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของเมมเบรน สามารถสรุปได้ดังนี้

- **สัณฐานวิทยา**

เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine มีค่าเท่ากับ 10 wt% ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา และการสลายตัวเร็ว ทำให้ที่ผิวของเมมเบรนปรากฏรูเนื่องจากการเสื่อมสภาพของ PEI เมื่อใช้เวลาในการดัดแปลง 3 ชั่วโมง ในขณะที่เมมเบรนที่ดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine มีค่าเท่ากับ 2 wt% ที่ผิวของเมมเบรนไม่ปรากฏ พบแต่รอยแยกบางส่วน

เวลาในการดัดแปลงมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา กล่าวได้ว่าในช่วงระยะแรกของการเกิดปฏิกิริยาประมาณน้อยกว่าหรือเท่ากับ 1 ชั่วโมง ส่วนของ ethylene glycol ได้เกิดการกราฟกับเมมเบรน PEI และเมื่อเวลาในการดัดแปลงนานขึ้นคือตั้งแต่ 3 ชั่วโมง เมมเบรน PEI เกิดการเสื่อมสภาพ

จากผลของ N/C ที่ได้จากเทคนิค XPS และสัณฐานวิทยาจาก SEM อาจกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งได้เป็นสองขั้นตอน ขั้นแรกที่เกิดขึ้นในช่วงระยะเวลาอันสั้นประมาณ ≤ 1 ชั่วโมงของการดัดแปลงได้เกิดการเชื่อมโยงหรือกราฟของส่วน ethylene glycol กับ PEI (functionalization) หลังจากนั้นเมื่อเวลาใน

การดัดแปลงนานขึ้นได้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของ PEI ทำให้สัณฐานวิทยาของเมมเบรนเปลี่ยนไปอย่างชัดเจน การเปลี่ยนแปลงของสัณฐานวิทยาที่ผิวส่งผลต่อการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน และการกักกันโปรตีนชนิด BSA

- ความชอบน้ำของเมมเบรน

ความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine และเวลาในการดัดแปลงมีผลต่อความชอบน้ำของเมมเบรนไม่มากนักเนื่องจากเมมเบรนที่ได้ดัดแปลงแล้วให้ผลของค่ามุมสัมผัส และการดูดซับน้ำไม่ต่างกันมาก ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพียง 30 นาที และความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine เท่ากับ 2wt% ก็สามารถทำให้ส่วนของ ethylene glycol กราฟกับเมมเบรน PEI ได้

- การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน และการกักกันโปรตีนชนิด BSA

การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน และการกักกันโปรตีนของเมมเบรนสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีที่ผิว และสัณฐานวิทยาของเมมเบรน จากงานวิจัยพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine มีค่าเท่ากับ 10 wt% ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา และการสลายตัวเร็ว ทำให้ที่ผิวของเมมเบรนปรากฏรูเนื่องจากการเสื่อมสภาพของ PEI ทำให้การซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนมีค่าสูงขึ้นมากเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ยังไม่ดัดแปลง หรือเมมเบรนที่ดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 2 wt% และการกักกันโปรตีนของเมมเบรนมีค่าลดลง เนื่องจากรูที่ผิวเปิดออก ทำให้โมเลกุลของโปรตีนสามารถผ่านรูพรุนออกไปได้มากกว่าถูกกักกัน แสดงให้เห็นว่ามีรูพรุนบางส่วนของเมมเบรน มีขนาดใหญ่ขึ้นจากเดิมหลังจากถูกดัดแปรเป็นเวลานานขึ้นเนื่องจากเกิดการเสื่อมสภาพ กรณีของเมมเบรนที่ดัดแปลงด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 2 wt% ให้ค่าการซึมผ่านสูงขึ้นไม่แตกต่างกันมากเมื่อเวลาในการดัดแปลงนานขึ้น และให้ค่าการกักกันโปรตีนชนิด BSA เกือบ 100 % ในทุกช่วงเวลาของการดัดแปลง ซึ่งสามารถอธิบายได้จากภาพ SEM

- ความสามารถในการป้องกันการ fouling ของเมมเบรน

เมมเบรน PEI ที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 2 wt% และ 10 wt% สามารถลดความสกปรกของผิวหรือการอุดตันในรูพรุนและที่ผิวเมมเบรน หรือฟาวลิงเนื่องจากให้ค่า R_f , R_{ir} ลดลง และ FRR สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ยังไม่ดัดแปร ผลของความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้ความเข้มข้น 10 wt% ค่า R_f , R_{ir} ต่ำกว่า และค่า FRR สูงกว่าเมื่อใช้ความเข้มข้น 2 wt% และเมื่อเวลาในการดัดแปลงนานขึ้น ค่า R_f , R_{ir} ลดลง ในขณะที่ค่า FRR สูงขึ้นสำหรับเมมเบรนที่ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ทั้งสองความเข้มข้น การลดลงของค่า R_f , R_{ir} และการเพิ่มขึ้นของค่า FRR แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนที่ได้มีความสามารถในการลดการเกิดฟาวลิง หรือมีความสามารถในการทำความสะอาดด้วยน้ำได้

- สมบัติเชิงกล

เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine เท่ากับ 10 wt% ค่า tensile strength และ elongation at break มีค่าลดลงเมื่อเวลาในการดัดแปลงนานขึ้น ในขณะที่เมมเบรนดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 2 wt% ค่า tensile strength ค่อนข้างคงที่ และเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อเวลาในการดัดแปลงนานขึ้น elongation at break เพิ่มขึ้นในช่วงเวลาของการดัดแปลงระยะแรก และลดลงตามลำดับ สมบัติเชิงกลของเมมเบรน PEI ดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ความเข้มข้น 2 wt% ให้สมบัติเชิงกลที่ดีกว่า

จากสมบัติดังกล่าวสามารถอธิบายได้โดยพิจารณาจากฐานวิทยาที่เปลี่ยนแปลงไปหลังจากเมมเบรน PEI ถูกดัดแปลง นั่นคือเมมเบรน PEI มีรูพรุนเพิ่มมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine สูงขึ้น และเมื่อเวลาในการดัดแปลงนานขึ้นเนื่องจากการเสื่อมสภาพของ PEI ทำให้สมบัติเชิงกลลดลง แต่ไม่มากอย่างมีนัยสำคัญ

จากงานวิจัยสามารถสรุปได้ว่า การนำ PEG-amine ใช้เป็นสารดัดแปลงผิวของเมมเบรน PEI ชนิดมีรูพรุนแบบไม่สมมาตรสามารถทำได้ง่าย ค่าใช้จ่ายไม่มาก และมีความเป็นพิษน้อย เนื่องจากในระบบใช้เพียงสารดัดแปลง และน้ำเป็นตัวทำละลาย และอุณหภูมิที่ใช้ในการดัดแปลงไม่สูงมาก สามารถเตรียมเมมเบรน PEI ให้มีความชอบน้ำมากยิ่งขึ้นทำให้เมมเบรนมีสมบัติในการลดการเกิดฟาวลิงได้ดีในระดับที่น่าพอใจ การเลือกใช้ความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine และเวลาในการดัดแปลงมีความสำคัญต่อฐานวิทยา และการป้องกันการอุดตัน นั่นคือถ้าต้องการเตรียมเมมเบรนที่สามารถป้องกันการฟาวลิงได้ดี และกักกันโปรตีน BSA ได้ ต้องเลือกใช้สารละลาย PEG-amine ที่มีความเข้มข้น 2 wt% และใช้ระยะเวลาในการดัดแปลงนานขึ้น คือประมาณ 5 ชั่วโมง แต่ถ้าต้องการเตรียมเมมเบรนที่ให้ค่าฟลักซ์สูง ในขณะที่เดียวกันสามารถกักกันโปรตีนที่มีโมเลกุลใหญ่กว่า BSA และลดการเกิดฟาวลิง ควรใช้ความเข้มข้นของสารละลาย PEG-amine สูงขึ้น แต่ใช้ระยะเวลาในการดัดแปลงประมาณ 3 ชั่วโมง

ข้อเสนอแนะ

การเตรียมเมมเบรนที่มีลักษณะโครงสร้างภาคตัดขวางแบบสมมาตรคล้ายฟองน้ำหรือที่เรียกว่า “spongy-like structure” โดยใช้เทคนิค Vapour Induced Phase Separation โดยการเตรียมให้มีขนาดของรูที่แตกต่างกัน โดยการศึกษาผลของปัจจัยที่มีต่อขนาดของรูพรุน เช่นความชื้นสัมพัทธ์ ความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์เตรียมเมมเบรน แล้วใช้สารละลาย PEG-amine ที่ความเข้มข้น 10 wt% และใช้เวลาในการดัดแปลง 5 ชั่วโมง อาจสามารถเตรียมเมมเบรนที่ให้ค่าฟลักซ์สูง ความชอบน้ำสูง และสามารถกักกันโปรตีนชนิด BSA ได้ เป็นอีกงานวิจัยที่น่าสนใจต่อไป

Output ที่ได้จากโครงการ

1. เข้าร่วมเสนอผลงานทางวิชาการ: Euromembrane 2009 ณ เมืองมองเปอริเย สาธารณรัฐฝรั่งเศส ในวันที่ 6-10 กันยายน 2552 ชื่อเรื่อง "New Poly(ether imide) based ultrafiltration membrane with low fouling properties obtained by surface modification with poly(ethylene glycol)"
2. First draft manuscript ชื่อเรื่องที่กำลังจะตีพิมพ์ "Preparation and Characterization of improved fouling resistant Poly(ether-imide) membrane by surface modification with Poly(ethylene glycol)" อยู่ในระหว่างการแก้ไข manuscript กับอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ

hierarchical structure in these two scales, the membrane surface hydrophobicity can be adjusted and membranes can be obtained with surface water contact angle higher than 150°.

PA.1.17

New poly (ether imide) based ultrafiltration membrane with low fouling properties obtained by surface modification with poly (ethylene glycol)

W. Chinpa¹, R. Jiraratananon², D. Quemener³, A. Deratani³

Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Songkhla, Thailand
Department of Chemical Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand
Institut Européen des Membranes, Université Montpellier II, Montpellier, France

watchan@yahoo.com

The surface activity of ultrafiltration poly(ether imide) (PEI) membrane was tuned by using wet-chemical treatment in order to obtain low fouling material. Poly (propylene oxide)/poly(ethylene oxide) monoamine (PEG-amine, Jefamine®, M-2070) was used as surface modifier. The amine group is expected to react with the imide group of PEI and the PEG block of PEG-amine to ensure a good hydrophilicity to the membrane surface. The effect of the modification time on the morphology (SEM, AFM), wettability (contact angle measurement) and water permeability of membrane were investigated. The chemical structure change during the modification process was monitored by FTIR-ATR, which confirmed that imide groups were turned to amide groups during this process. Water contact angle measurement demonstrated that treatment with PEG-amine resulted in a better wettability of PEI membrane and an increase in water permeability compared to parent PEI membrane. These characteristics offer a lower fouling to protein (BSA) and make this procedure useful for fabrication of ultrafiltration membranes.

PA.1.18

A hybrid membrane with an extractive layer and reactive support matrix for the sequential sorption and degradation of halogenated hydrocarbons in water

G.M. Nisola, E. Cho, W.J. Chung

Department of Environmental Engineering and Biotechnology, Myongji University, Yongin Campus, San 38-2 Namdong, Gyeonggi-Do, South Korea (449-728)

wjc0828@gmail.com

In order to remove trace levels of halogenated compounds from water, a novel hybrid membrane was developed. The membrane is composed of 2 layers: (1) an extracting layer for the selective permeation of the target compounds (i.e. trihalomethanes) and (2) a reactive support matrix for the degradation of the permeated solutes. The mechanism of this membrane is to initially extract the solutes through the dense hydrophobic layer followed by a surface mediated fenton-like system which takes place at the permeate side, within the vicinity of the highly porous hydrophilic support membrane. The extractive layer contains a hydrophobic surface modifying macromolecules (SMM) while the reactive support membrane is embedded with in-situ nucleated Fe⁰ nanoparticles with diameters ranging between 50- and 100 Å [1, 2].

The membrane can be prepared either by one-pot synthesis (combination of SMM product with Fe⁰ precursor [Fe(CO)₅] and polymer material for the support membrane in an Fe(CO)₅ thermolysis reaction) or by coating an SMM layer (in dilute PDMS solution) on a pre-prepared reactive support matrix [2, 3].

Batch sorption (hydrophobic dense films) test revealed high partition (K_p) coefficient values of trihalomethanes with the extractive layer (minimum value $K_p > 20$). The kinetics of degradation (support membrane only) experiments has also revealed the conversion of trihalomethanes through dehalogenation ($t_{1/2} = 115$ mins), undergoing experiments aim to reduce the half life decay time of the target compounds by varying Fe⁰ content of the support layer.

Under continuous operation, parameters under investigation include feed concentration, pH and flow rate, permeate side oxygen content, pH and peroxide dosage.

This work was supported by The Korean Science and Engineering Foundation (KOSEF) grant, funded by the Korean Government (MEST): project no. ROI-2008-000-20630-0.

Preparation and Characterization of improved fouling resistant Poly(ether-imide) membrane by surface modification with Poly(ethylene glycol)"

1. Introduction

Poly(ether imide), PEI is an attractive material for membrane formation because it has excellent film forming ability, high mechanical properties as well as a good thermal and chemical resistance [1]. However, the hydrophobic nature of PEI causes heavy fouling on the membrane surface when solution containing substance likes proteins. Membrane fouling leads to a flux decline and requires an extra process of cleaning resulting in an increase the operation time and cost [2]. Many studies demonstrate that increasing membrane surface hydrophilicity can availably reduce membrane fouling [3-12]. Various methods for improving the hydrophilicity of PEI membrane such as blending [3-4], copolymerization [5] and surface modification [1, 6-12] were reported. Surface modification is an interested and simple way to make membrane surface more hydrophilic or generate chemical functional group on membrane surface. This method can be mainly divided into two processes. Dry process is a technique that polymers are modified with vapor-phase reactive species such as plasma [6-9]. The other is wet process in which the membrane surface is treated with chemical solution [1, 10-15]. This process presents a membrane surface with high hydrophilicity, the advantages of simplicity, creation and low cost operation.

It was known that the backbone of PEI offers functional groups suitable for wet chemical modification. Jyongsik et al. [16] used NaOH as modifying agent to increase interfacial adhesion of epoxy resin/PEI for improvement toughness of epoxy resin. Amines were also used as chemical modifying agent for PEI [1, 10-12]. Albreth et al. [1] indicated that amination reaction between PEI and poly(ethylene imine)s can be produced. During this reaction, the imide group of PEI reacts with amine, subsequently imide ring is opened forming new amide groups generated without breaking of the main chain. By amination reaction, the hydrophobic PEI membranes were significantly hydrophilized. Santoso et al. [10] and Albreth et al. [12] used an aliphatic amine of DETA to modify ultrafiltration PEI membrane. The hypothesis reaction for functionalization and degradation of PEI by DETA was proposed and verified by Santoso et al. [10]. They verified that the reaction can be divided into two steps; the first step, functionalization with amine groups covalently bound to the PEI membrane dominants and the second step functionalization and polymer degradation are simultaneous processes resulting in an equilibrium state. The degradation in the second step results in a pore opening in which transfers the separation process of ultrafiltration to microfiltration. A loss of polymer mass visible SEM of the cross-section of PEI membrane, showing in a reduction of membrane thickness and upper active layer of PEI membrane was observed as well.

Because Poly (ethylene glycol) (PEG) offers a hydrophilicity property, large excluded volume, and unique coordination with environmentally water molecule in an aqueous medium [17]. Many works used PEG to modify many polymeric membranes to resistance protein adsorption [18-21]. Blending PEG or PEG-containing amphiphilic copolymer with the polymeric membrane was simplest and widely to improve the hydrophilic of hydrophobic membrane [22], but PEG in the membrane matrix may not be able to retain on the membrane surface permanently. Photo-induced grafting polymerization [18] or

plasma treatment [19-21] is the method induced covalently PEG grafting on the polymer target. The advantage of this method can immobilize PEG on the surface, however, this method need high cost operation.

In this work, the surface modification of PEI membrane by using PEG-amine hydrophilic component was studied in attempt to reduce surface fouling. PEG-amine was chosen to modify PEI because its molecular structure consists of a reactive amine group and dominate ethylene glycol part. A reactive primary amine is expected to react directly with PEI and an ethylene glycol part can improve hydrophilicity property of PEI membrane. Moreover, PEG-amine is low cost and toxicity. The reaction possibility between PEI and PEG-amine firstly was studied by using FTIR and XPS. The effect of PEG-amine solution concentrations and modification times of PEG-amine solution on the morphologies, hydrophilicity and transport properties of PEI membrane were studied.

2. Materials and methods

2.1 Materials

PEI (ULTEM 1000[®]) was kindly supplied by NOK Precision Component (Thailand) Ltd. PEG-amine or Jefamine M-2070 polyetheramine was kindly supported by Ethoxy Chemical Co., Ltd. used as modifying agent. Anhydrous NMP was purchased from Aldrich and was used as a solvent. Bovine serum albumin (BSA) with an average molecular weight of 67 kDa was supplied from Fluka. All reagents were used without any further purification.

2.2 Membrane preparation and modification

Porous membranes were prepared by the classical phase inversion method in water as coagulant. 16 wt % PEI solutions was cast on a glass plate with a casting rod in an environment of $50 \pm 5\%$ relative humidity, 29 ± 1 °C. The thickness of the cast film was fixed at 250 μm . The cast films were then immediately immersed into a 25 °C water bath for complete precipitation. In the case of dense membrane, the casting solution with thickness of 250 μm was evaporated in the vacuum oven at 170 °C for 24 h to remove all solvent. The membranes were removed from the glass plate and washed thoroughly in large amount of distilled water. The membranes were stored in distilled water until being used.

For the modification, the PEI membranes were hold by the stainless support and all of them were then placed in the stainless steel cylinder containing PEG-amine modifying agent solution. This device was then immersed in the thermostat water bath controlled temperature at 88 °C. The studied concentration of PEG-amine solution was 10 wt%. Reactions were carried out for the indicated time of 0.5, 1, 3 and 5 h. The modified membranes were then thoroughly washed with distilled water to remove absorbed modifier and stored in wet state until use.

2.3 Surface Characterization

Specimens were prepared by cutting the casting film into pieces. The surface of the film was then carried out using Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR), Attenuated total reflection mode (ATR-FTIR: Equinox 55, Bruker). X-ray photonelectron spectroscopy (XPS) was carried out with SIA 200 RIBER CAMECA UHV instrument. Spectra were obtained with a monochromatic Al K α X-ray source

(1486.6 eV of photons). Binding energies were calibrated by using the containment carbon (C1s = 284.9-285 eV).

2.4 Membrane morphology observation

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

2.5 Hydrophilicity of membrane surface

The hydrophilic property of membrane surface was characterized by using water contact angle measurement and water absorbance measurement. For contact angle measurement, a water droplet of a constant volume is put on the surface of membrane by using an automatic interfacial tensiometer (Data physic). The water absorbance was also studied as reported by Li-Ping et al. [23]. The dried membrane water absorbance ratio (WA) was calculated according to $WA (\%) = (w_{wet} - w_{dry}) / w_{wet} \times 100\%$, where w_{wet} and w_{dry} represent the weight of dried membrane and membrane soaked in water at room temperature for 24 h, respectively. This experiment was carried out at least 5 measurements.

2.6 Ultrafiltration experiments

To measure the transport and separation properties of membranes, the UF experiments were carried out using a stirred dead-end filtration cell laboratory-scale system (Amicon 8050) with the active surface area of 13.4 cm^2 . All experiments were conducted at room temperature using an operation pressure of 0.4, 0.6, 0.8 and 1 bar, respectively. The solute rejection of membranes was tested with 1g/L of BSA in phosphate buffer saline (PBS solution) with pH of 7. The protein concentration in the filtrate (C_p) and the feed (C_f) were measured by spectrophotometry (UV-model Lambda 25, Perkin Elmer) at a wavelength of 280 nm. The BSA rejection, R, was calculated according to the equation: $R = (1 - C_p / C_f) \times 100\%$.

Anti-fouling performance of membrane was described elsewhere [23, 31-33]. The UPEI and MPEI were carried out at 0.1 MPa. Steady initial pure water flux (J_{w1}) of prepared membranes was firstly measured. Then the feed solution of 1g/L of BSA solution (in phosphate buffer saline with pH = 7.4) was displaced and the filtrate was collected at 0.1 MPa until the steady state flux which called J_p . Subsequently, the membrane was washed with distilled water on a vibrator for 2h, and then the water flux was reevaluated and the steady-state value was defined as J_{w2} . The relative flux reduction (RFR) and the flux recovery ratio (FRR) were calculated according to the following equation [24, 31, 33]:

$$FRR (\%) = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100$$

3. Results and Discussion

3.1 Study of reaction between PEG-amine and PEI membrane

It was expected that amine group of PEG-amine can simply react with electrophilic imide group of PEI membrane by amination reaction as previous mention. Therefore, one amide group is formed and a second one is covalently bound with hydrophilic PEG part of PEG-amine as shown in Fig.1.

We presumed if this reaction is possible to take place, the improvement of hydrophilic properties of PEI membrane can be achieved. The simple way to verify this assumption is the contact angle measurement. This method is widely used to study the surface hydrophilicity and wetting characteristics of membrane. However, this method is difficult to definitely interpret the surface property for porous membrane due to capillary force within pores, contraction in the dried state, heterogeneity, roughness [24]. To overcome this restriction, the dense PEI membrane obtained by evaporation the casting solution of PEI and NMP was first trial to investigate this expected reaction. Moreover, ATR-FTIR was also used to study the change in the reactive function group of PEI membrane before and after modification. The dense membrane was then modified by using 10 wt% PEG-amine solutions for, 1 and 5 h at the temperature of 88°C.

The results presented in Fig.2 showed no significant change in CA data (from 82° to 78.8° for neat PEI and PEI modified for 5h) and IR spectra for dense membrane. The porous membrane prepared by phase inversion was then modified by PEG-amine in the same condition of dense PEI. The result in Fig.2 shows that the contact angle significantly reduces even though membrane was modified only 30 min (from 82.6° to 62.53°). Moreover, in Fig.3, the main changes of IR spectra are found: a strong increase in absorption intensity at around 2935 cm⁻¹ and 2873 cm⁻¹ from the C-H valence vibration of PEG-amine. The deformation vibration of the CONH group formed by functionalization arise between 1660 cm⁻¹ (C=O stretch of CONH group band) and 1550 cm⁻¹ (N-H band of CONH group) was generated. The formation of -NHCO- identified as evidence that the amination reaction between porous PEI membrane and PEG-amine can be produced.

The different results between dense and PEI membrane can be thought that hydrophobic part (e.g. C-H, CH₃, C-C) were dominantly generated on the surface of dense membrane obtained from evaporation of NMP from the casting solution. Therefore, the opportunity of PEG-amine was hard to chemically react with the imide groups of PEI membrane. In the case of porous membrane, phase inversion method provided the polar parts (ether and imide group) oriented on the membrane surface due to the strong affinity of polar substances between NMP and water resulting in exchange between water and NMP during phase separation, the polar imide groups of PEI on the membrane surface offer the possibility to react with a nucleophilic agent of PEG-amine.

To verify this hypothesis, we used XPS method to evaluate the chemical composition of membrane surface as shown in table 1. Three different carbon environments observed for both membrane types are found as Kim et al. [25]; carbon atoms that are not directly connected to an imide ring atoms or to nitrogen atoms characterized of C-C (sp² or sp³) and/or C-H (~285 eV), carbon atoms bonded to oxygen or to nitrogen (C-O or C-N; ~286.6), and carbon atoms in the imide rings (N-C=O; ~288.3 eV). The results in Fig.4 support the expectation: the XPS peak intensity of porous membrane at the position of ~ 286.6 eV and ~ 288.3 eV were higher than dense membrane. This is characteristic peak of C-O, C-N and N-C=O in imide groups in PEI.

According to the previous discussion, modification porous PEI membrane with PEG-amine caused changes in the chemical structure of PEI membrane as a result of functionalization. Therefore, for

further investigations, the effect of modification temperature, PEG-amine concentration, and modification time on the membrane properties would be studied.

3.2 Modification PEI porous membrane with PEG-amine

3.2.1 Study the influence of reaction parameters

As described in the previous part, because the PEG-amine modifier could transform the imide group into amide group and a second amide can connect to a hydrophilic part of PEG-amine. The main changes were generated observed by ATR-FTIR is the formation of the CONH group arise between 1660 cm^{-1} (C=O stretch of CONH group band) and 1550 cm^{-1} (N-H band of CONH group). To optimize the reaction condition for the formation of suitable hydrophilicity of membrane, the porous membranes were firstly studied the effect of modification temperature by using 10 wt% PEG-amine solution modified for 5h. Fig. 5 presents the transformation of imide group to amide groups of parent PEI membranes studied by ATR-FTIR by using different modification temperatures i.e. 50, 70 and 88°C . The result shows in Fig 5 that there were not changes in the range of 1660 and 1550 cm^{-1} for the modification temperature of 50°C and 70°C . The water contact angle was also studied and present in Fig.7. No significant changes was observed for the modification temperature of 50°C and 70°C as well. These results might be thought that these temperatures were not sufficient to activate the amination reaction between PEI and PEG-amine. From these results, the modification temperature of 88°C was selected for further study.

Fig.6 and 7 show the effect of PEG-amine concentrations (2, 5 and 10 wt %) on the amination reaction and water contact angle, respectively. The results indicated that IR spectrum and water contact angle of PEI membrane modified with 2 and 5 wt% PEG-amine was not significant different. Therefore, for further investigation, it is interesting to study the PEG-amine solution of 2 wt% and 10 wt% of PEG-amine solution on the hydrophilicity, morphologies, and transport properties of membrane to improve anti-fouling property on the membrane surface.

For study the reaction of PEI and PEG-amine on the modification time by using ATR-FTIR and XPS, we present mainly membrane modified with 10 wt% PEG-amine due to the intensity changes of IR peak and XPS spectrum in the studied ranges were more clearer observed than for membrane modified with 2 wt% PEG-amine solution. Fig. 8 presents the change of IR spectrum of porous membranes modified directly with 10wt% PEG-amine solution at 88°C for different modification times. As expect, a reduction of absorption intensity in the carbonyl band of imide group (1778 cm^{-1}) was observed. The new amide carbonyl stretching was formed and its intensity in the range of 1660 and 1550 cm^{-1} increased as modification time increased.

The reaction sequence of PEI and PEG-amine was also carried out by using XPS. The XPS spectra for unmodified and modified PEI membrane for elemental Carbon were shown in Fig.9. As shown in Fig.9, the introduction of PEG-amine on the PEI membrane surface significantly decrease the intensity and the percentage of carbon atom (peak A) in imide rings at $\sim 288.3\text{ eV}$. Such changes are in accordance with the cleavage of imide groups to amide groups during amination reaction of PEI and PEG-amine. Fig.9 also shows an increase in the percentage of saturated hydrocarbon (peak C) at $\sim 285\text{ eV}$ corresponding to the chemical structure of PEG-amine, which has more saturated hydrocarbon atom than PEI.

Table 2 show the measured composition of unmodified and modified samples in the content of carbon, nitrogen and oxygen. The significant differences were found between unmodified and modified samples in the content of carbon and nitrogen. Because the N element slightly changes during reaction, the change in the ratio of nitrogen to carbon can be used to analysis. The results show that the surfaces of modified PEI membrane have higher carbon content than that of the original ones. The higher content of carbon corresponds to saturated carbon atom of the PEG part of PEG-amine functionalized to PEI membrane surface.

3.2.2 Hydrophilicity properties of modified membranes

Although the contact angle is hard to study the hydrophilicity of porous membrane surface as described previously. Many works [24, 27-28] used this method to study the hydrophilicity of the membrane. Therefore, in this work the water absorbance ratio (WA) was studied supplement.

Fig.10 shows water contact angle (Fig.10 (a)) and percentage of water absorbance ratio (WA) (Fig.10 (b)) on the function of modification time for PEG-amine content of 2 and 10 wt%, respectively. As expected, the CA decreases and WA increases compared with unmodified PEI as an increase in modification time for all modifying concentrations. In addition, fig.10 (a) and (b) show no significant different for CA and WA for 2 and 10 wt% PEG-amine concentrations. The decrement of contact angle and increment of WA show that membranes are more hydrophilicity [24, 29]. This improvement of hydrophilicity of membrane implied a higher permeability for membrane in the filtration process [24].

3.2.3 Membrane morphology

In Fig.11, a change of membrane surface modified with 10 wt% PEG-amine solution was detectable when PEI membrane was modified with PEG-amine for 3h and 5h. From the surface SEM image, no significant change in the surface morphology between UPEI and MPEI-1h was observed. As longer modification time the membrane surface becomes rougher which is attributed to the change in chemical composition of membrane surface resulting from the presence of PEG covalently bound on the surface. The rougher of membrane surface might result in the larger of surface area to contact more water molecule, which attributed the higher flux [26]. In addition, the pore opening was clearly detectable for 3, 5 and 24h. The larger pores were observed as a longer modification time. The cross-section of the original PEI membrane and modified membranes exhibited a typical finger-like asymmetrical structure often formed as NMP is used as a solvent and water as a non-solvent due to the strong affinity between NMP and water [34]. It was found that the skin layer or the distance from top surface to the starting point of macrovoid of membrane become thinner with the longer treatment time for 3 and 5 h and no skin layer was observed for 24h (Fig.11). The thinner of upper layer usually provides a strongly increase in water permeability. However, it should be noted that the membrane modified for 24 h cannot measure the pure water flux under studied pressure because water can penetrate through the membrane without applied pressure. Therefore, it was not employed in the further work.

The reason for the change of membrane morphologies might be explained by considering two steps sequence reactions proposed by Santoso et al. [10]. First step is the functionalization of PEG-amine on the PEI membrane surface. This reaction made the PEG-amine covalently bound to the membrane surface up to maximum value i.e. in table 2, the ratio of N/C for 3h of 0.04. Following the first

step, polymer functionalization and degradation occur simultaneously. A pore opening and a reduction of the thickness of upper layer of membrane was affected degradation of PEI membrane.

Fig.12 show the comparison the morphologies of the membrane surface between membranes modified with 2 and 10 wt%, respectively. For the membrane, modified with 2 wt% PEG-amine, the crack on the upper layer was observed without pore opening. It is possible when the concentration of modifying is very low as 2wt%, only the hydrophilicity is creased with negligible pore size change. Therefore, the water permeability and BSA rejection remain almost unchanged as shown in Fig 13 and table 3.

The increase in the pore size as PEG-amine concentrations increase from 2 wt% to 10 wt% could be thought that the degree of reaction increases. This result is general but confirms that PEG-amine concentration is one of the important factors for the modification of PEI membrane.

2.3.4 Water permeability

Membrane transport properties with respect to the treatment time are reported in table 3 and shown in Fig. 13. Water permeability and BSA rejection of membrane modified with 2 wt% and 10 wt% PEG-amine solutions were plotted in Fig.13 (a) and (b), respectively. In the case of lower concentration of PEG-amine as 2 wt%, the result (Fig.13 (a)) shows a slight increase in water permeability as the BSA rejection shows almost the same values in Fig 13(b) as longer modification time. It could be thought that an increase in permeation of water causes the higher hydrophilicity due to the appearance of PEG-amine on the surface verified by FTIR and XPS. The larger pore size could not be detectable by SEM as shown in Fig.12.

In the case of membrane modified with higher PEG-amine concentration as 10 wt%, it can be seen in Fig. 13 (a) that water permeability of the PEI membrane was significantly increased with longer modification time. BSA rejection presents in inverse trend (Fig.13 (b)). The change in water permeability and BSA rejection can be explained by considering SEM photograph and water contact angle results.

3.2.5 Improvement of membrane anti-fouling property

Fig 14 shows the flux change during ultrafiltration process of modified membrane of 2 wt% (Fig. 14(a)) and 10 wt% (Fig. 14(b)) PEG-amine, respectively. The results show when BSA solution was displaced, the flux decrease dramatically due to two possibilities: concentration polarization and membrane fouling [33]. Wei Zhao *et al.*, [33] explained that the main reason of decrement of flux was caused by the adsorption or deposition of protein molecules on the membrane surface or in the pores. This is because of in this study the high molecular weight of BSA and rigorous stirring near the membrane surface; the concentration polarization could be then ignored. After BSA solution filtration, the membranes were cleaned and the pure water flux (J_{w2}) was premeasured. It can be seen in Fig. 14 that all J_{w2} data were not recovered to original value (J_{w1}) but the flux loss was less than that of the unmodified PEI membrane. The calculated results of FRR are shown in Fig. 15. It can be found that the values of FRR for all modified membrane increase as longer modification time. By comparison of the concentration of PEG-amine concentration on FRR value, it can be observed that membranes modified with 2 wt% PEG-amine have slightly smaller FRR value than membranes modified with 10 wt% PEG-amine, except for modification time of 5h. The membrane modified with 10 wt% PEG-amine for 5h shows the lower FRR than other 10 wt% modified membranes. It is possible that membrane with larger surface

pore has more serious fouling [30]. However, FRR value was higher than the origin PEI membrane. This was due to the introduction of a hydrophilic PEG layer in the PGE-amine structure might increase the free water at the membrane surface. These results implied that membrane modified with PEG-amine solution offer a property of easy to clean.

4. Conclusion

In this study, by using wet-chemical modification and PEG-amine as modifier, PEI support membrane was covalently bound with modifier. According to this reaction, amide groups and ethylene glycol parts were formed on the PEI support. The results of FTIR and XPS are the evidence to verify that the reaction between PEI and PEG-amine can be produced. The change of contact angle and water absorbance ratios confirmed the chemical structure change of PEI membrane and hydrophilicity improvement of PEI membrane. Although the modification with dilute PEG-amine solution as 2 wt% could not change the pore surface size, its could improve the hydrophilicity of membrane surface resulting in a lower fouling and a slight increase in water permeability of membrane. For high concentration of PEG-amine solution of 10 wt%, the opening of pores on the membrane surface provided an significant increase in water permeability and a decrease in BSA rejection as modification time increased. This is due to the higher reaction rate, therefore the pore opening due to degradation reaction took place in a shorter time. These results suggest that the modification by using PEG-amine solution can improve the hydrophilicity that should certainly benefit the lower fouling and permeability of the membranes in the ultrafiltration process.

5. References

1. Albrecht W., Seifert B., Weigel T., Schossming M., Holländer A., Groth T., and Hilke R. 2003. - Chemistry and Physics, 204, 510-521.
2. Dai Z.-W., Wan L.-S. and Xu Z.-K. 2008. Surface glycosylation of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane to improve its anti-fouling performance. Journal of Membrane Science, 325, 479-485.
3. W. Richard Bowen, Shu Ying Cheng, Teodora A. Doneva and Darren L. Oatley. Manufacture and characterization of polyetherimide/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes. J. Mbr. Sci 250 (2005) 1-10.
4. Li-Qiang Shen, Zhi-Kang Xu, Zhen-Mei Liu and You-Yi Xu. Ultrafiltration hollow fiber membranes of sulfonated polyetherimide/polyetherimide blends: preparation, morphologies and anti-fouling properties. J.Mbr.Sci 218 (2003) 279-293.
5. G.C. Eastmond, M.Gibas, W.F. Pacynko and J. Paprotny. Grafted and segmented hydrophilic polyimides for microfiltration membranes, Part I. Synthesis and Characterisation. J.Mbr.Sci 207 (2002) 29-41.
6. F.D. Egitto, L. J. Matienzo. Plastic. Eng. 1996, 36, 389.
7. B. Zhu, H. Iwata, I. Hirata, Y. Ikada, J.Adhes. Sci. Technol. 2000, 14, 351.
8. B. Zhu, H. Iwata, Y. Ikada. J. Appl. Polym. Sci. 2000, 75, 576.
9. N.Inagaki, S. Tasaka, K. Hibi, J. polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1992, 30, 1425.

10. Santoso F., Albrecht W., Schroeter M., Weigel Th., Paul D., and Schomäcker R. 2003. A novel technique for preparation of aminated polyimide membranes with microfiltration characterization. *Journal of Membrane Science*, 223, 171-185.
11. Cristiane Trimpert, Gregor Boese, wolfgang Albrecht, Klaus Richau, Thomas Weigel, Andreas Lendlein and Thomas Groth. Poly(ether imide) Membranes Modified with Poly(ethylene imine) as Potential Carrier for Epidermal Substitutes. *Macromol. Biosci.* 2003, 6, 274-284.
12. Albrecht W., Schauer J., Weigel Th., Richau K., Groth Th., and Lendlein A. 2007. Preparation of Aminated microfiltration membranes by degradable functionalization using plain PEI membrane with various morphologies. *Journal of Membrane Science*, 291, 10-14.
13. Lee, K.-W.; Kowalczyk, S. P.; Shaw, J. *Macromolecules* 1990, 23, 2097.
14. Holmes-Farley, S. R.; Reamey, R. H.; McCarthy, T. J.; Deutch, j.; Whitesides, G. M. *Langmuir* 1985, 1, 725.
15. Dias, A.J.; McCarthy, T. J. *Macromolecules* 1985, 18, 1826.
16. Jyongsik Seunghan Shin. Toughness improvement of tetrafunctional epoxy resin by using hydrolysed poly(ether imide). *Polymer* 1995 vol.36, No. 6, 1199-1207.
17. J.H. Lee, H. B. Lee, J. D. Andred, Blood compatibility of polyethylene oxide surfaces, *Prog. Polym. Sci.* 20 (1995) 1043.
18. M. Ulbricht, H. Matuschewski, A. Oechel, H. G. Hicke, photo-induced graft polymerization surface modifications for the preparation of hydrophilic and low protein-adsorbing ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 115 (1996) 31.
19. M. S. Sheu, A.S. Hoffman, J. Feijen, A glow discharge treatment to immobilized poly(ethylene oxide) poly(propylene oxide) surfactants for wettable and nonfouling biomaterials, *J. Adhesion Sci. Technol.* 6 (1992) 995.
20. J.P. Lens, P.F.H. Harmsen, E.M.T. Schegget. J. G. A. Terlingen, G.H.M Engbers, J. Feijen. Immobilization of functionalized alkyl-poly(ethylene oxide) surfactants on poly(ethylene) surfaces by means of an argon plasma treatment. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 8 (1997) 963.
21. Peng Wang, K.L. Tan, E.T. Kang and K.G. Neoh. Plasma-induced immobilization of poly(ethylene glycol) onto poly(vinylidene fluoride) microporous membrane. *Journal of Membrane Science*, 195 (2002), 103-114.
22. H. Ma, J. Hyun, P. Stiller. A. Chilkoti. Non-fouling oligo(ethylene glycol)-functionalized polymer brushes synthesized by surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Adv. Mater.* 16(2004) 338-314.
23. Li-Ping Z., Li X., Bao-Ku Z., Yong-Xiang F., and You-Yi Xu. Preparation and characterization of improved fouling-resistant PPESK ultrafiltration membranes with amphiphilic PPESK-graft-PEG copolymers as additives. *Journal of Membrane Science*, 294 (2007), 196-206.
24. L-P Zhu, H-B Dong, X-Z Wei, Z. Yi, B-K Zhu and Y-Y Xu. Tethering hydrophilic polymer brushes onto PPESK membranes via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *J.Membr.Sci.* 320(2008) 407-415.

25. H.J. Kim, Y. J. Park, J-H Choi, H. S. Han and Y. T. Hong. Surface modification of polyimide film by coupling reaction for copper metallization. *Journal of industrial and engineering chemistry* xxx (2009) xxx-xxx.
26. Lei Li, Suobo Zhang, Xiaosha Zhang, Guodong Zheng. Polyamide thin film composite membranes prepared from isomeric biphenyl tetraacyl chloride and m-phenylenediamine. *Journal of Membrane Science*, 315 (2008), 20-27.
27. M. Taniguchi, J.P. Pieracci, G. Belfort. Effect of undulations on surface energy: a quantitative assessment. *Langmuir* 17(2001) 4312-4315.
28. M. Taniguchi, G. Belfort, Correcting for surface roughness: advancing and receding contact angles, *Langmuir* 18 (2002) 6465-6467.
29. Yong-Hong Zhao, Yan-Ling- Qian, Bao-Ku Zhu, You-Yi Xu, Modification of porous poly(vinylidene fluoride) membrane using amphiphilic polymer with different structures in phase inversion process. *Journal of Membrane Science*, 310 (2008) 567-576.
30. Guodong Kang, Yiming Cao, Hongyong Zhao and Quan Yuan. Preparation and characterization of crosslinked poly(ethylene glycol) diacrylate membranes with excellent antifouling and solvent-resistant properties. *J.Mbr.Sci* 318 (2008), 227-232.
31. Xiaole Ma, Yanlei Su, Qiang Sun, Yanqiang Wang, Zhongyi Jiang. Preparation of protein-adsorption-resistant polyethersulfone ultrafiltration membranes through surface segregation of amphiphilic comb copolymer. *Journal of Membrane Science*, 292 (2007) 116-124.
32. G. Arthanareeswaran, P. Thanikaivelan and M. Raajenthiren. Preparation and Characterization of poly(methyl methacrylate) and sulfonated poly(ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes for protein separation applications. . *Journal of Membrane Science*, (2008) -.
33. Wei Zhao, Yanlei su, Chao Li, Qing Shi, Xue Ning, and Zhongyi jiang. Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membrane using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent. . *Journal of Membrane Science*, 318 (2008) 405-412.
34. I.C. Kim, H.G. Yun, K.H. Lee. Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process. *Journal of Membrane Science*, 199 (2002) 75-84.

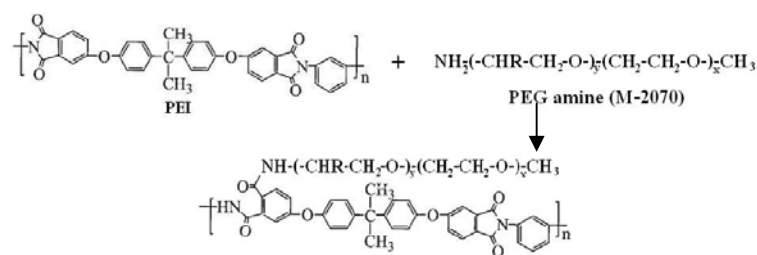


Fig. 1 schematic reaction for the functionalization of PEI membrane using PEG-amine

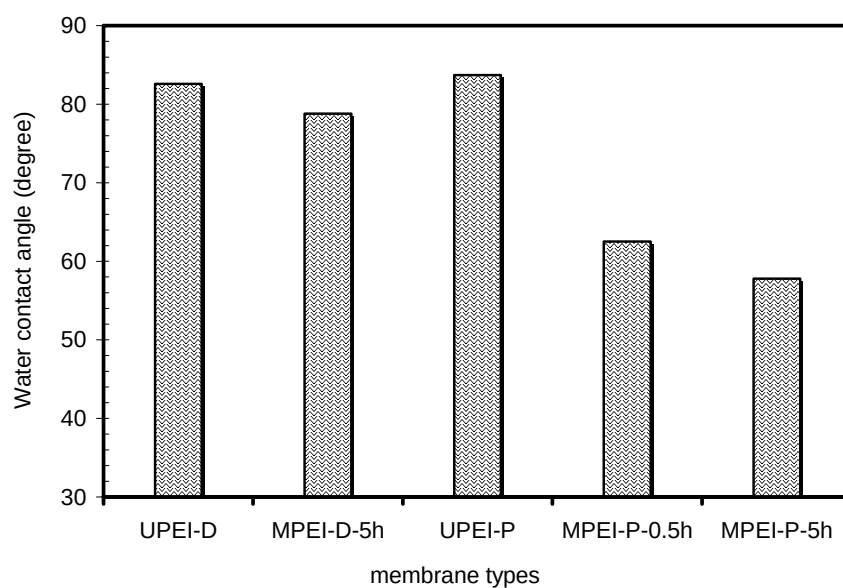


Fig. 2 CA data of unmodified dense (UPEI-D), and porous (UPEI-P) membrane, modified dense (MPEI-D) and porous membrane modified with 10 wt PEG-amine for 30 min (MPEI-0.5h) and 5 h (MPEI-1h).

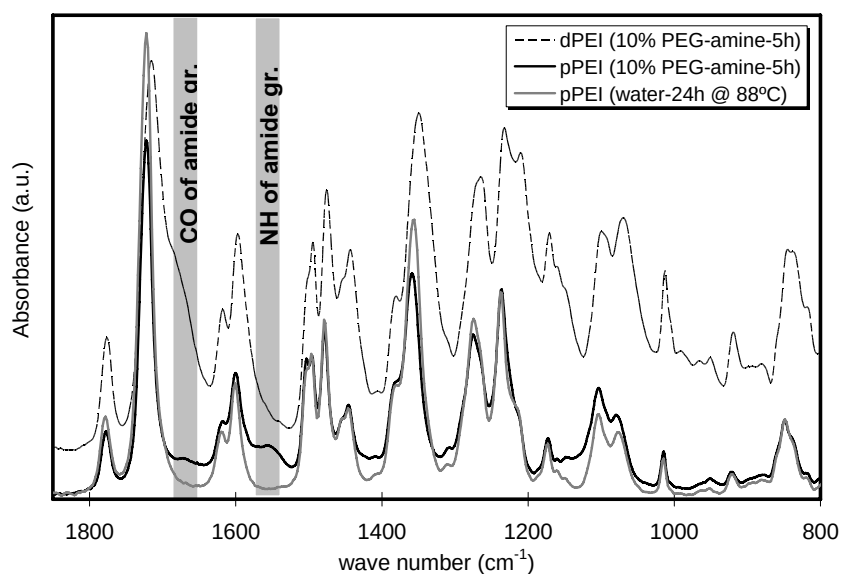


Fig. 3 FTIR spectrum of dense (a) and porous (b) membrane modified with 10 wt% PEG-amine for 5 h.

Table 1 Characteristic XPS data for unmodified dense and porous membrane

membrane	C1s (%)	O1s(%)	N1s(%)
Dense	82	14	4
Porous	72	19	9

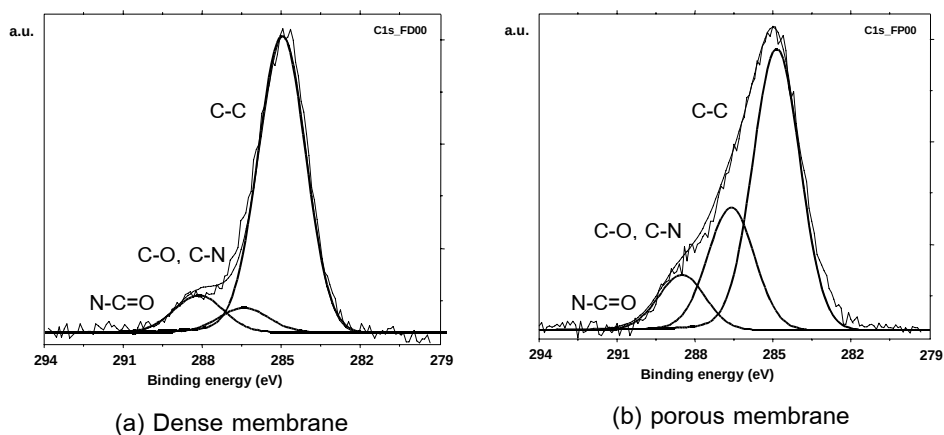


Fig. 4 XPS C1s spectrum of a) dense and b) porous PEI membrane

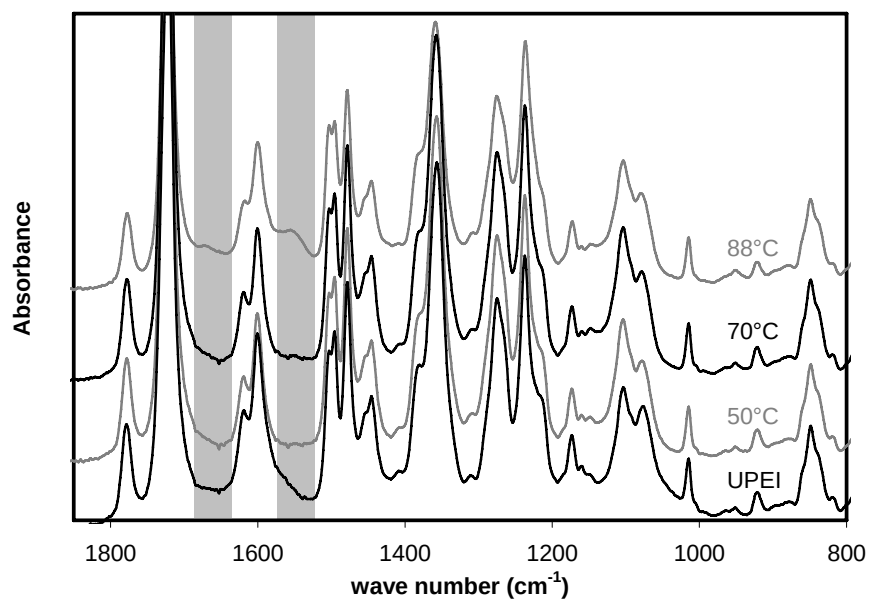


Fig. 5 FTIR spectrum of membrane modified with 10 wt% PEG-amine (for 5 h) at different modification temperatures.

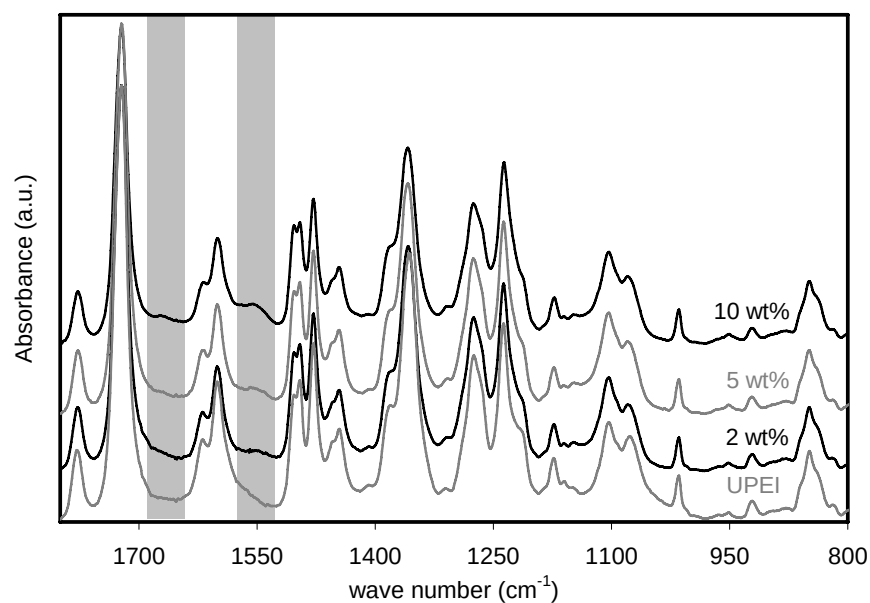


Fig. 6 FTIR spectrum of membrane modified with different concentrations of PEG-amine for 5 h at 88°C for different modification temperatures.

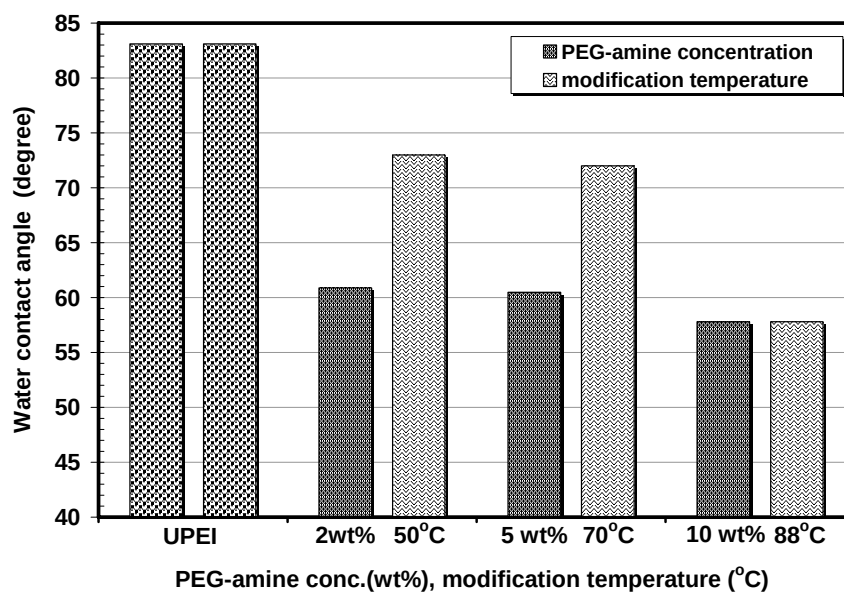


Fig. 7 effect of modification temperature by using 10 wt% PEG-amine and modifying concentration (wt%) modified at 88°C for 5 h on CA data

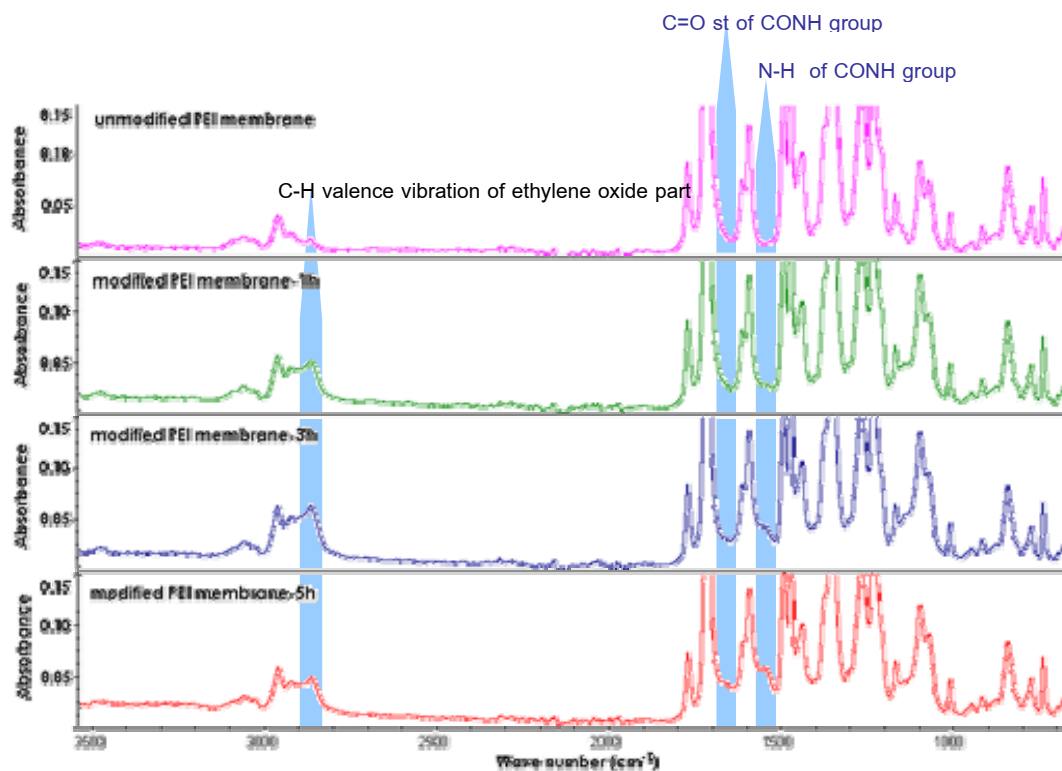


Fig.8 FTIR-ATR spectra of membrane surfaces: parent PEI membrane (UPEI) and PEI modified with PEG- amine of 10 wt% for different modification times

Table 2. Characteristic XPS data for unmodified and modified porous membranes using 2 and 10 wt% PEG-amine solution

membrane	C1s (%)	O1s(%)	N1s(%)	N/C
UPEI	72	19	9	0.12
MPEI-0.5h	77.9	18	4.1	0.05
MPEI-3h	80.5	16.1	3.4	0.04
MPEI-5h	80.8	15.6	3.6	0.04
MPEI-5h*	78.5	17.1	4.4	0.06
MPEI-24h	81.05	14.8	4.15	0.05
PEG-amine _(calculated)	65.9	33.4	0.7	0.01

* Porous membrane modified with 2 wt% PEG-amine for 5h

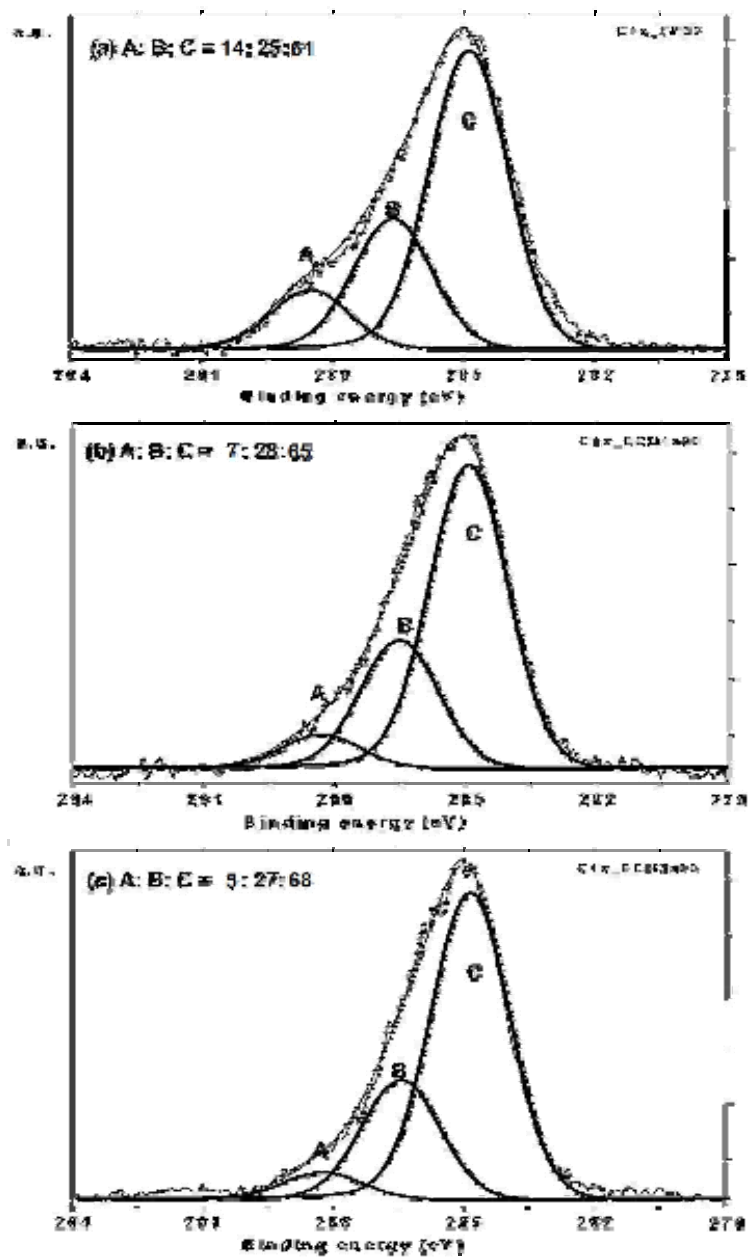


Fig.9 XPS C1s spectrum of a) unmodified, b) modified PEI membrane of 0.5 h and c) modified PEI membrane of 5 h.

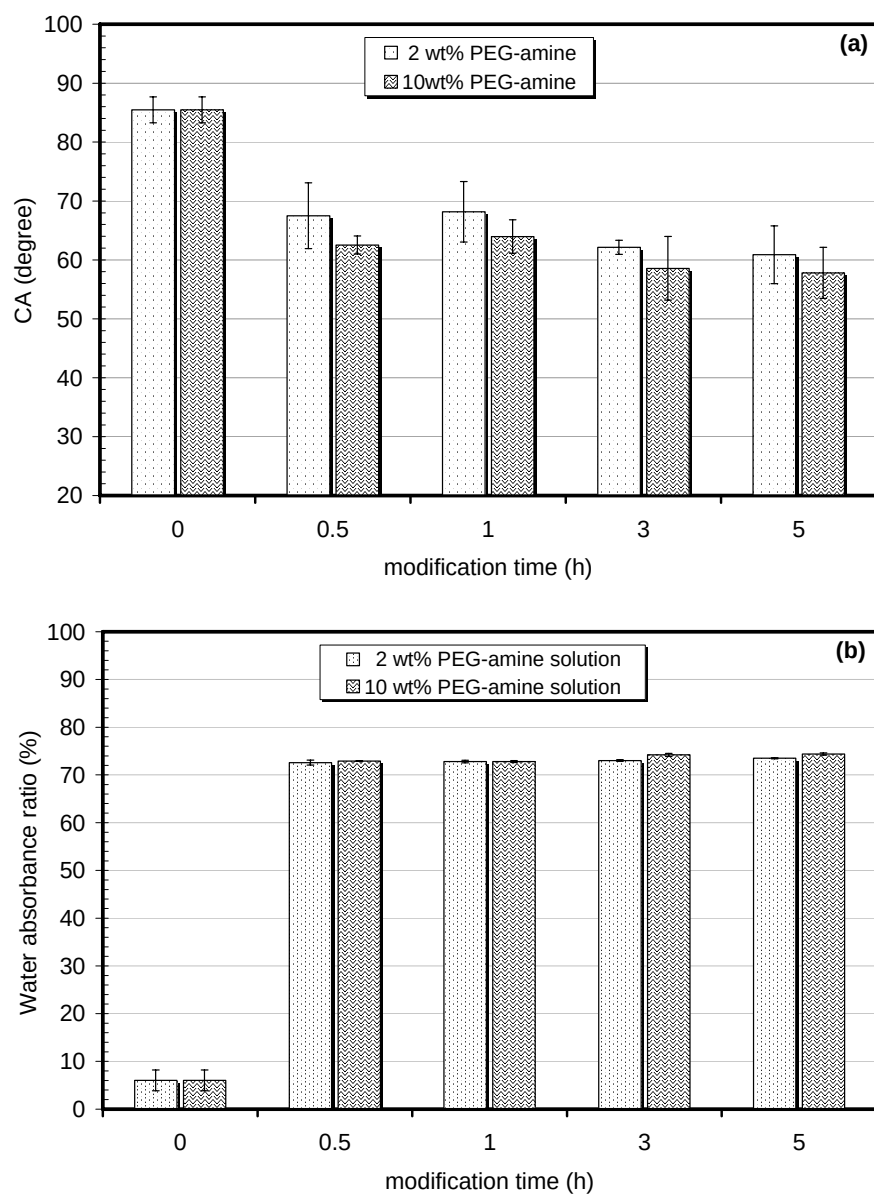


Fig. 10 Water contact angle (a) and water absorbance ratio (b) of PEI membrane at different modification times

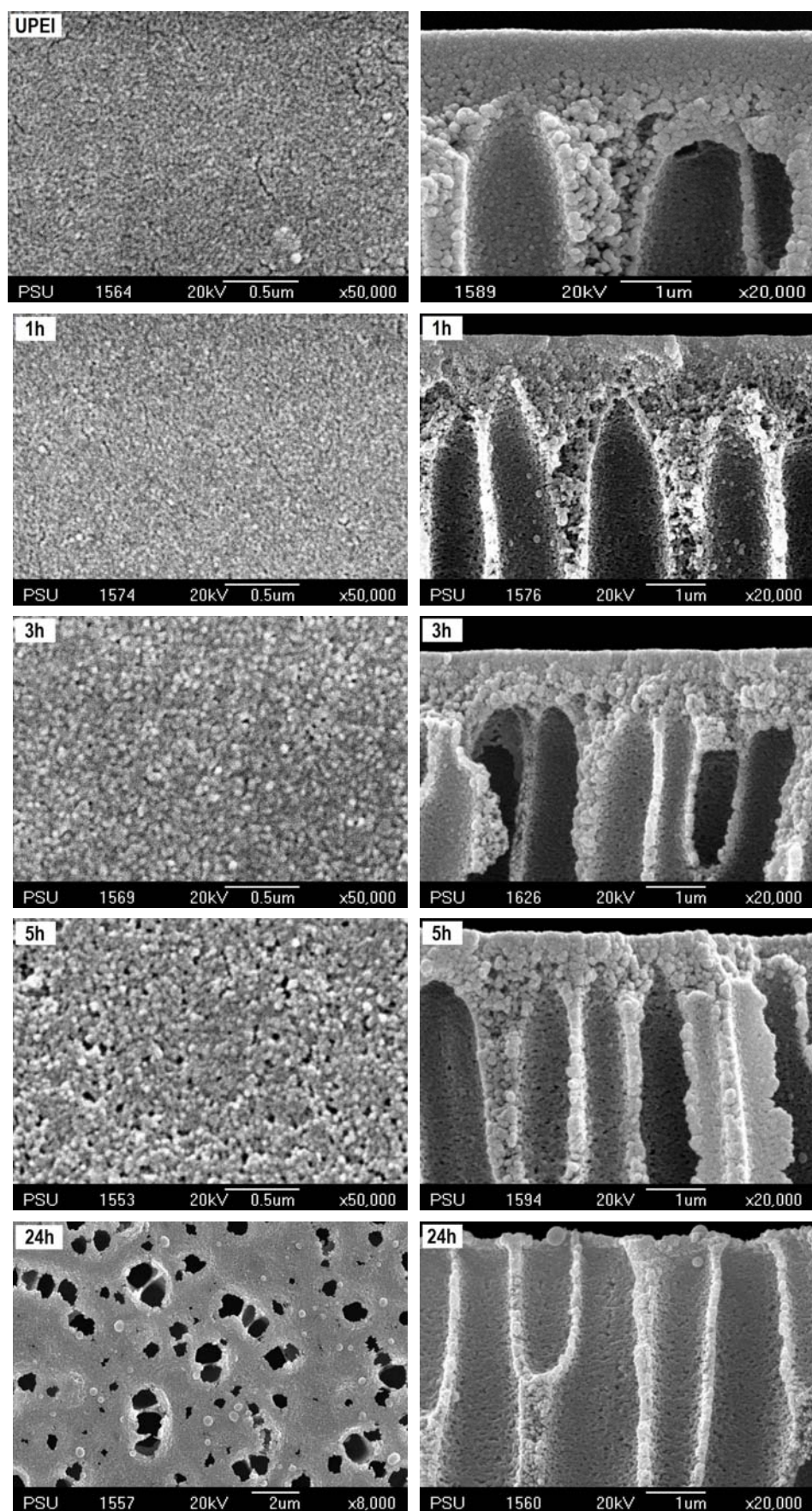


Fig.11 SEM micrographs of membrane surfaces (left) and cross sections near the membrane surface (right) for unmodified membrane and membrane modified with 10 wt% PEG-amine.

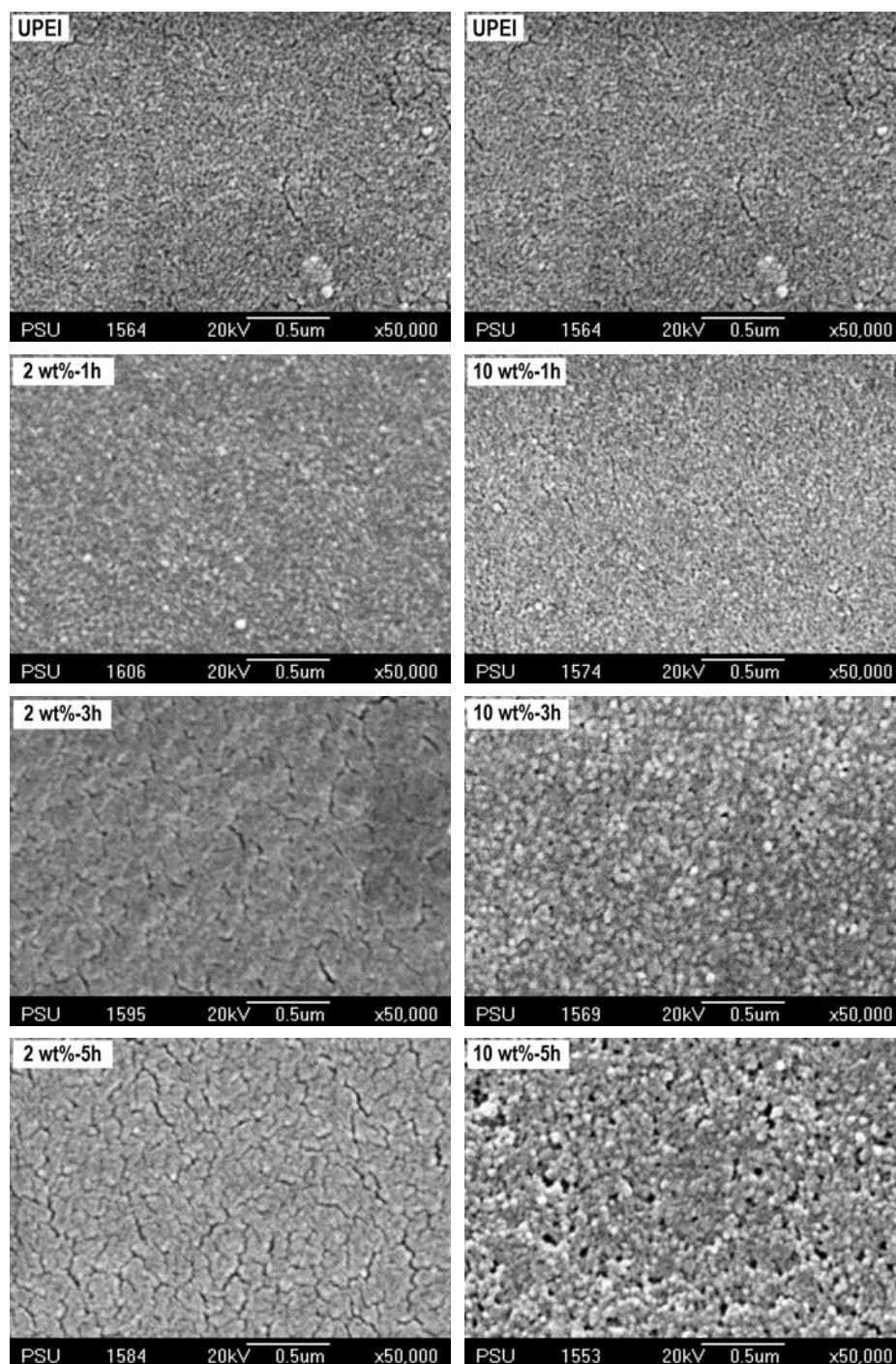


Fig.12 SEM micrographs of membrane surfaces for unmodified membrane and PEG-amine modified membrane of 2 (left) and 10 wt% (right) PEG-amine concentration

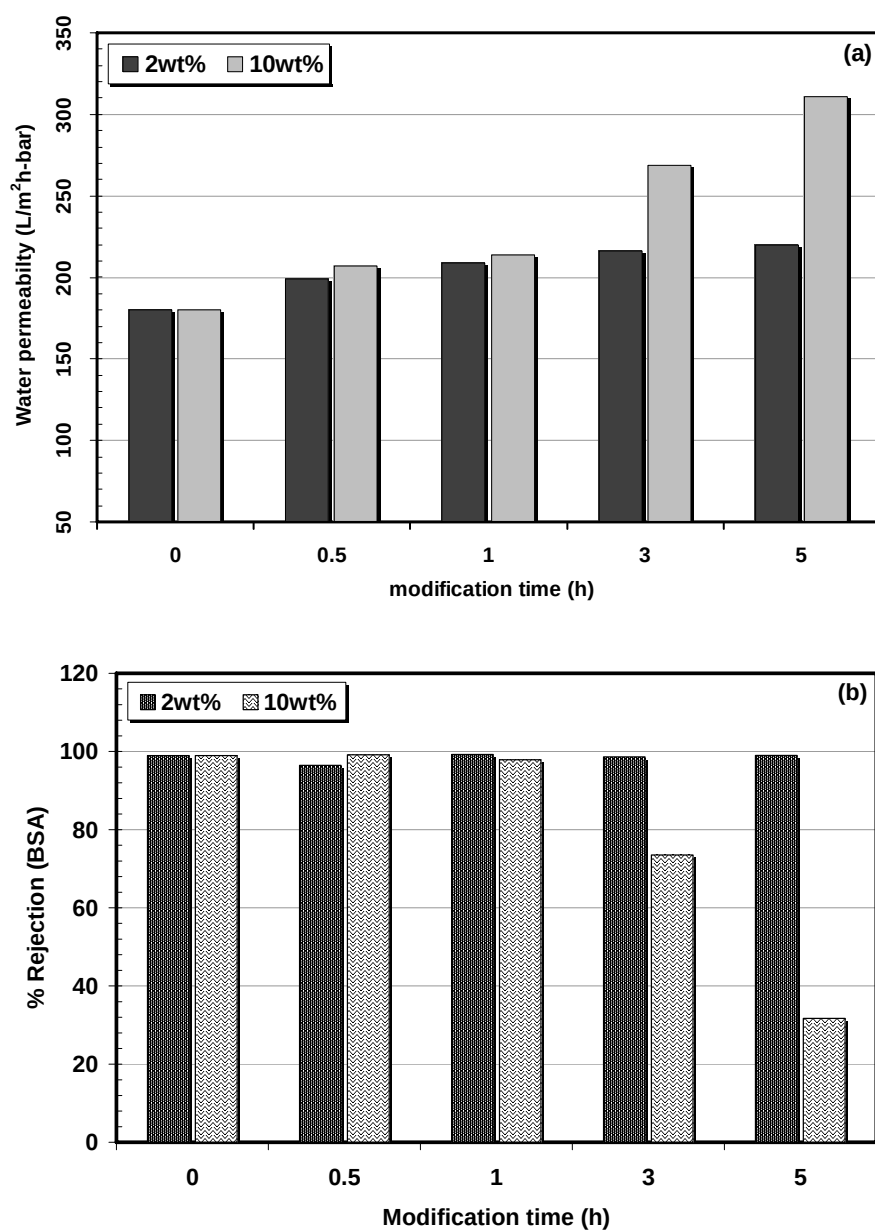


Fig.13 Water permeability (a) and rejection of BSA (b) of PEI membrane at different PEG-amine concentrations and modification times

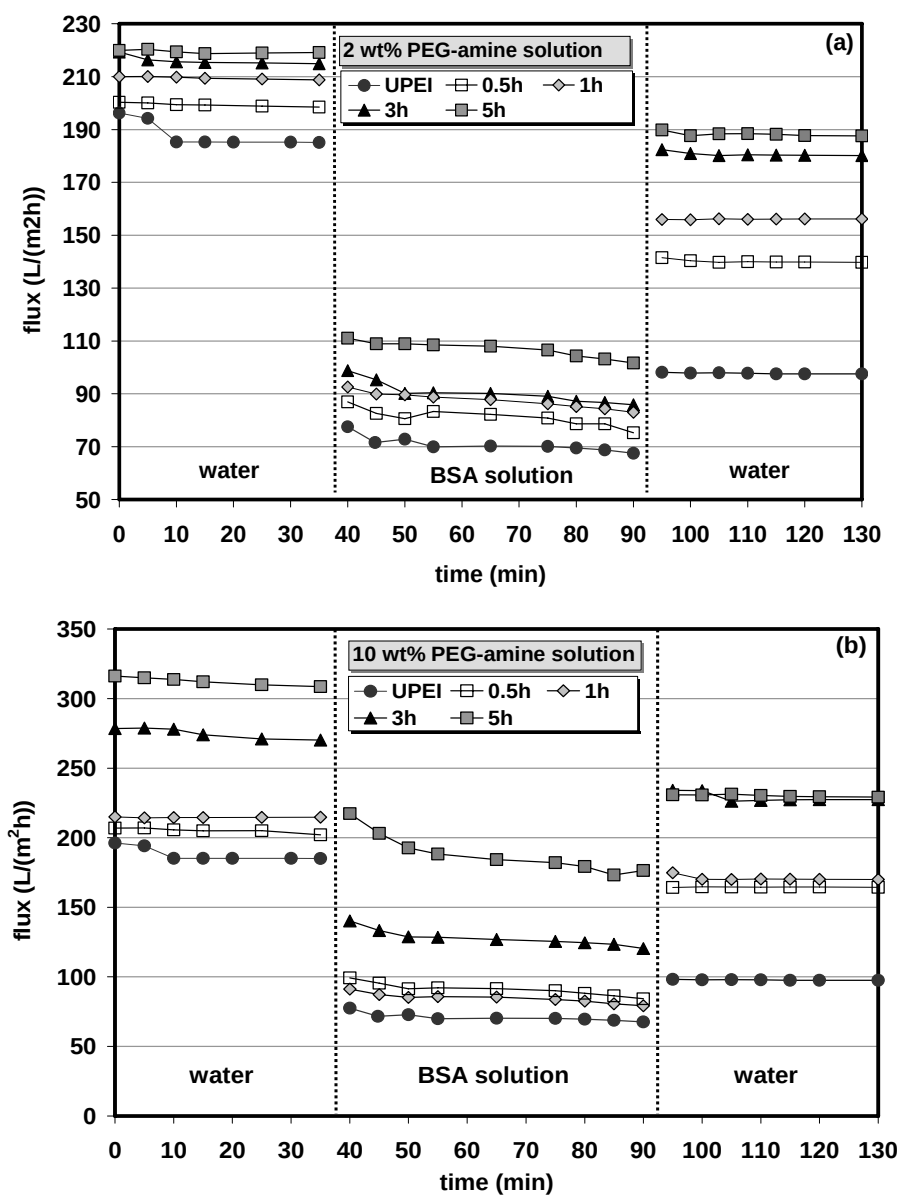


Fig. 14 Time-dependent flux for PEI modified PEG-amine 2 wt% (a) and 10 wt% (b) for different modification time at 88°C. Ultrafiltration process includes for four steps: pure water permeation, BSA solution filtration, water cleaning of membrane (not shown), and pure water ultrafiltration of clean membranes.

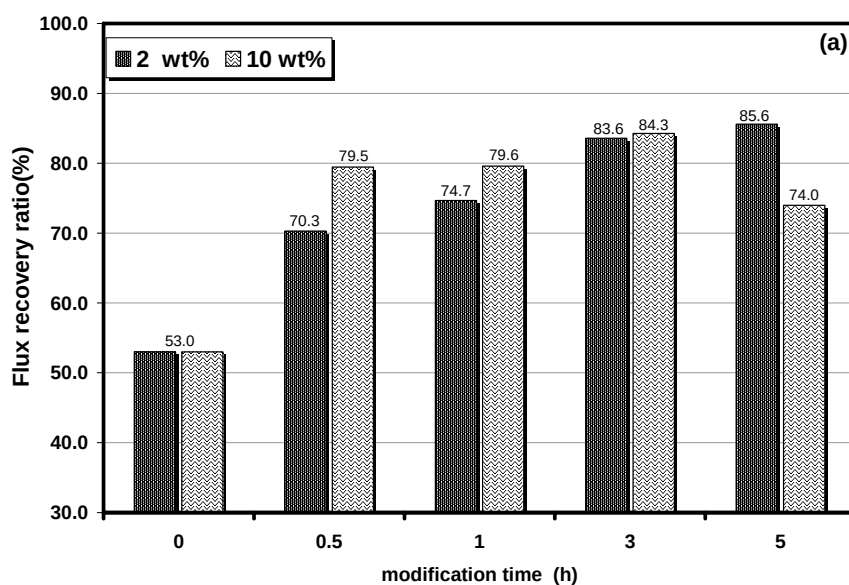


Fig. 15 Flux recovery ratio of membrane modified with 2 wt% and 10 wt% PEG-amine solution for different modification times.

Table 3 Permeation fluxes of pure water, BSA solution and BSA rejection for unmodified and modified membrane with 2 and 10 wt% for different times at 88°C

Sample name	J_w (L/m ² h)	J_p (L/m ² h)	J_{w2} (L/m ² h)	BSA Rejection (%)
UPEI*	180.31 ± 0.52	66.94 ± 1.12	95.23 ± 0.68	98.99
2%-0.5h	199.00 ± 0.48	76.41 ± 3.16	139.86 ± 1.36	96.46
2%-1h	209.00 ± 0.43	84.71 ± 1.35	156.08 ± 0.60	98.70
2%-3h	216.31 ± 0.59	95.79 ± 1.34	180.51 ± 0.68	97.37
2%-5h	219.77 ± 0.83	104.77 ± 2.11	188.10 ± 0.78	98.53
10%-0.5h	207.00 ± 2.95	93.59 ± 1.01	164.48 ± 3.30	99.18
10%-1h	214.62 ± 0.39	87.89 ± 2.38	170.81 ± 1.97	96.69
10%-3h	269.5 ± 0.71	121.85 ± 0.84	227.07 ± 1.08	73.52
10%-5h	311.10 ± 0.97	181.43 ± 2.40	230.20 ± 1.18	31.72

* Unmodified membrane was treated in distilled water at 88°C for 5 h