



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การเตรียมอัลตราฟิวเตรชันเมมเบรนพอลิซัลโฟน-กราฟ-พอลิเอทิลีนไกลคอล
และการประยุกต์ใช้ในการแยกโปรตีน

**Preparation of polysulfone-graft-poly(ethylene glycol) ultrafiltration membrane
and application in protein separation**

โดย ดร.วชิรดา ชินพา

เดือนกรกฎาคม ปี 2556 ที่เสร็จโครงการ

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การเตรียมอัลตราฟิวเตรชันเมมเบรนพอลิซัลโฟน-กราฟ-พอลิเอทิลีนไกลคอล
และการประยุกต์ใช้ในการแยกโปรตีน

Preparation of polysulfone-graft-poly (ethylene glycol) ultrafiltration membrane and application in
protein separation

ผู้วิจัย

ผศ.ดร.วัชนิดา ชินผา

สังกัด

สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ภา.วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สัญญาเลขที่ MRG5480081 ขอขอบคุณ ดร. อองเดร้ เดอราทานี นักวิจัยจากสถาบัน Institue European des Membranes (IEM) และ ศ.ดร. รัตนา จิระรัตนานนท์ อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี นักวิจัยที่ปรึกษาโครงการ ที่ให้คำแนะนำ ให้คำปรึกษาต่างๆที่มีความสำคัญ และมีประโยชน์ในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณนักศึกษาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ที่ช่วยงานทุกคน ขอขอบคุณสาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์อุปกรณ์ ครุภัณฑ์ และสถานที่ ขอขอบคุณบริษัท Solvay Peroxythai Limited และ Solvay Advanced Polymers, L.L.C. ที่ให้ความอนุเคราะห์เม็ดพลาสติกชนิด PSf (UDEL 3500) และบริษัท Huntsman. ที่ให้ความอนุเคราะห์สาร PEG-diamine

บทคัดย่อ

Project Code: MRG5480081

Project Title : Preparation of Polysulfone-graft-poly (ethylene glycol) ultrafiltration membrane and application in protein separation

(ชื่อโครงการ): การเตรียมอัลตราฟิวเตรชันเมมเบรนพอลิซัลโฟน-กร๊าฟ-พอลิเอทิลีนไกลคอล และการประยุกต์ใช้ในการแยกโปรตีน

Investigator : ผศ.ดร.วัชนิดา ชินผา สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

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

Project Period : 2 ปี 1 เดือน ตั้งแต่วันที่ 14 มิถุนายน 2554 ถึงวันที่ 15 กรกฎาคม 2556

The hydrophilic polysulfone (PSf) membrane was prepared in an attempt to reduce the membrane fouling. To obtain the reactive PSf, maleic anhydride (MAH) was firstly grafted on PSf using dicumylperoxide (DCP) as an initiator to obtain polysulfone grafted with maleic anhydride (PSf-g-MAH). FTIR was used to confirm the reactions and estimate the amount of MAH grafted on polysulfone. The highest amount of grafted MAH on PSf-g-MAH is 1.65 wt% made by the weight ratio of DCP to MAH of 4:1 and operating temperature of 150°C for 5 h. In the next step, the pretreated PSf membrane with free amine groups (pPSf) was prepared by phase inversion method from 14 wt% of the casting solution of PSf-g-MAH, polyether diamine (PEG-diamine) and *N*-methylpyrrolidone (NMP). The morphology was investigated by SEM and showed a thinner upper skin layer and larger macrovoid of membrane resulting in an increase in pure water flux and a reduction in BSA rejection in comparison with unmodified PSf membrane (uPSf). The slightly increase in flux recovery ratio (FRR) of pPSf comparing with uPSf indicates the less fouling of pPSf membrane, but insufficient for ultrafiltration application. The last step was the enhancement of PEG on the pPSf membranes carried out by using glutaraldehyde (GA) as a crosslink. The effects of reaction time of GA, reaction time of PEG-diamine, and concentration of GA and PEG-diamine on the amount of grafted PEG-diamine were studied. The result shows that enhancing PEG segment on membrane surface resulted in a decrease in contact angle. It was found that FRR significantly increases from 72.7% for uPSf membrane to 92.1% for MPSf indicating that the MPSf membranes is able to be antifouling useful in ultrafiltration membrane application.

Keywords: Polysulfone, anti-fouling, polyether diamine, hydrophilicity

บทคัดย่อ: งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะเตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟนทำให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีความชอบน้ำที่สามารถลดการฟาวลิงของเมมเบรน ในขั้นตอนแรกนำพอลิซัลโฟนมากราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ โดยใช้ไดควิมิวเปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่ม เพื่อให้พอลิซัลโฟนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยา จากการศึกษาด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีสามารถยืนยันการเกิดการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนพอลิซัลโฟน และสามารถประมาณปริมาณการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนพอลิซัลโฟน พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนโดยมวลของตัวริเริ่มต่อ มาเลอิกแอนไฮไดรด์เท่ากับ 4 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ได้ปริมาณการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์บนโคพอลิเมอร์ที่มีปริมาณมากที่สุดคือ ร้อยละ โดยมวลเท่ากับ 1.65 หลังจากนั้นพอลิซัลโฟนกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่เตรียมได้ถูกนำมาตัดแปรด้วยสารละลายฟิอิจิ-ไดเอมีนเพื่อเติมหมู่เอมีนอิสระให้กับเมมเบรน โดยเตรียมสารละลายของพอลิซัลโฟนกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ผสมกับ พอลิเอเทอร์ ไดเอมีน (ฟิอิจิ-ไดเอมีน) โดยมีเมทิลไพโรลิโดนเป็นตัวทำละลาย สารละลายที่เตรียมได้มีความเข้มข้นร้อยละโดยมวลเท่ากับ 14 หลังจากนั้นนำสารละลายผสมมาขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรนโดยใช้เทคนิคการแยกเฟส ได้เมมเบรนชนิด pPSf จากการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดพบว่าผิวชั้นบนของเมมเบรน pPSf บางลงส่งผลให้ค่า ฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนเพิ่มขึ้น แต่การกักกันโปรตีนลดลง และค่าความสามารถในการทำมาสะอาดได้ของเมมเบรนมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนจากพอลิซัลโฟนที่ไม่ผ่านการตัดแปร ขั้นตอนสุดท้ายนำเมมเบรน pPSf มาทำปฏิกิริยากับสารละลายกลูตาโรลดีไฮด์ โดยกลูตาโรลดีไฮด์เป็นตัวเชื่อมหมู่เอมีนอิสระของเมมเบรนกับฟิอิจิ-ไดเอมีนที่ได้เติมเพิ่มลงไป ในขั้นตอนนี้ได้ศึกษาผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเมมเบรนที่ผ่านการตัดแปรด้วยฟิอิจิ-ไดเอมีน และสารละลายกลูตาโรลดีไฮด์ เวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเมมเบรนผ่านการตัดแปรด้วยฟิอิจิ-ไดเอมีน และกลูตาโรลดีไฮด์กับฟิอิจิ-ไดเอมีน ความเข้มข้นของสารละลายกลูตาโรลดีไฮด์ และความเข้มข้นของสารละลายฟิอิจิ-ไดเอมีน ที่มีผลต่อปริมาณการกราฟต์ของฟิอิจิ-ไดเอมีน ผลการวิจัยพบว่าเมื่อเมมเบรนได้ผ่านการตัดแปรในขั้นตอนสุดท้ายแล้ว ทำให้ปริมาณการกราฟต์ที่ผิวเพิ่มขึ้น และค่ามุมสัมผัสลดลง แสดงให้เห็นว่าเมมเบรน ชอบน้ำมากขึ้น และพบว่าค่าความสามารถในการนำเมมเบรนกลับมาใช้ใหม่เพิ่มมากขึ้นจาก 72.7% (สำหรับเมมเบรนพอลิซัลโฟนที่ไม่ผ่านการตัดแปร) เป็นร้อยละ 92.1% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมมเบรนที่ผ่านการตัดแปรจากงานวิจัยนี้มีความสามารถในการต้านทานความสกปรก ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการแยกด้วยเมมเบรนระดับอัลตราฟิวเตรชัน

คำหลัก: พอลิซัลโฟนต่อต้านความสกปรกของเมมเบรน พอลิเอเทอร์ ไดเอมีน ความชอบน้ำ

สารบัญ

บทที่	หน้า
บทที่ 1: หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)	1
บทที่ 2: วัตถุประสงค์การวิจัย	6
บทที่ 3: ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
บทที่ 4: วิธีการดำเนินการวิจัย	13
4.1 สารเคมี	13
4.2 การดัดแปร PSf และการเตรียมเมมเบรน	14
4.2.1 การดัดแปรพอลิซัลโฟนากราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์	14
4.2.2 การเพิ่มความชอบน้ำให้กับเมมเบรนโดยการดัดแปรด้วย PEG-diamine	14
4.3 การตรวจสอบคุณลักษณะของเมมเบรน	15
4.3.1 การวัดการไหลผ่านของน้ำ	15
4.3.2 การทดสอบการปรับปรุงการฟาวลิงของเมมเบรน	16
4.3.3 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี	16
4.3.4 การศึกษาสัณฐานวิทยา	16
4.3.5 การศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรน	16
4.3.6 การศึกษาสมบัติเชิงความร้อน (DSC)	17
4.3.7 การหาปริมาณการกราฟของ PEG	17
บทที่ 5: ผลการวิจัย และวิจารณ์ผลการวิจัย	18
5.1 การดัดแปร PSf ด้วย MAH	18
5.1.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณการกราฟ	20
5.1.2 การศึกษาความเข้มข้นของ MAH ที่มีผลต่อปริมาณการกราฟ	21
5.1.3 การศึกษาความเข้มข้นของ dicumyl peroxide ที่มีผลต่อปริมาณการกราฟ	22
5.1.4 การศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีผลต่อปริมาณการกราฟ	23

บทที่	หน้า
บทที่ 5: ผลการวิจัย และวิจารณ์ผลการวิจัย	24
5.1.5 การวิเคราะห์เชิงความร้อน	24
5.2 การกราฟ PSf-g-MAH ด้วย PEG-amine	24
5.3 การเพิ่มปริมาณสายโซ่ PEG บนเมมเบรน pPSf	27
5.3.1 การศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่างเมมเบรน pPSf และสารละลาย GA ใน ขั้นตอน S1 สัณฐานวิทยาของเมมเบรน (Membrane morphology)	29
5.3.2 การศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาของสารละลาย PEG-diamine ในขั้นตอน S2	30
5.3.3 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลาย GA ที่ใช้ในการดัดแปรผิวของเมมเบรนใน ขั้นตอน S1	31
5.3.4 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลาย PEG-diamine ที่ใช้ในการดัดแปรผิวของ เมมเบรนในขั้นตอน S2	31
5.3.5 การศึกษาสัณฐานวิทยา และสมบัติการไหลของเมมเบรน	32
เอกสารอ้างอิง	36
บทที่ 6: สรุปผลการทดลอง	38
Output ที่ได้จากโครงการ	40

1. หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรนมีจุดเด่นที่สำคัญในแง่ของการใช้พลังงานต่ำและสามารถใช้ในการแยกผลิตภัณฑ์ที่สามารถสูญเสียสมบัติหรือสภาพได้เมื่อได้รับความร้อน (เนื่องจากกระบวนการแยกโดยใช้เมมเบรนส่วนมากทำในสภาวะปกติ) เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการแยกแบบอื่น เช่น การแยกเชิงกล การแยกโดยการเปลี่ยนเฟส อย่างไรก็ตามเทคนิคการแยกประเภทนี้ยังไม่เป็นที่แพร่หลายในประเทศไทย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความต้องการนำเข้าเมมเบรนจากต่างประเทศทั้งหมด ทำให้เมมเบรนมีราคาแพง กระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration) เป็นหนึ่งในเทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน เป็นกระบวนการแยกด้วยเมมเบรนที่ขนาดรู (pore diameter) ของเมมเบรนอยู่ในช่วง 10-1000 อังสตรอม เมมเบรนประเภทนี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้อย่างกว้างขวางได้แก่ การบำบัดน้ำเสียจากโรงเยื่อกระดาษ การแยกโมเลกุลของสีเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่¹ การแยกน้ำมันออกจากน้ำเสียของอิมัลชันน้ำมัน²⁻³ การเพิ่มความเข้มข้นของโปรตีนที่สูญเสียสมบัติเมื่อได้รับความร้อนในสารเติมแต่งอาหาร⁴ การแยกสารประกอบพอลิเมอร์⁵⁻⁶ เป็นต้น

คุณลักษณะของเมมเบรนอัลตราฟิลเตรชัน ได้แก่ มีฟลักซ์ที่ผ่านเมมเบรนสูง (High permeate flux) มีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อสารเคมี และความร้อนภายใต้สภาวะที่ทำการแยก ที่สำคัญมีแนวโน้มจับสิ่งสกปรกไว้ที่ผิวต่ำ (low fouling tendency) หรือลดการอุดตันของเมมเบรน เนื่องจากอนุภาคที่แขวนลอยในน้ำมักมีสมบัติไม่ชอบน้ำและชอบที่เข้าไปจับติดกับผิวของเมมเบรน ทำให้เกิดความสกปรกของผิวหรือการอุดตันของรูพรุนบนเมมเบรนหรือในเมมเบรน เรียกว่า "Fouling" ในเมมเบรนอัลตราฟิลเตรชันถือว่าเป็นปัญหาที่สำคัญในกระบวนการแยก เพราะว่า fouling ทำให้สมรรถนะของเมมเบรน เช่น ค่าฟลักซ์ที่ผ่านเมมเบรน และการคัดแยก (selectivity) ลดลง เนื่องจากอนุภาคของสารสะสมบนผิว สะสมที่ช่องเปิดของรู หรือ ภายในรูของเมมเบรน ทำให้รูมีขนาดเล็ก กีดขวางการไหล นอกจากนั้นการล้างทำความสะอาด เป็นการเสียเวลา และเสียค่าใช้จ่ายสูงขึ้นในการทำมาสะอาดเมมเบรน

โดยทั่วไปการเตรียมเมมเบรนอัลตราฟิลเตรชันส่วนใหญ่ใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน (Phase Inversion Technique) และพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นพอลิเมอร์ที่มีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic polymer) ได้แก่ พอลิซัลฟอน (polysulfone, PSf) พอลิอีเทอร์อิมิด (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

เนื่องจากงานวิจัยที่ผ่านมา ผู้วิจัยได้ดัดแปรเมมเบรนของ PEI ด้วยวิธีการดัดแปรทางเคมี (Chemical modification) พบว่าหลังการดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ได้เมมเบรนที่มีความชอบน้ำ และลดการเกิด fouling ได้มาก (มีค่า Flux recovery ratio = 86%)⁷ แต่เมมเบรน PEI มีสมบัติเชิงกลด้อยลง เนื่องจากการเปิดออกของวงแหวนอิมิดของสายโซ่หลัก (main chain) ของ PEI ในระหว่างการดัดแปรด้านเคมี ดังนั้นในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือก PSf เตรียมเป็นเมมเบรน เพราะ PSf มีความแข็งแรงเชิงกล มีความทนทานต่อความร้อนและเคมีได้เป็น

อย่างดี และสามารถนำมาขึ้นรูปเป็นเมมเบรนได้ง่ายแล้ว นอกจากนั้น การดัดแปร PSf ให้มีสมบัติชอบน้ำโดยการดัดแปรทางเคมีจะไม่ทำให้สายโซ่หลักของ PSf เกิดการเปลี่ยนแปลง ทำให้ได้เมมเบรนที่ยังคงความแข็งแรงเชิงกล การดัดแปรทางเคมีเป็นการเติมหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัว (functional groups) เช่น หมู่คาร์บอกซิลิก หมู่แอนไฮไดรต์ หมู่เอมีน หมู่ซัลโฟเนต หมู่อัลดีไฮด์ เป็นต้น ให้กับโครงสร้างของ PSf งานวิจัยนี้ผู้เสนอโครงการจะนำพอลิซัลโฟนามากรีฟด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรต์ (maleic anhydride, MAH) จะได้ PSf-g-MAH หลังจากนั้นนำพอลิเมอร์ที่ได้มาขึ้นรูปเป็นเมมเบรนโดยใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน เพื่อให้เมมเบรนมีรูพรุนแบบไม่สมมาตร (asymmetric membrane) ที่ใช้ระดับอัลตราฟิวเตรชัน และเนื่องจากว่าหมู่แอนไฮไดรต์ที่ปรากฏบนเมมเบรนสามารถทำปฏิกิริยากับหมู่เอมีนได้ Poly (propylene oxide)/poly (ethylene oxide) diamine หรือ Jeffamine® ED2003 ซึ่งเป็นเกรดเชิงการค้า (PEG-diamine) ถูกเลือกเป็นสารที่ใช้ในการดัดแปรผิวของเมมเบรน PSf-g-MAH เนื่องจากว่า PEG-amine ประกอบด้วยหมู่เอมีนที่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับหมู่แอนไฮไดรต์โดยตรง นอกจากนั้นแล้ว PEG-diamine ยังประกอบด้วย Poly(ethylene glycol) ส่วนใหญ่ที่มีความชอบน้ำสูง (hydrophilicity) และมีราคาไม่แพง ดังนั้นถ้าปฏิกิริยาระหว่าง MAH ของ PSf-g-MAH และ PEG-amine สามารถเกิดขึ้น PEG จะสามารถเชื่อมต่อกับเมมเบรน ของ PSf ด้วยพันธะโคเวเลนต์ ทำให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีความชอบน้ำที่สามารถป้องกันการ fouling ของเมมเบรน มีฟลักซ์ที่ผ่านเมมเบรนสูง มีความแข็งแรงคงทน 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.
7. W. Chinpa, D. Quémener, E. Bèche, R. Jiratananon, A. Deratani. J. Membr. Sci., In Press, Accepted manuscript. Available online 1 September 2010.

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 เตรียมเมมเบรนที่ชอบน้ำจากพอลิซัลโฟน และ ศึกษาลักษณะสมบัติและประสิทธิภาพของเมมเบรนที่เตรียมได้
- 2.2 เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเมมเบรนให้สามารถป้องกันการอุดตัน มีค่าฟลักซ์ผ่านเมมเบรน (Permeate flux) สูง และมีความแข็งแรงคงทนต่อสภาวะการแยก
- 2.3 เพื่อเป็นแนวทางในการเตรียมเมมเบรนที่สามารถนำไปใช้งานได้ในกระบวนการอัลตราฟิเตรชัน เพื่อลดการนำเข้าเมมเบรนจากต่างประเทศ
- 2.4 เพื่อให้มีผลงานวิจัยที่สามารถตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ
- 2.5 สร้างความร่วมมือกับนักวิจัยอื่นๆ ในระดับนานาชาติ

3. ระเบียบวิธีวิจัย

โครงการวิจัยนี้แบ่งเป็นขั้นตอนหลัก ๆ ได้ 3 ขั้นตอน ดังนี้

3.1 การเตรียมเมมเบรน PSf-g-MAH

เตรียมพอลิเมอร์ PSf-g-MAH โดยการนำ PSf มาทำปฏิกิริยากับ MAH โดยใช้ dicumylperoxide (DCP) เป็นตัวริเริ่ม ในการเตรียมจะศึกษาผลของปริมาณ MAH:DCP ที่มีต่อ

3.1.1 ปริมาณของหมู่แอนไฮไดรด์ที่ปรากฏบน PSf โดยจะใช้วิธี Potentiometric titration

3.1.2 โครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปโดยใช้เทคนิค

- Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

- Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

- X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

3.1.3 น้ำหนักโมเลกุลที่เปลี่ยนแปลงโดยใช้เทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC)

3.1.4 สมบัติเชิงความร้อนโดยใช้เทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC)

3.1.5 ความชอบน้ำของเมมเบรนโดยการวัดมุมสัมผัส

3.2 เตรียมเมมเบรนจาก PSf-g-MAH โดยใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน และศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลาย PSf-g-MAH ที่มีต่อ

3.2.1 สันฐานวิทยาโดยใช้เทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

3.2.2 ประสิทธิภาพของเมมเบรนที่เตรียมได้โดยการวัดค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมม -เบรน (Pure water flux) ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก

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

เมื่อ J_w = ฟลักซ์ของน้ำ (Pure water flux) Q = ปริมาณเพอร์มิเอตที่ผ่านเมมเบรน

Δt = เวลาที่เก็บเพอร์มิเอต A = พื้นที่ผิวของเมมเบรนที่ตั้งฉากกับทิศทางการไหล

และหา Molecular weight cutoff (MWCO) ซึ่งเป็นค่าน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ทดสอบ (ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้โปรตีน BSA) ที่ถูกเมมเบรนกักกันไม่ให้ผ่านได้ 90-95% โดยค่าการกักกัน (solute rejection, %R) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2) ดังนี้

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (2)$$

เมื่อ $R(\%)$ = ค่าการกักกันโปรตีน BSA

C_p = ความเข้มข้นของสารละลาย BSA ในเพอร์มิเอต (permeate solution)

C_f = ความเข้มข้นของสารละลาย BSA ในสารละลายป้อน (feed solution)

การวิเคราะห์หา และ สามารถทำได้โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปี UV-Vis spectroscopy โดยวัดที่ความยาวคลื่นที่ 280 nm

3.3 กราฟเมมเบรน PSf-g-MAH ด้วย PEG-amine

นำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 8.2 มากราฟต่อด้วย PEG-amine ที่สภาวะต่างๆ (ความเข้มข้นของ PEG-amine, เวลาในการกราฟ) และศึกษา

3.3.1 สมบัติทางเคมีโดยใช้ FTIR-ATR, NMR, XPS

3.3.2 ปริมาณการกราฟโดยใช้สมการที่ 3

$$GY \text{ (grafting yield), \%} = (W_g - W_0) / W_0 \times 10 \quad (3)$$

เมื่อ W_g และ W_0 คือ น้ำหนักของเมมเบรนก่อน และหลังกราฟตามลำดับ

- 3.3.3 มุมสัมผัส และการดูดซับน้ำของเมมเบรน (water absorbance ratio, %)
- 3.3.4 สัณฐานวิทยา (SEM, Atomic Force Microscopy, AFM)
- 3.3.5 ทดสอบประสิทธิภาพของเมมเบรนที่โดยการทดสอบ Pure water flux และ MWCO เช่นเดียวกับข้อที่ 8.2.2
- 3.3.6 การทดสอบการ Fouling โดยนำเมมเบรนมาวัดค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนจนกระทั่งได้ค่าฟลักซ์คงที่ (J_{wo}) ในขั้นตอนนี้ทำการทดสอบเหมือนหัวข้อ 8.8.2 แล้วนำเมมเบรนมาวัดการไหลผ่านด้วยสารละลายโปรตีน BSA ในสารละลายบัฟเฟอร์ หรือ phosphate buffer saline (PBS solution) ซึ่งมี pH=7.4 (J_p) หลังจากนั้นนำเมมเบรนมาล้างด้วยน้ำกลั่นโดยใช้เครื่องเขย่า (shaking) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำเมมเบรนที่ล้างแล้วมาวัดการไหลผ่านของน้ำกลั่นอีกครั้งจนได้ค่าฟลักซ์ (J_{wr}) ตลอดการทดสอบได้ดำเนินการภายใต้อุณหภูมิห้องที่ความดันเท่ากับ 1 bar

4. แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการในแต่ละช่วง 6 เดือน

แผนงาน ปีที่ 1	ปี 1/เดือนที่						ปี 1/เดือนที่					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. ค้นคว้าข้อมูลเพิ่มเติม												
2. จัดเตรียมอุปกรณ์และสารเคมี												
3. เตรียม PSf-g-MAH												
4. วิเคราะห์ผลทางด้านเคมี												
3. กราฟ PEG บน PSF-g-MAH ได้ PSf-g-PEG (pPSf)												
4. วิเคราะห์สมบัติทางเคมี/กายภาพ												
5. รวบรวมข้อมูลเพื่อเตรียมนเสนอในที่ประชุมเชิงวิชาการ												
6. รวบรวมข้อมูลทั้งหมด เขียน/ส่งรายงานความก้าวหน้า และปรับปรุงบทความจากข้อ (5) เพื่อส่งตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ												
แผนงาน ปีที่ 2	ปี 2/เดือนที่						ปี 2/เดือนที่					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. กราฟ PEG บนเมมเบรน pPSf												
2. วิเคราะห์สมบัติทางเคมี												
3. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ												
4. วิเคราะห์สมบัติทางเชิงกล												
5. ทดสอบประสิทธิภาพของเมมเบรนเชิงประกอบ												
6. รวบรวมข้อมูลและเตรียมเอกสารเพื่อตีพิมพ์ผลงาน												
7. รวบรวมข้อมูลทั้งหมด เขียนและจัดส่งรายงานฉบับสมบูรณ์												

5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ชื่อเรื่องที่จะตีพิมพ์ : Preparation and Characterization of anti-fouling ultrafiltration membrane of Polysulfone-graft-Poly(ethylene glycol)

ชื่อวารสารที่จะตีพิมพ์ : Journal of Membrane Science impact factor: 3.20

6. งบประมาณโครงการ (ตามระยะเวลาโครงการที่ได้เสนอรับทุน โดยงบประมาณไม่เกิน 240,000บาท/ปี)

รายการ	ปีที่ 1 (บาท)	ปีที่ 2 (บาท)	รวม (บาท)
1. หมวดค่าตอบแทน - ค่าตอบแทนหัวหน้าโครงการ	120,000	120,000	240,000
2. หมวดค่าวัสดุ - เม็ด PSf, NMP, BSA, PEG (น้ำหนักโมเลกุลต่างๆ), reagent สำหรับทดสอบโปรตีน BSA และสารเคมีอื่นๆ	50,000	40,000	90,000
- เครื่องแก้ว และวัสดุอุปกรณ์สำหรับเตรียมเมมเบรน/ปฏิกิริยา	20,000	10,000	30,000
- วัสดุสำนักงาน วัสดุคอมพิวเตอร์ วัสดุหนังสือ ตำรา และวารสาร	2,000	10,000	12,000
3. หมวดค่าใช้สอย - ค่าเอกสารทางวิชาการ (Journals)	5,000	5,000	10,000
- ค่าเตรียม Presentation และ Manuscripts สำหรับการประชุมวิชาการ/สำหรับการตีพิมพ์	2,000	3,000	5,000
- ค่าลงทะเบียนการประชุมวิชาการ	10,000	10,000	20,000
- ค่าลงทะเบียนการประชุมนานาชาติ	2,000	3,000	5,000
- ค่าเตรียมรายงานความก้าวหน้า/รายงานฉบับสมบูรณ์	29,000	39,000	68,000
- ค่าจ้างวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยเครื่องมือ FTIR, SEM, DSC, XPS, NMR, UV			
รวมงบประมาณโครงการ	249,000	240,000	480,000

2. วัตถุประสงค์

วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 2.1 เตรียมเมมเบรนที่ชอบน้ำจากพอลิซัลโฟน และ ศึกษาลักษณะสมบัติและประสิทธิภาพของเมมเบรนที่เตรียมได้
- 2.2 เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเมมเบรนให้สามารถป้องกันการอุดตัน มีค่าฟลักซ์ผ่านเมมเบรน (Permeate flux) สูง
- 2.3 เพื่อเป็นแนวทางในการเตรียมเมมเบรนที่สามารถนำไปใช้งานได้ในระบบการอัลตราฟิльтраชัน เพื่อลดการนำเข้าเมมเบรนจากต่างประเทศ
- 2.4 เพื่อให้มีผลงานวิจัยที่สามารถตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ
- 2.5 สร้างความร่วมมือกับนักวิจัยอื่นๆ ในระดับนานาชาติ

3. ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (literature review) และเอกสารอ้างอิง

3.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรนมีจุดเด่นที่สำคัญในแง่ของการใช้พลังงานต่ำและสามารถใช้ในการแยกผลิตภัณฑ์ที่สามารถสูญเสียสมบัติหรือสภาพได้เมื่อได้รับความร้อน (เนื่องจากกระบวนการแยกโดยใช้เมมเบรนส่วนมากทำในสภาวะปกติ) เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการแยกแบบอื่น เช่น การแยกเชิงกล การแยกโดยการเปลี่ยนเฟส อย่างไรก็ตาม เทคนิคการแยกประเภทนี้ยังไม่เป็นที่แพร่หลายในประเทศไทย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากว่าต้องมีการนำเข้าเมมเบรนจากต่างประเทศทั้งหมด ทำให้เมมเบรนมีราคาแพง

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

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

คุณลักษณะของเมมเบรนอัลตราฟิลเตรชัน ได้แก่ มีฟลักซ์ที่ผ่านเมมเบรนสูง (High permeate flux) มีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อสารเคมี และความร้อนภายใต้สภาวะที่ทำการแยก ที่สำคัญมีแนวโน้มจับสิ่งสกปรกไว้ที่ผิวต่ำ (low fouling tendency) หรือลดการอุดตันของเมมเบรน เนื่องจากอนุภาคที่แขวนลอยในน้ำมักมีสมบัติไม่ชอบน้ำและชอบที่เข้าไปจับติดกับผิวของเมมเบรน ทำให้เกิดความสกปรกของผิวหรือการอุดตันของรูพรุนบนเมมเบรนหรือในเมมเบรน เรียกว่า “Fouling” ในเมมเบรนอัลตราฟิลเตรชันถือว่าเป็นปัญหาที่สำคัญในกระบวนการแยก เพราะว่า fouling ทำให้สมรรถนะของเมมเบรน เช่น ค่าฟลักซ์ที่ผ่านเมมเบรน และการคัดแยก (selectivity) ลดลง เนื่องจากอนุภาคของสารสะสมบนผิว สะสมที่ช่องเปิดของรู หรือ ภายในรูของเมมเบรน ทำให้รูมีขนาดเล็ก กีดขวางการไหล นอกจากนั้นการล้างทำความสะอาด เป็นการเสียเวลา และเสียค่าใช้จ่ายสูงขึ้นในการทำความสะดวกเมมเบรน

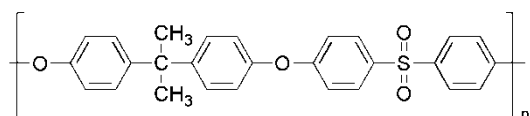
โดยทั่วไปการเตรียมเมมเบรนอัลตราฟิลเตรชันส่วนใหญ่ใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน (Phase Inversion Technique) และพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นพอลิเมอร์ที่มีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic polymer) ได้แก่ พอลิซัลโฟน (polysulfone, PSf) พอลิอีเทอร์อิมิด (poly(ether imide), PEI) พอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP) เนื่องจากพอลิเมอร์เหล่านี้มีความแข็งแรง 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

เนื่องจากงานวิจัยที่ผ่านมา ผู้วิจัยได้ดัดแปรเมมเบรนของ PEI ด้วยวิธีการดัดแปรทางเคมี (Chemical modification) พบว่าหลังการดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-amine ได้เมมเบรนที่มีความชอบน้ำ และลดการเกิด fouling ได้มาก (มีค่า Flux recovery ratio = 86%) [7] แต่ในระหว่างการดัดแปร โครงสร้างของสายโซ่หลัก (main chain) ของ PEI ได้เปลี่ยนแปลงไป นั่นคือวงแหวนอีไมด์ในสายโซ่หลักได้เปิดออก และเมื่อเวลาการดัดแปรนานขึ้น PEI ได้เกิดการเสื่อมสภาพ ส่งผลต่อขนาดของรูพรุน และความแข็งแรงเชิงกลของเมมเบรน PEI ที่เตรียมได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือก PSf เตรียมเป็นเมมเบรน เพราะ PSf มีความแข็งแรงเชิงกล มีความทนทานต่อความร้อนและเคมีได้เป็นอย่างดี และสามารถนำมาขึ้นรูปเป็นเมมเบรนได้ง่าย นอกจากนั้น การดัดแปร PSf ให้มีสมบัติชอบน้ำโดยการดัดแปรทางเคมีจะไม่ทำให้สายโซ่หลักของ PSf เกิดการเปลี่ยนแปลง ทำให้ได้เมมเบรนที่ยังคงความแข็งแรงเชิงกล การดัดแปรทางเคมีเป็นการเติมหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัว (functional groups) เช่น หมู่คาร์บอกซิลิก หมู่-แอนไฮไดรด์ หมู่เอมีน หมู่ซัลโฟเนต หมู่อัลดีไฮด์ เป็นต้น ให้กับโครงสร้างของ PSf งานวิจัยนี้ผู้เสนอโครงการจะนำพอลิซัลโฟนากราฟด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride, MAH) จะได้ PSf-g-MAH หลังจากนั้นนำพอลิเมอร์ที่ได้มาขึ้นรูปเป็นเมมเบรนโดยใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน เพื่อให้เมมเบรนมีรูพรุนแบบไม่สมมาตร (asymmetric membrane) ที่ใช้ระดับอัลตราฟิวเตรชัน และเนื่องจากว่าหมู่แอนไฮไดรด์ที่ปรากฏบนเมมเบรนสามารถทำปฏิกิริยากับหมู่เอมีนได้ Poly(propylene oxide)/poly(ethylene oxide) diamine หรือ Jeffamine® ED2003 ซึ่งเป็นเกรดเชิงการค้า (PEG-diamine) ถูกเลือกเป็นสารที่ใช้ในการดัดแปรผิวของเมมเบรน PSf-g-MAH เนื่องจากว่า PEG-diamine ประกอบด้วยหมู่เอมีนที่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับหมู่แอนไฮไดรด์โดยตรง นอกจากนั้นแล้ว PEG-diamine ยังประกอบด้วย Poly(ethylene glycol) เป็นส่วนใหญ่ที่มีความชอบน้ำสูง (hydrophilicity) และมีราคาไม่แพง ดังนั้นถ้าปฏิกิริยาระหว่าง MAH ของ PSf-g-MAH และ PEG-diamine สามารถเกิดขึ้น PEG จะสามารถเชื่อมต่อกับเมมเบรนของ PSf ด้วยพันธะโควาเลนต์ ทำให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีความชอบน้ำที่สามารถป้องกันการ fouling ของเมมเบรน มีฟลักซ์ที่ผ่านเมมเบรนสูง มีความแข็งแรงคงทน และสามารถนำไปใช้ในกระบวนการอัลตราฟิวเตรชัน

3.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (literature review) และเอกสารอ้างอิง

พอลิซัลโฟนา (Polysulfone, PSf) จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีสมรรถนะสูง (High Performance Thermoplastic) เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาศึกษาอย่างแพร่หลายในการประยุกต์ใช้ทำเป็นเมมเบรน เนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดนี้มีความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical Strength) ความทนทานต่อความร้อน (Thermal Stability) และสารเคมี (Chemical Resistance) อย่างดีเยี่ยม [8] และยังสามารถนำมาขึ้นรูปเป็นเมมเบรนได้ง่ายโดยใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชันแบบ Immersion Precipitation หรือ Non-solvent Induced Phase Separation (NIPS) [9-14]



รูปที่ 3.1 โครงสร้างทางเคมีของ PSf

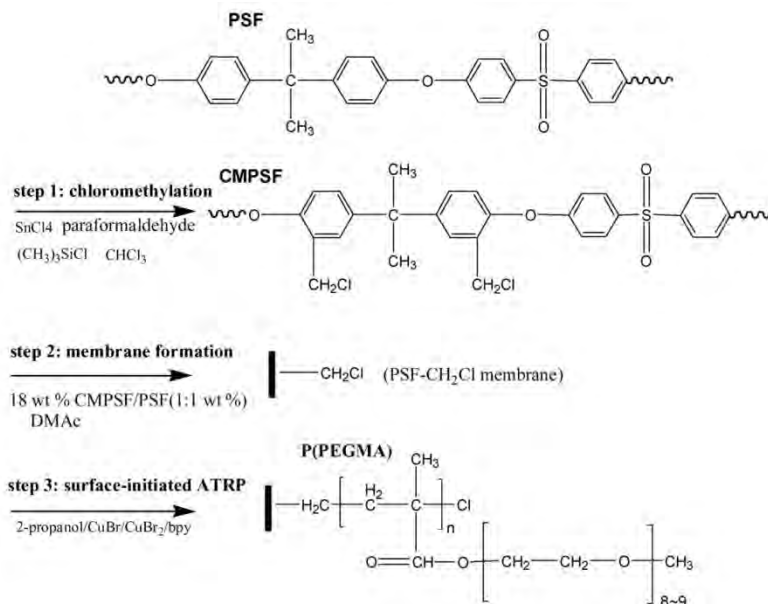
เทคนิคเฟสอินเวอร์ชันเป็นกระบวนการที่ทำให้ระบบที่อยู่ในสภาพเฟสเดียวหรือสารละลายพอลิเมอร์เกิดการแยกเป็นสองเฟส (เนื่องจากความไม่สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์) คือเฟสที่มีปริมาณพอลิเมอร์มาก (polymer-rich phase) และเฟสที่มีปริมาณพอลิเมอร์น้อย (polymer-poor phase) จากนั้นเฟสที่มีปริมาณพอลิเมอร์มากจะเกิดการแข็งตัวกลายเป็นส่วนเนื้อของเมมเบรน และเฟสที่มีปริมาณพอลิเมอร์น้อยจะกลายเป็นช่องว่าง (pore) กระจายอยู่ในส่วน

ที่เป็นเนื้อของเมมเบรน การเตรียมเมมเบรนโดยใช้เทคนิคนี้ทำได้โดยนำสารละลายพอลิเมอร์ในรูปแผ่นจุ่มลงในอ่างของสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย (non-solvent bath or coagulation bath) โดยปกตินิยมใช้น้ำ การดูดซึมน้ำและการสูญเสียตัวทำละลาย (mass exchange) อย่างรวดเร็วทำให้เกิดการแยกเฟส หรือการแข็งตัว (precipitate) จากด้านบนไปยังด้านล่างของเมมเบรน ทำให้เมมเบรนมีรูพรุนขนาดใหญ่ (macrovoid) ที่มีลักษณะคล้ายนิ้วมือ เรียกว่า โครงสร้างแบบนิ้ว (Finger-like structure) ซึ่งเมมเบรนประเภทนี้ประกอบด้วยผิวชั้นบน (upper layer) และ macrovoid ทำให้ได้โครงสร้างเป็นแบบไม่สมมาตร [15]

PSf มีสมบัติที่ดีและเหมาะสมในการทำเป็นเมมเบรนเพื่อใช้ในกระบวนการแยก แต่ PSf มีสมบัติที่ไม่ชอบน้ำ ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้เมมเบรนชนิดนี้เกิดความสกปรกได้ง่ายหลังจากกระบวนการแยก การดัดแปร PSf ให้มีความชอบน้ำจึงเป็นสิ่งจำเป็น และสามารถทำได้ดังนี้

การนำพอลิซิลโฟนผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความชอบน้ำซึ่งเป็นวิธีการที่แพร่หลาย เช่น การนำ PSf ผสมกับพอลิเมอร์ไวนิลไพร์โรลิโดน (Polyvinylpyrrolidone, PVP) หรือพอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำ และละลายน้ำได้ดี แต่พบว่า PVP และ PEG บางส่วนสามารถหลุดออกมาจากเนื้อเมมเบรน (PSf matrix) เนื่องจากน้ำซึมเข้าไปและละลายในระหว่างการทำให้เมมเบรนแข็งตัวโดยการจุ่มลงในน้ำกลั่น (Nonsolvent Induced Phase Separation) ดังนั้น PVP และ PEG เหลืออยู่ในเมมเบรนในปริมาณที่น้อยลง [16-18] การป้องกันไม่ใหพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำหลุดออกมาจากเนื้อเมมเบรนในระหว่างการเตรียมเมมเบรนสามารถทำได้โดยการสังเคราะห์ Amphiphilic copolymer ที่เป็นพอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำ แต่ไม่ละลายน้ำ [19-24] แต่โคพอลิเมอร์ดังกล่าวต้องสังเคราะห์โดยใช้ขั้นตอนที่ซับซ้อนและสารเคมีหลายชนิด

การทำให้ PSf มีหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัวที่มีความชอบน้ำ หรือตัวที่ว่องไวที่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้นั้นสามารถทำได้โดยใช้เทคนิคพลาสมา หรือแสงอัลตราไวโอเลต เหนี่ยวนำให้เกิดอิเล็กตรอนโดดเดี่ยว (radical) บนผิวของเมมเบรน¹⁸ หรือการทำให้ผิวของเมมเบรนมีหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาโดยใช้สารเคมี (chemical modification) การใช้สารเคมีถือว่าเป็นเทคนิคที่ง่าย ไม่ยุ่งยาก และค่าใช้จ่ายไม่สูง (low cost operation) เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคแรก [26] เทคนิคนี้สามารถเติมหมู่ที่ว่องไว (active group) ให้กับพอลิเมอร์ที่ทำเป็นเมมเบรน หรือปรับปรุงหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัวของพอลิเมอร์หลัก เช่น การใส่หมู่กรดซัลโฟนิก ($-SO_3H$) เข้าไปยังวงแหวนเบนซีน (aromatic ring) เรียกว่าปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน [27] สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานี้เช่น กรดซัลฟูริก คลอโรซัลโฟนิกเอซิด เป็นต้น PSf ที่ถูกดัดแปรด้วยปฏิกิริยานี้ (sulfonated PSf, SPSf) ถูกมาทำเป็นเมมเบรนในระดับอัลตราฟิวเตรชันเนื่องจากทำให้เมมเบรนมีความชอบน้ำมากขึ้น ทำให้โปรตีนดูดซับที่ผิวน้อยลง [28] แต่ผลของปฏิกิริยาอาจทำให้สัณฐานวิทยาของเมมเบรนเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากเกิด pore plugging ซึ่งมีผลต่อค่าการไหลของน้ำผ่านเมมเบรน และการคัดแยก

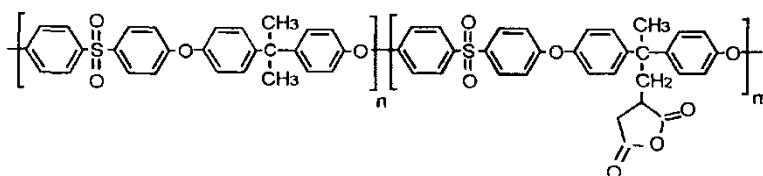


รูปที่ 3.2 การกราฟ PEGMA บนเมมเบรน CMPSf (PSf ที่ได้ทำปฏิกิริยาคลอโรเมทิลเลชันแล้ว)

คลอโรเมทิลเลชัน (Chloromethylation) เป็นปฏิกิริยาที่มีการเติมหมู่เมทิลคลอไรด์บนวงแหวนอะโรมาติก (CH_2Cl) [29] ซึ่งหมู่เหล่านี้สามารถทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา Atom transfer radical polymerization (ATRP) ของไวนิลมอนอเมอร์ เช่น พอลิเอทิลีนไกลคอล เมทิลอีเทอร์ เมทิลอะคริเลต (poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate, PEGMA) [30] อะคริลามิเด (acrylamide, AM) [31] Dong และคณะ [30] ได้กราฟพอลิอะคริลามิเด (PAM) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำบนเมมเบรน PSf ที่ผ่านปฏิกิริยาคลอโรเมทิลเลชันแล้ว ดังแสดงในรูปที่ 3.2

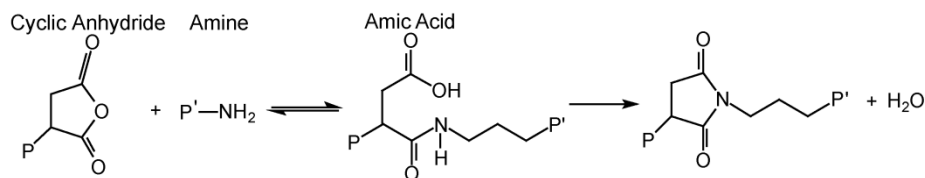
เมมเบรน PSf-g-P(PEGMA) ที่ได้ให้ค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนสูงขึ้น มีความชอบน้ำมากขึ้น และลดการเกิด fouling เนื่องจากการดูดซับของโปรตีนที่ผิวของเมมเบรนลดลง Qiu และคณะ [31] ได้เตรียมเมมเบรน PSf-g-PAM ด้วยวิธีเดียวกัน พบว่าเมมเบรนที่เตรียมได้มีสมบัติที่ชอบน้ำมากเนื่องจากให้ค่ามุมสัมผัสที่ผิวเมมเบรนลดลง และการกราฟด้วยวิธีนี้ไม่มีผลกระทบกับโครงสร้างรูพรุนของเมมเบรน แต่การดัดแปรเมมเบรน PSf ด้วยวิธีดังกล่าวจำเป็นต้องใช้สารเคมีหลายชนิด

นอกจาก Sulfonation และ Chloromethylation ที่สามารถทำให้ PSf มีหมู่ที่แสดงสมบัติเฉพาะตัวเกิดขึ้นบนโครงสร้างหลักแล้ว การเติมหมู่แอนไฮไดรด์บนโครงสร้าง PSf สามารถทำได้โดยการใช้ มาลิกแอนไฮไดรด์ (MAH) [32-35] โดยการกราฟ MAH บน PSf เพื่อให้ PSf ผสมแบบ reactive blend กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นได้ Ibuki และคณะ [33] เตรียม PSf-g-MAH (รูปที่ 3.3) โดยการกราฟมาลิกแอนไฮไดรด์ (MAH) บนโครงสร้างของ PSf โดยใช้ตัวริเริ่มไดควิวเปอร์ออกไซด์ หมู่แอนไฮไดรด์ที่เกิดขึ้นทำให้ PSf และพอลิเอไมด์ผสมเข้ากันได้ดีเนื่องจากเกิดการเชื่อมโยงด้วยพันธะโควาเลนต์ระหว่างหมู่แอนไฮไดรด์ของ PSf และหมู่เอไมด์ของพอลิเอไมด์



รูปที่ 3.3 โครงสร้างของ PSf-g-MAH

Orr และคณะ [36] ได้ศึกษาหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัวของพอลิเมอร์ที่ใช้ในการผสมแบบ reactive blend คณะผู้วิจัยแสดงให้เห็นว่าหมู่แอนไฮไดรด์สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่เอมีนได้อย่างรวดเร็ว ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ทำให้พอลิเมอร์ที่มีหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัวดังกล่าวเหมาะที่จะนำไปใช้ในการทำ reactive blend ในเชิงการค้า



รูปที่ 3.4 ปฏิกิริยาระหว่างหมู่แอนไฮไดรด์ และหมู่เอมีนของคู่พอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันแบบ reactive blend

เนื่องจากการดัดแปรพอลิซัลโฟนด้วย MAH เป็นปฏิกิริยาที่ไม่ซับซ้อน และมีงานวิจัยไม่มากที่ใช้ปฏิกิริยานี้ในการปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันของพอลิซัลโฟนเมมเบรน นอกจากนั้นเมื่อเปรียบเทียบถึงราคา และความเป็นไปได้ในการผลิตในเชิงการค้า (เปรียบเทียบกับสารเคมีที่ใช้ในการดัดแปร PSf โดยปฏิกิริยาอื่นดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น) โครงการวิจัยนี้จึงเลือกใช้ MAH มาดัดแปร PSf เพื่อให้ได้ PSF-g-MAH และนำมาขึ้นรูปเป็นเมมเบรนโดยใช้เทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน และนำเมมเบรนที่ได้มากราฟต่อกับ PEG-amine ซึ่งมีหมู่เอมีนที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่แอนไฮไดรด์บน PSf ทำให้ PEG เชื่อมต่อกับ PSf ด้วยพันธะโคเวเลนต์ นอกจากนั้น PEG-diamine ยังมีหมู่ PEG ซึ่งมีความชอบน้ำ และต่อต้านการดูดซับของโปรตีน ทำให้ได้เมมเบรน PSf ที่มีความชอบน้ำ ลดการเกิด fouling ในระหว่างกระบวนการกรอง และมีประสิทธิภาพในการใช้งานทางด้านอัลตราฟิวเตรชัน

เอกสารอ้างอิง

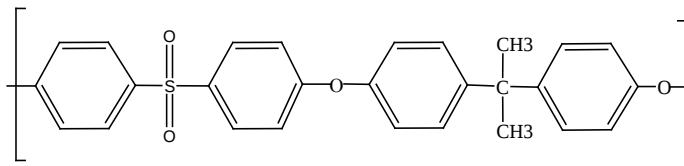
1. Richard W. Baker, *Membrane Technology and Applications*. 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd. 2004, 262-272.
2. I. Okazaki, H. Ohya, S. I. Semenova, M. Aihara, Y. Negishi, *J. Membr. Sci.*, 141 (1998) 277-282.
3. H-J Li, Y-M Cao, J-J Qin, X-M Jie, T-H Wang, J-H Liu, Q. Yan, *J. Membr. Sci.*, 279 (2006) 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.
7. W. Chinpa, D. Quémener, E. Bèche, R. Jiraratananon, A. Deratani. *J. Membr. Sci.*, In Press, Accepted manuscript. Available online 1 September 2010.
8. Y.L. Liu, G.C. Lin, C.S. Wu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 46(2008) 4756-4765.
9. Y.N. Yang, P. Wang, Q.Z. Zheng. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 44(2006) 879-887.
10. S. Chrtomir, K. Vladimir, M. Vojko, B. Milan. *J. Appl. Polym. Sci.* 96(2005) 1667-1680.
11. H. J. Li, Y.M. Cao, J. J. Qin, X. M. Jie, T.H. Wang, J. H. Liu, Q. Yuan. *J. Membr. Sci.* 279 (2006) 328-334.
12. G. Capar, S.S. Aygun, M.R. Gecit. *J. Membr. Sci.* 325(2008) 920-931.

13. H. Peng, A.Y. Tremblay. *J. Membr. Sci.* 324(2008) 59-66.
14. J. Wang, Y. Xu, L. Zhu, J. Li, B. Zhu. *Polymer* 49(2008) 3256-3264.
15. P. van de Witte., P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, J. Feijen. *J. Membr. Sci.* 117 (1996) 1-31.
16. R. M. Boom, I.M. Wienk, T. Boomgaard, C. A. Smolders. *J. Membr. Sci.* 73(1992)277-292.
17. J. Marchese, M. Ponce, N.A. Ochoa, P. Pradanos, L. Palacio, A. Hernandez. *J. Membr. Sci.* 211(2003)1-11.
18. L.Y. Lafreniere, F. Talbot, T. Matsuura, S. Sourirajan. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26(1987)2385-2389.
19. L. F. Hancock, M. F. Stephen, S. Z. Melissa. *Biomaterials.* 21(2000)725-753.
20. J. Y. Park M. H. Acar, A. Akthakul, W. Kuhlman, A. M. Mayes. *Biomaterials.* 27(2006)856-865.
21. S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski. *Macromolecules.* 30(1997)4241-4243.
22. K. Matyjaszewski, J. H. Xia. *Chem. Rev.* 101(2001)2921-1990.
23. M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto. *Chem. Rev.* 101(2001)3689-3746.
24. K. Dayananda, B. S. Pi, B. S. Kim, T. G. Park, D. S. Lee. *Polymer* 48(2007)758-762.
25. M.Kaba, N.Raklaoui, M.-F. Guimon, A.Mas, *J.Appl. Polym. Sci.* 97 (2005) 2088-2096.
26. W. Albrecht, B. Seifert, T. Weigel, M. Schossig, A. Holländer, T. Groth, R. Hilke. *Macromol. Chem. Phys.* 204(2003) 510-521.
27. B. P. Pinto, M. Luiz Claudio de Santa, M. E. Sena, *Material Letters, Article in press.*
28. D. Möckel, E. Staude, M. E. Guiver. *J. Membr. Sci.* 158(1999) 63-75.
29. L. Li, G. Yan, J. Wu. *J. Appl. Polym. Sci.* 111(2009) 1942-1953.
30. H. B. Dong, Y. Y. Xu, Z. Yi, J. L. Shi. *Applied Surface Science.* 255 (2009) 8860-8866.
31. J. Qiu, Y. Zhang, Y. Shen, Y. Zhang, H. Zhang, J. Liu. *Applied Surface Science.* 256(2010) 3274-3280.
32. M. Weber, W. Hechmann. *Polym Bulletin.* 40(1998)227-234.
33. J. Ibuki, P. Charoensirisomboon, T. Chilba, T. Ougizawa, T. Inoue, M. Weber, E. Koch. *Polymer.* 40(1999)647-653.
34. H. Koriyama, H. T. Oyama, T. Ougizawa, T. Inoue, M. Weber, E. Koch. *Polymer.* 40(1999) 6381-6393.
35. J. Zhang, J. He. *Polymer.* 43(2002) 1437-1446.
36. C. A. Orr, J. J. Cernohous, P. Guegan, A. Hirao, H. K. Jeon, C. W. Macosko. *Polymer.* 42(2001) 8171-8178.

4. วิธีการดำเนินการวิจัย

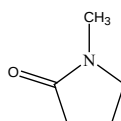
4.1 สารเคมี

- พอลิซัลโฟน (Polysulfone, PSf) Udel[®] P-3500



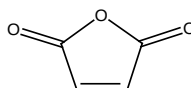
ได้รับความอนุเคราะห์ จากบริษัท Solvay Peroxythai Limited และ Solvay Advanced Polymers, L.L.C.

- เมทิลไพโรลิดอน (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), Fluka Co., Ltd

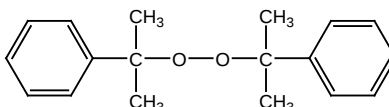


NMP ถูกเลือกใช้เป็นตัวทำละลายเนื่องจาก เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้วสูง ละลาย PEI ได้เป็นอย่างดี [3, 4] และสามารถเข้ากันได้ดีกับน้ำ [4, 5] ซึ่งถูกใช้เป็นสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย ทำให้การเตรียมเมมเบรนด้วยเทคนิคแยกเฟสเกิดขึ้นได้ง่าย

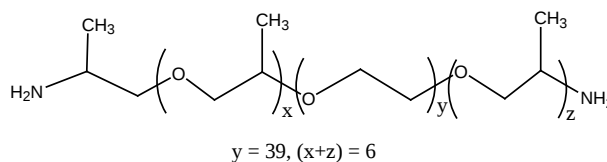
- มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride, MAH), Sigma-Aldrich, Co.,



- ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (dicumyl peroxide, DCP), Sigma-Aldrich, Co.,



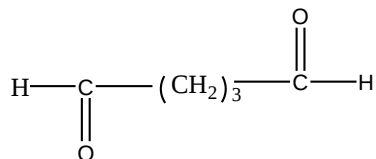
- พอลิอีเทอร์เอมีน (Polyetheramine, PEG-diamine) ที่มีชื่อทางการค้า JEFFAMINE® ED-2003 ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท Huntsman มีน้ำหนักโมเลกุล 2003 g/mol



$$y = 39, (x+z) = 6$$

PEG-diamine ประกอบด้วยหมู่เอมีนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา และ PEG-diamine ยังมีเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) เป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ ซึ่งเอทิลีนไกลคอลมีคุณสมบัติชอบน้ำมาก และต่อต้านการดูดซับของโปรตีน

- Bovine serum albumin (BSA), Fluka มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 67000 g/mol
- กลูตาราลดีไฮด์ (Glutaraldehyde, GA) ความเข้มข้น 50%, Fluka Co., Ltd



4.2 การดัดแปร PSf และการเตรียมเมมเบรน

ในขั้นตอนการดัดแปรเมมเบรนสามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอนหลัก ขั้นตอนแรกเป็นการเตรียม PSf ให้มีหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาด้วยการเติม MAH กราฟต์บนโครงสร้างของ PSf (PSf-g-MAH) และขั้นตอนที่ 2 ซึ่งประกอบขั้นตอนดังนี้ นำ PSf-g-MAH จากขั้นตอนแรกแล้ว มาดัดแปรด้วย PEG-diamine และขึ้นรูปเป็นเมมเบรน หลังจากนั้นนำเมมเบรนที่เตรียมได้มาเพิ่มความยาวของสายโซ่ PEG ที่ผิวของเมมเบรนโดยใช้ GA เป็นตัวเชื่อมโยง ซึ่งรายละเอียดมีดังนี้

4.2.1 การดัดแปรพอลิซัลโฟนากราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์

การดัดแปร PSf ด้วย MAH เป็นการปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันของ PSf เพื่อให้ได้พอลิซัลโฟนากราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PSf-g-MAH) ทำให้พอลิซัลโฟนามีหมู่แอนไฮไดรด์ที่มีความชอบน้ำ และว่องไวที่สามารถทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความชอบน้ำต่อไปได้ โดยสามารถทำได้ดังนี้

1. ทำให้ PSf จากรูปแบบเป็นเม็ด (pellet) เปลี่ยนให้อยู่ในชั้นย่อยๆ (flake form) โดยการตกตะกอนสารละลาย PSf ในเอทานอล
2. นำ PSf flake แช่ในสารละลายของ MAH และ DCP โดยมีเอทานอลเป็นตัวทำละลาย เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และปล่อยให้เอทานอลระเหยจนแห้งที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นนำ PSf flake ที่เคลือบด้วย MAH และ DCP ใส่ในหลอดทดลอง test tube ปิดด้วยจุกยางซิลิโคน แล้วนำมา flow ด้วย N₂ เป็นเวลา 10 วินาทีให้ความร้อน โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณการกราฟต์ดังนี้
 - 2.1 อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (130 150 และ 170 องศาเซลเซียส)
 - 2.2 ความเข้มข้นของ MAH (0 0.3 0.5 1.0 1.5 2.0 4.0 6.0 และ 8.0 %wt)
 - 2.3 ความเข้มข้นของ DCP (0 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 และ 8.0 %wt)
 - 2.4 เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (0.5 1 3 5 และ 7 ชั่วโมง)

4.2.2 การเพิ่มความชอบน้ำให้กับเมมเบรนโดยการดัดแปรด้วย PEG-diamine

4.2.2.1 การเตรียมเมมเบรน PSf-g-MAH ด้วย PEG-diamine

เตรียมสารละลายของ PSf-g-MAH ผสมด้วย PEG-diamine ในอัตราส่วนโดยมวลระหว่าง PSf-g-MAH:PEG-diamine 2.8:1 โดยมี NMP เป็นตัวทำละลาย โดยให้สารละลายที่ได้มีความเข้มข้น 14 wt% โดยของผสมกวนที่อุณหภูมิห้อง (28±1°C) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารละลายผสมมาขึ้นรูปเป็นแผ่นด้วยเทคนิคเฟสอินเวอร์ชันแบบเปียก โดยนำสารละลาย PSf ที่ยังไม่ผ่านการดัดแปร (uPSf) หรือผ่านการดัดแปร (pPSf) ที่มี

ความเข้มข้น 14 wt% โดยใช้ตัวทำละลาย NMP เทลงบนแผ่นกระจกในตู้ที่ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ $70 \pm 5\%$ RH และทำให้สารละลายเป็นแผ่นที่สม่ำเสมอโดยการแผ่ด้วย doctor blade แล้วจุ่มสารละลายที่ทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นแล้วลงในอ่างน้ำกลั่นทันที และแช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 15 นาที นำเมมเบรนที่เตรียมได้แช่ในอ่างน้ำร้อน ($70 \pm 5^\circ\text{C}$) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และแช่เมมเบรนในอ่างน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง ($32 \pm 2^\circ\text{C}$) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดตัวทำละลายออกให้หมด

4.2.2.2 การเพิ่มปริมาณสายโซ่ PEG บนเมมเบรน pPSf

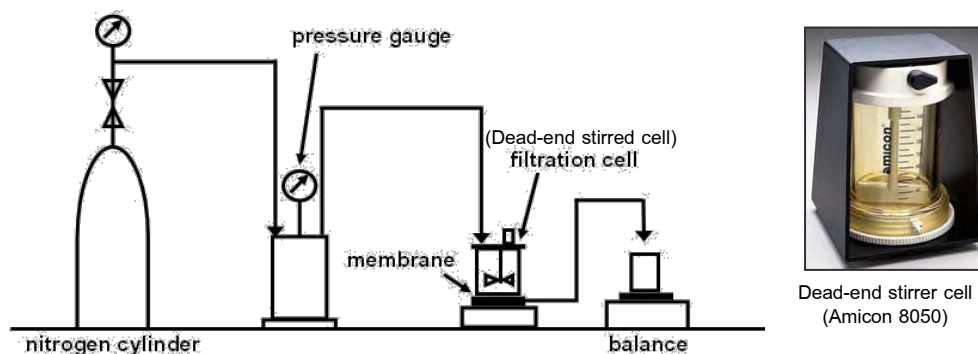
นำเมมเบรนที่เตรียมได้จากหัวข้อ 4.2.1 แชลงในสารละลาย GA ความเข้มข้น 2 v/v ที่อุณหภูมิ $28 \pm 1^\circ\text{C}$ ความเร็วในการกวนสารละลาย 150 rpm ทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยา (เรียกขั้นตอนนี้ว่า S1) หลังจากนั้นเติม PEG-diamine เพิ่มลงไปสารละลาย GA และทำให้สารละลายมีความเข้มข้นตามที่ต้องการจะศึกษา และทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยา (เรียกขั้นตอนนี้ว่า S1) โดยได้ทำการศึกษา

- เวลาที่เมมเบรน pPSf แชในสารละลาย GA ขั้นตอน S1 (0 5 10 และ 15 นาที)
- ความเข้มข้นของสารละลาย GA (0 0.5 1 และ 2 v/v)
- ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอน S2 (0 15 30 45 60 และ 90 นาที)
- ความเข้มข้นของสารละลาย PEG-diamine (2 4 และ 6 wt%)

หลังจากหยุดปฏิกิริยาแล้ว นำเมมเบรนที่ได้มาล้างด้วยน้ำกลั่น และนำไปล้างอีกครั้งโดยใช้เครื่องเขย่าเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปลี่ยนน้ำทุกชั่วโมง เพื่อกำจัด GA และ PEG-diamine แช่เมมเบรนไว้ในน้ำกลั่นก่อนนำไปใช้ทดสอบประสิทธิภาพในการกรอง สำหรับเมมเบรนที่นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นให้นำเมมเบรนมาทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4.3 การตรวจสอบคุณลักษณะของเมมเบรน

4.3.1 วัดสมบัติการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (ระบบที่ใช้แสดงในรูปที่ 4.1)



รูปที่ 4.1 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 (4.1)

$$J_w = \frac{Q}{A\Delta t} \quad \dots(4.1)$$

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

การวัดการกักกัน (solute rejection) เป็นค่าน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ทดสอบ (ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ BSA) ที่ถูกเมมเบรนกักกันไม่ให้ผ่านได้ 90-95% โดยค่าการกักกัน สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (4.2) ดังนี้

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad \dots(4.2)$$

เมื่อ $R(\%)$ = ค่าการกักกันโปรตีน BSA

C_p = ความเข้มข้นของสารละลาย BSA ในเพอร์มิเอต (permeate solution)

C_f = ความเข้มข้นของสารละลาย BSA ในสารละลายป้อน (feed solution)

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

4.3.2 การทดสอบการปรับปรุงการฟาวลิงของเมมเบรน (Anti-fouling measurement)

นำเมมเบรนมาวัดค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนจนกระทั่งได้ค่าฟลักซ์คงที่ (J_{w0}) ในขั้นตอนนี้ทำการทดสอบเหมือนหัวข้อ 4.2.3.1 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

4.3.3 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี

Fourier Transform Infrared Spectrometer, Attenuated Total Reflection mode (FTIR-ATR: Equinox 55, Bruker) โดยใช้ number scan = 32 และ resolution = 4 cm^{-1}

4.3.4 ศึกษาสัณฐานวิทยา (Membrane morphologies)

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

4.3.5 ศึกษาความชอบน้ำของเมมเบรน (Hydrophilicity property)

- การวัดมุมสัมผัส โดยใช้เครื่องวัดมุมสัมผัส Contact angle System OCA (Dataphysics)

เมมเบรนถูกนำมายัดบนแผ่นกระจก (glass slide) ด้วยกระดาษทาสองหน้า 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)

$$WA (\%) = (w_{wet} - w_{dry}) / w_{wet} \times 100\% \quad \dots(4.3)$$

4.3.6 Differential scanning calorimetry (DSC)

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิค DSC 7 ภายใต้สภาวะไนโตรเจน โดยเริ่มจากการให้ความร้อนแก่ระบบจาก 50 °C จนถึง 250 °C แล้วลดอุณหภูมิลงช้า (10 °C/min) จาก 250 °C จนถึง 50 °C เพื่อกำจัดประวัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอีกครั้งด้วยอัตรา 10 °C/min จาก 50 °C จนถึง 250 °C โดยตรวจวัดอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (Glass transition temperature, T_g)

4.3.7 การหาปริมาณการกราฟของ PEG (Grafting degree, GD (%))

การหาเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นหลังการทำปฏิกิริยาทำได้โดยการอบเมมเบรนที่มีขนาด $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ก่อนนำไปทำปฏิกิริยาในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิเคเตอร์ นำเมมเบรนมาชั่งด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง บันทึกน้ำหนัก หลังจากนั้นนำเมมเบรนไปทำปฏิกิริยา ล้างให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น นำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ปริมาณการกราฟ (Grafting degree, GD %) หาได้จากสมการที่ (4.4)

$$GD (\%) = \left(\frac{(W_b - W_a)}{W_a} \right) \times 100 \quad \dots(4.4)$$

เมื่อ W_a คือ น้ำหนักของเมมเบรนก่อนทำปฏิกิริยา

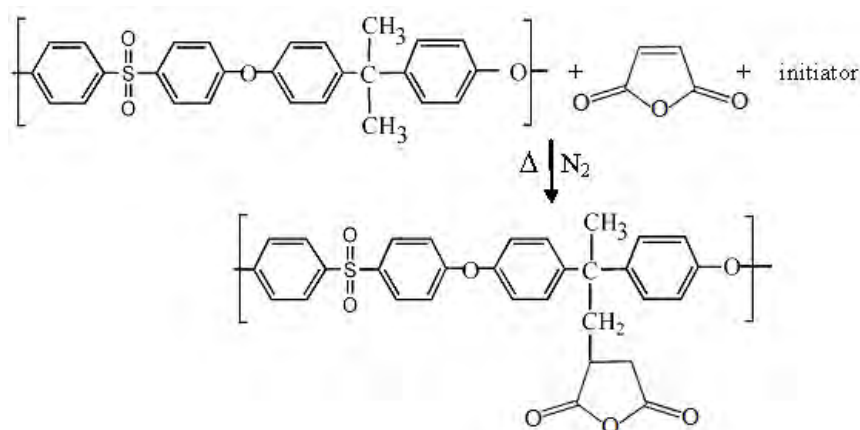
W_b คือ น้ำหนักของเมมเบรนหลังทำปฏิกิริยา

5. ผลการวิจัย และวิจารณ์ผลการวิจัย

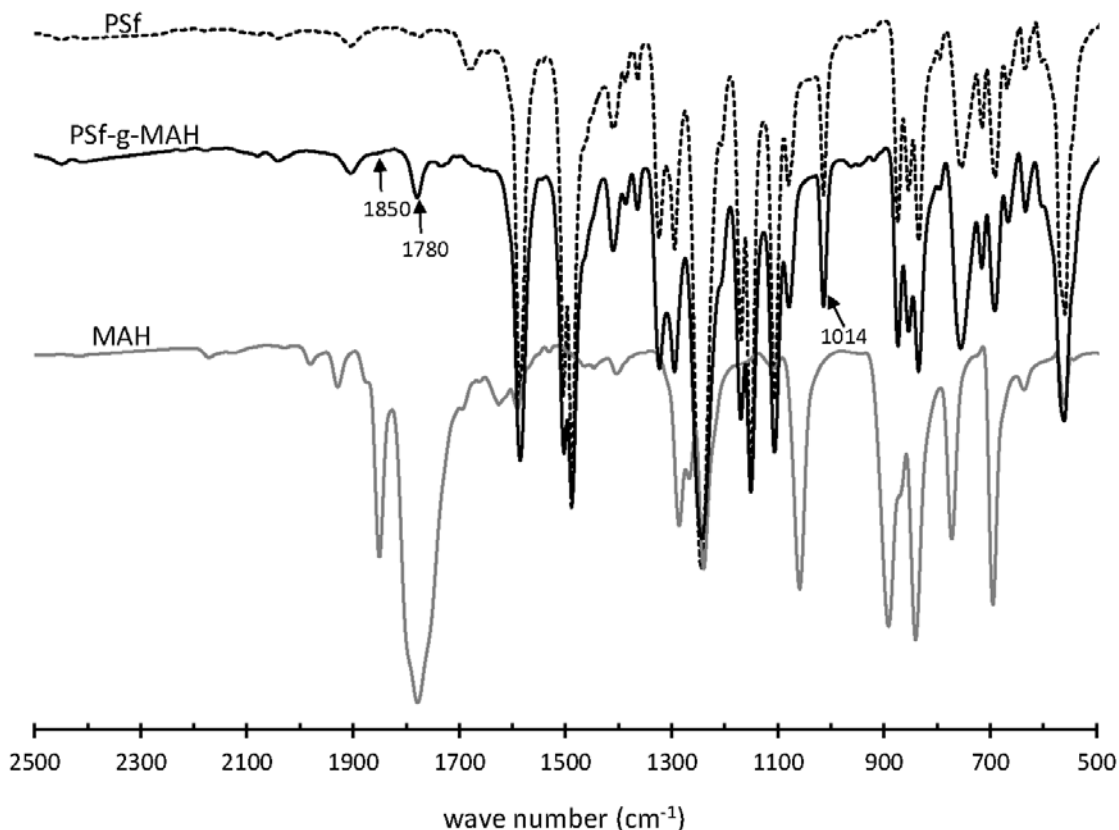
งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อต้องการเตรียมเมมเบรนจาก PSf ซึ่งเป็นเมมเบรนที่ไม่ชอบน้ำ ปรับปรุงให้มีความชอบน้ำมากขึ้น โดยใช้วิธีการดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของ PSf ด้วยปฏิกิริยาที่ไม่-ซับซ้อน หลักเล็งการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เป็นพิษ ใช้สารเคมีในการดัดแปรไม่กี่ชนิด ในขั้นตอนการดัดแปลงได้แบ่งเป็น 2 ขั้นตอนหลัก ขั้นตอนแรกเป็นการเตรียม PSf ให้มีหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาด้วยการเติม MAH กราฟต์บนโครงสร้างของ PSf (PSf-g-MAH) และขั้นตอนที่ 2 แบ่งเป็นขั้นตอนย่อยดังนี้ นำ PSf-g-MAH จากขั้นตอนแรก มาดัดแปรด้วย PEG-diamine และขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรนด้วยเทคนิคแยก -เฟส หลังจากนั้นนำเมมเบรนที่เตรียมได้มาเพิ่มความยาวของสายโซ่ PEG ที่ผิวของเมมเบรนโดยใช้ GA เป็นตัวเชื่อมโยง ซึ่งรายละเอียดมีดังนี้

5.1 การดัดแปร PSf ด้วย MAH

ในขั้นตอนนี้ได้ทำให้ PSf เปลี่ยนจากรูปแบบเป็นเม็ด (pellet) ให้อยู่ในชั้นย่อยๆ (flake form) หลังจากนั้นนำ PSf flake จุ่มในสารละลายของ MAH และ ไดคิวมีลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide, DCP) โดยมีเอทานอลเป็นตัวทำละลาย หลังจากนั้นนำ PSf flake ที่เคลือบด้วย MAH และ DCP ให้ความร้อนในบรรยากาศไนโตรเจน ปัจจัยที่ศึกษา คือ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ปริมาณของ MAH และ DCP และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณการกราฟ MAH บน PSf โดยกลไกที่คาดว่าจะเกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 5.1



รูปที่ 5.1 แสดงปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่าง PSf และ MAH เมื่อใช้ DCP เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา



รูปที่ 5.2 FTIR spectrum ของ Pure PSf, MAH และ PSf-g-MAH

รูปที่ 5.2 แสดง สเปกตรัมจากการวิเคราะห์ด้วย ATR-FTIR ของ MAH PSf และ PSf-g-MAH จากรูปที่ 5.2 สามารถสรุปเลขคลื่นแสดงลักษณะเฉพาะของพีคของ PSf ที่ยังไม่ผ่านการดัดแปรดังแสดงในตารางที่ 5.1 แต่สำหรับสเปกตรัมของ PSf-g-MAH มีพีคใหม่เกิดขึ้นที่สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนที่ 1780 และ 1850 cm^{-1} ซึ่งเป็น symmetric และ asymmetric C=O stretching vibration ของ succinic anhydride ring เป็นการยืนยันการเกิดการกราฟ MAH บนสายโซ่หลักของ PSf

ตารางที่ 5.1 แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันของ PSf

เลขคลื่น (cm^{-1})	หมู่แสดงลักษณะเฉพาะ (functional group)
1014	symmetric stretching vibration ของ diphenyl ether
1107	C-H ในตำแหน่ง para ของ aromatic
1150	SO ₂ symmetric stretching
1245	asymmetric C-O-C stretching ของหมู่ aryl ether
1296 และ 1325	asymmetric O=S=O stretching ของหมู่ sulfone
1412	asymmetric C-H bending ของหมู่ methyl
1489 และ 1585	เป็นของ aromatic C=C stretching

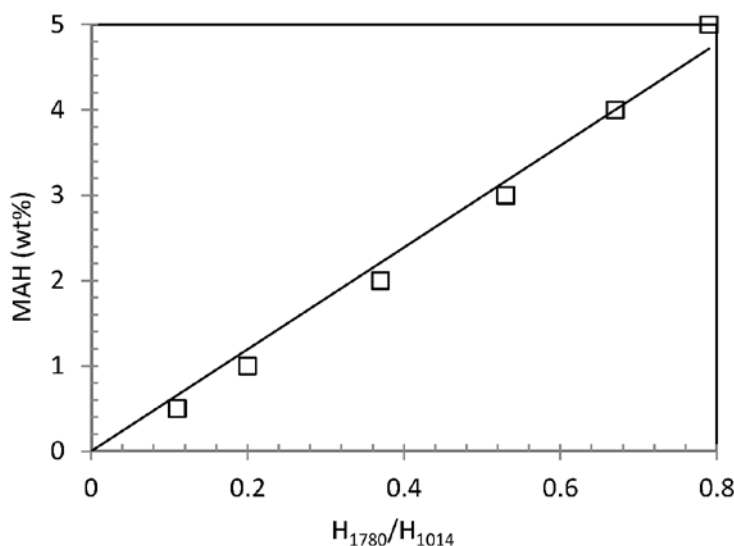
ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาหาปริมาณของ MAH ที่กราฟบน PSf ตามงานวิจัยของ Qi และคณะ [1] โดยที่มวิจัยได้หาปริมาณการกราฟ (graft degree, GD (wt%)) ตามสมการที่ (5.1)

$$GD (wt\%) = \frac{\text{weight of MAH in PSf} - g - \text{MAH}}{\text{weight of PSf} - g - \text{MAH}} \times 100 \quad \dots (5.1)$$

เมื่อ GD (wt%) คืออัตราส่วนของ MAH (กรัม) ที่กราฟติดบน PSf โดย GD (wt%) หาได้จากการสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย FTIR ทำโดยเตรียมของผสมระหว่าง PSf และ MAH ที่มีปริมาณ MAH ต่างๆ กัน (ในหน่วยร้อยละโดยน้ำหนัก) แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วย FTIR โดยศึกษาพีคที่ตำแหน่ง 1014 cm^{-1} (symmetric stretching vibration ของ diphenyl ether ของ PSf) และพีคใหม่เกิดขึ้นหลังทำปฏิกิริยาระหว่าง PSf และ MAH ที่สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนที่ 1780 และ 1850 cm^{-1} (symmetric และ asymmetric C=O stretching vibration ของ succinic anhydride ring) ดังแสดงในรูปที่ 5.2

จากรูปที่ 5.2 พบว่า พีคที่ตำแหน่ง 1014 cm^{-1} ไม่มีการเปลี่ยนแปลงก่อนและหลังเกิดปฏิกิริยาการกราฟ ดังนั้นจึงเลือกใช้พีคนี้เป็นพีคอ้างอิงในการสร้างกราฟมาตรฐาน โดยการหา height ratio ของพีคที่ 1780 cm^{-1} ต่อพีคอ้างอิงที่ 1014 cm^{-1} (H_{1780}/H_{1014}) จะได้กราฟมาตรฐานดังแสดงในรูปที่ 5.3 จาก Calibration curve พบว่าข้อมูลที่ได้มีความสัมพันธ์กัน คือ ปริมาณการกราฟ (GD) เพิ่มขึ้นเป็น แบบเส้นตรง เมื่อปริมาณของ MAH เพิ่มมากขึ้น ดังนั้น GD (wt%) หาได้จากสมการที่ (5.2)

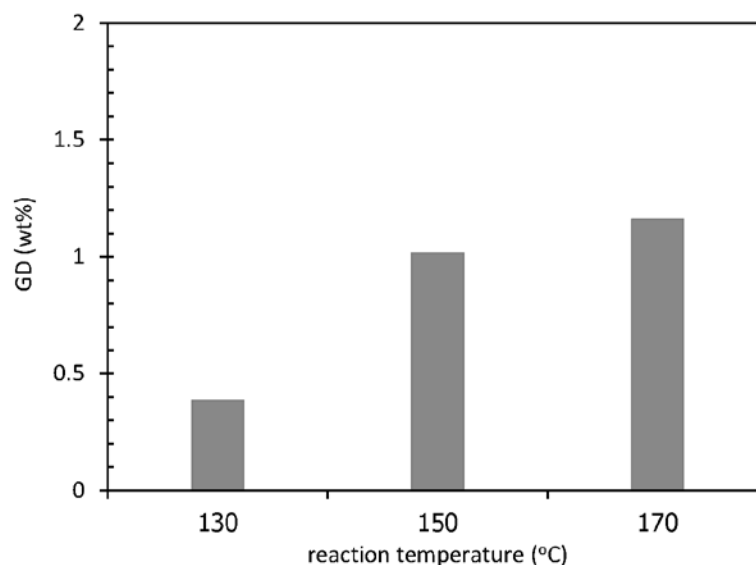
$$GD (wt\%) = 5.5 \times \frac{H_{1780}}{H_{1014}} \quad \dots (5.2)$$



รูปที่ 5.3 Calibration curve จากการวิเคราะห์ด้วย FTIR

5.1.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณการกราฟ

ในขั้นตอนนี้ได้ใช้อัตราส่วนโดยมวลของ PSf: MAH: DCP = 1: 1: 1 ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ศึกษาที่อุณหภูมิ 130 150 และ 170 องศาเซลเซียส



รูปที่ 5.4 อุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณการกราฟของมาเลอิกส์แอนไฮไดรด์

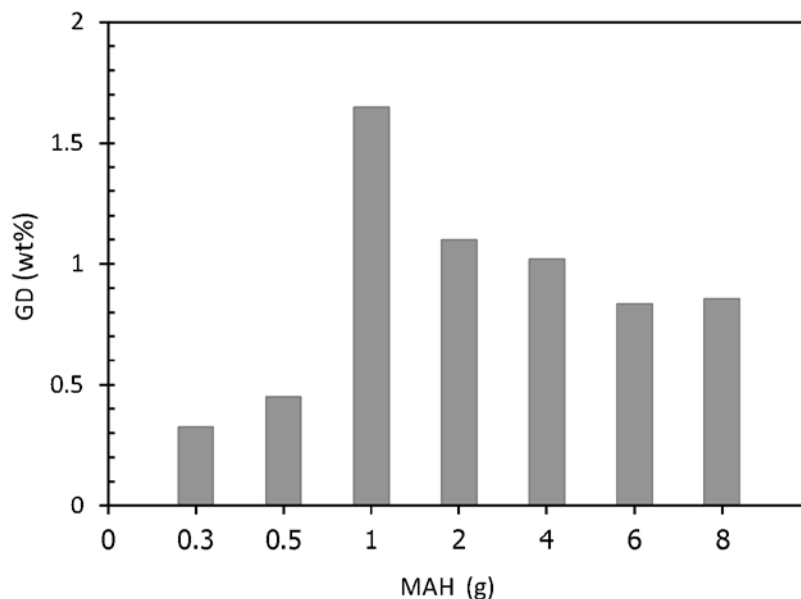
(PSf flakes: 4 g; MAH: 4 g; DCP: 4 g; ethanol: 80 ml; reaction time: 5h)

จากรูปที่ 5.4 พบว่าปริมาณการกราฟของ PSF-g-MAH เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้อัตราการแตกตัวด้วยความร้อนของ DCP เพิ่มขึ้น ทำให้จำนวนของ radical เพิ่มขึ้น และ radical เหล่านี้สามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายในสภาวะหลอม จึงส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเพิ่มมากขึ้น และจากรูปจะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 150 °C และ 170 °C ปริมาณการกราฟไม่แตกต่างกันมาก ในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้อุณหภูมิที่ 150 °C ในการศึกษาต่อไป

5.1.2 การศึกษาความเข้มข้นของ MAH ที่มีผลต่อปริมาณการกราฟ

ในงานวิจัยขั้นตอนนี้ได้ใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 150 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนโดยมวลของ PSf: DCP = 1: 1 โดยการใช้ MAH ในปริมาณที่แตกต่างกัน

รูปที่ 5.5 แสดงผลของความเข้มข้นของ maleic anhydride ที่มีผลต่อปริมาณการกราฟของมาเลอิกส์แอนไฮไดรด์ จากรูปที่ 5.5 พบว่า เมื่อใช้ MAH ในปริมาณที่มากขึ้น (ในช่วง 0.3-1 กรัม) ทำให้ปริมาณการกราฟมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่หลังจากเพิ่มปริมาณ MAH ในปริมาณที่สูงกว่า 1 กรัม พบว่าปริมาณการเกิดกราฟลดลงและหลังจากนั้นมีแนวโน้มคงที่ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Qi และคณะ [1] และ Liu และคณะ [2] และพบว่าปริมาณการกราฟสูงสุดคือ 1.65 wt% เมื่อใช้ MAH ในปริมาณ 1 กรัม สาเหตุที่ปริมาณการกราฟน้อยลงเมื่อปริมาณของ MAH มากขึ้น (มากเกินไป) อาจเป็นเพราะว่าเมื่อปริมาณ MAH มากเกินไป ทำให้จำนวนอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นอาจไปจำนวนมากเกิดการ homopolmerization มากกว่าที่จะไปกราฟในสายโซ่พอลิซัลโฟล ส่งผลให้ปริมาณการกราฟลดลง ดังนั้นในงานวิจัยขั้นต่อไปนี้จึงได้เลือกใช้ MAH ปริมาณ 1 กรัม ในการศึกษาวิจัยต่อไป

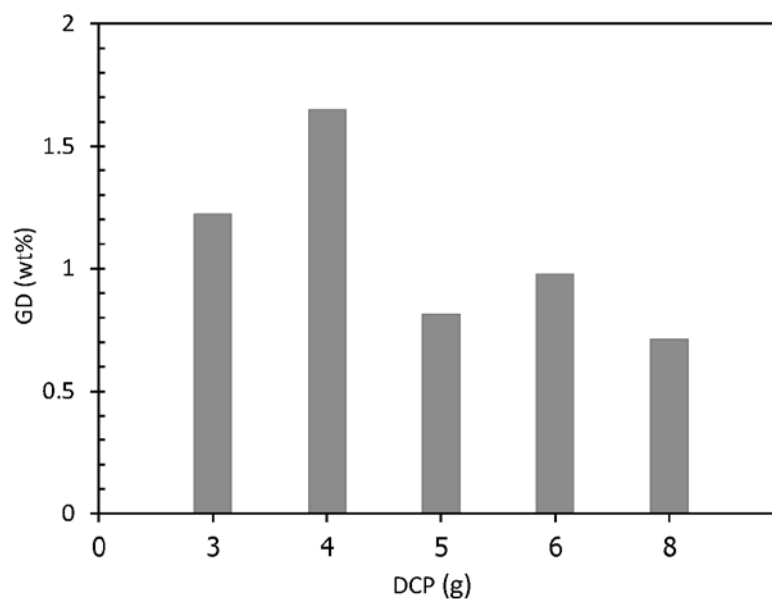


รูปที่ 5.5 ความเข้มข้นของ maleic anhydride ที่มีผลต่อปริมาณการกราฟของมาเลอิกส์แอนไฮไดรด์
(PSf flakes: 4 g; DCP: 4 g; ethanol: 80 ml; reaction temperature: 150 °C; reaction time: 5h)

5.1.3 การศึกษาความเข้มข้นของ dicumyl peroxide ที่มีผลต่อปริมาณการกราฟ

ในงานวิจัยขั้นตอนนี้ได้ใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 150 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนโดยมวลของ PSf : MAH = 1 : 0.25 โดยการใช้ DCP ในปริมาณที่แตกต่างกัน

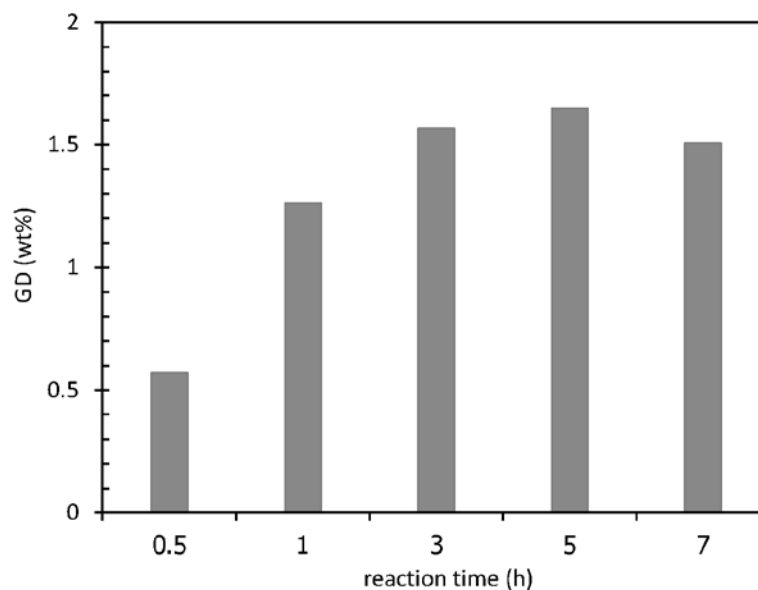
จากรูปที่ 5.6 เมื่อใช้ DCP ในปริมาณที่มากขึ้น มีผลทำให้ปริมาณการกราฟมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และลดลง และเริ่มคงที่ ซึ่งมีแนวโน้มคล้ายกับผลของปริมาณ MAH และพบว่าการใช้ DCP ปริมาณ 4 กรัม ทำให้ปริมาณการกราฟสูงสุด อาจเป็นเพราะว่าเมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มเพิ่มขึ้น จำนวนอนุมูลอิสระจึงเพิ่มขึ้น ทำให้มีตำแหน่งที่ว่องไวบนสายโซ่พอลิซัลโฟนเพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อปริมาณความเข้มข้นของตัวริเริ่มเพิ่มมากขึ้น ปริมาณของอนุมูลอิสระของตัวริเริ่มมากเกินไปจนทำให้มีแนวโน้มที่จะสิ้นสุดอนุมูลอิสระบนสายโซ่ PSf มากกว่าที่จะไปทำปฏิกิริยากับ MAH ทำให้ปริมาณการกราฟของ MAH บน PSf ลดลง



รูปที่ 5.6 ความเข้มข้นของ maleic anhydride ที่มีผลต่อปริมาณการกราฟของมาเลอิกส์แอนไฮไดรด์ (PSf flakes: 4 g; MAH: 1 g; ethanol: 80 ml; reaction temperature: 150°C; reaction time: 5h)

5.1.4 การศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีผลต่อปริมาณการกราฟ

ในงานวิจัยขั้นตอนนี้ได้ใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 150 °C โดยใช้อัตราส่วนโดยมวลของ PSf : MAH : DCP = 1 : 0.25 : 1 โดยการใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน



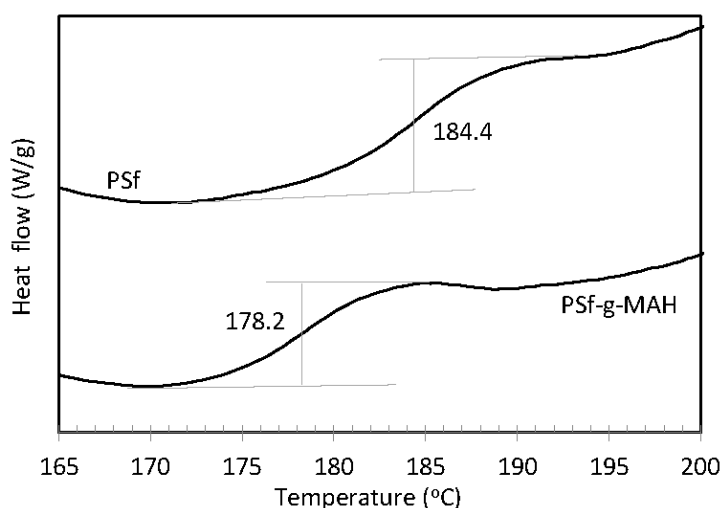
รูปที่ 5.7 เวลาที่มีผลต่อปริมาณการกราฟของมาเลอิกส์แอนไฮไดรด์ (PSf flakes: 4 g; MAH: 1 g; DCP: 4 g; ethanol: 80 ml; reaction temperature: 150°C)

การศึกษาผลของเวลาในการเกิดที่มีผลต่อการกราฟ โดยใช้เวลาที่แตกต่างกันจาก 0 ถึง 7 ชั่วโมง จากรูปที่ 5.7 พบว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ปริมาณการกราฟเพิ่มขึ้น พบว่าช่วงเวลา 30 นาทีของการ

เกิดปฏิกิริยา ปริมาณการกราฟยังคงต่ำ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าที่ 150 °C half-life ของ DCP ประมาณ 27 นาที ทำให้ DCP แตกตัวเป็นอนุมูลอิสระไม่สมบูรณ์ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นทำให้ปริมาณการกราฟจึงไม่สูงมาก และเมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (>2 ชั่วโมง) นานขึ้น พบว่าปริมาณการกราฟเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้นทำให้ MAH สามารถ และ PSF ในสภาพที่เป็นเกล็ดเล็กๆ เกิดการหลอมผสมกันได้อย่างสมบูรณ์ ปริมาณการกราฟจึงเพิ่มขึ้น

5.1.5 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

งานวิจัยในขั้นตอนนี้ได้นำ PSf ที่ยังไม่ผ่านการดัดแปร และ PSf-g-MAH ที่มี %GD มากที่สุดนั่นคือ 1.65 wt% นำมาวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนโดยใช้เทคนิค Differential Scanning Calorimeter (DSC) ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 5.8



รูปที่ 5.8 DSC thermogram ของ PSf และ PSf-g-MAH

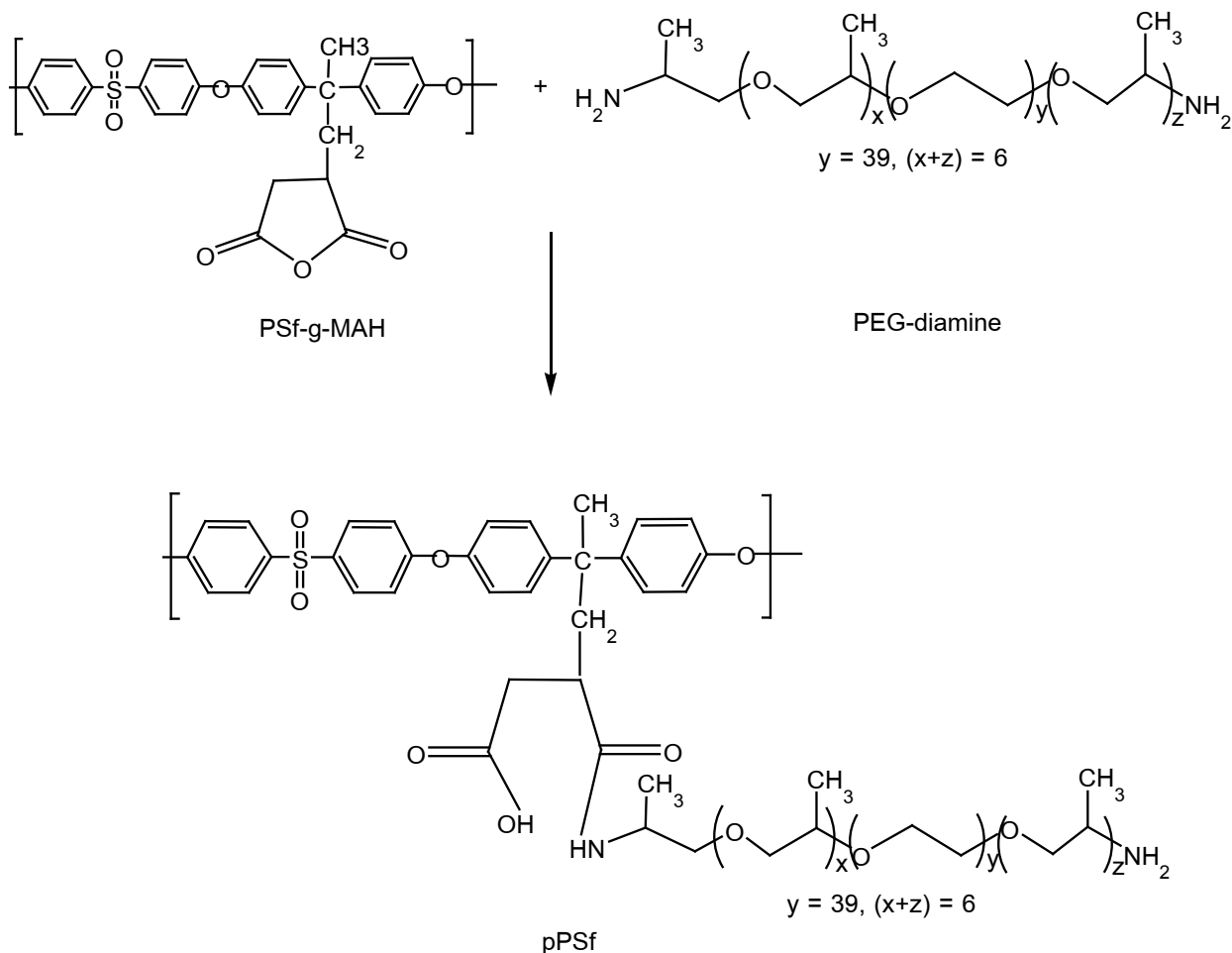
จากรูปที่ 5.8 พบว่า PSf-g-MAH มีค่า T_g ต่ำกว่า PSf ที่ยังไม่ผ่านการดัดแปร สาเหตุที่เป็นเช่นนี้สามารถอธิบายได้ว่า เมื่อ MAH กราฟบนสายโซ่หลักของ PSf ทำให้ สายโซ่ของ PSf หลวมขึ้น ทำให้สายโซ่ PSf สามารถที่จะเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น ดังนั้น ค่า T_g ของ PSf-g-MAH จึงลดลง ซึ่งงานวิจัยนี้ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Weber และ Heckmann [3]

5.2 การกราฟ PSf-g-MAH ด้วย PEG-amine

ในงานวิจัยส่วนนี้ได้นำ PSf-g-MAH ที่มี GD= 1.65 wt% มาทำการกราฟต่อกับ PEG-diamine สาเหตุที่เลือกใช้ PEG-diamine มาทำปฏิกิริยากับ PSf-g-MAH เนื่องจาก PEG-diamine ประกอบด้วยหมู่เอมีนอิสระที่สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่แอนไฮไดรซ์ของ PSf-g-MAH นอกจากนั้น PEG-diamine มี ethylene glycol ซึ่งมีสมบัติชอบน้ำเป็นส่วนใหญ่

เมื่อนำ PSf-g-MAH ผสมกับ PEG-diamine โดยมี NMP เป็นตัวทำละลาย อัตราส่วนโดยมวลของ PSf-g-MAH ต่อ PEG-diamine เท่ากับ 2.8:1 สารละลายที่เตรียมได้มีความเข้มข้น 14 wt% โดยของผสมถูกกวนที่

อุณหภูมิห้อง ($28 \pm 1^\circ\text{C}$) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำสารละลายผสมมาขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรน (เรียกว่า เมมเบรน pPSf) โดยใช้เทคนิคการแยกเฟสแบบจุ่ม โดยปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 5.9



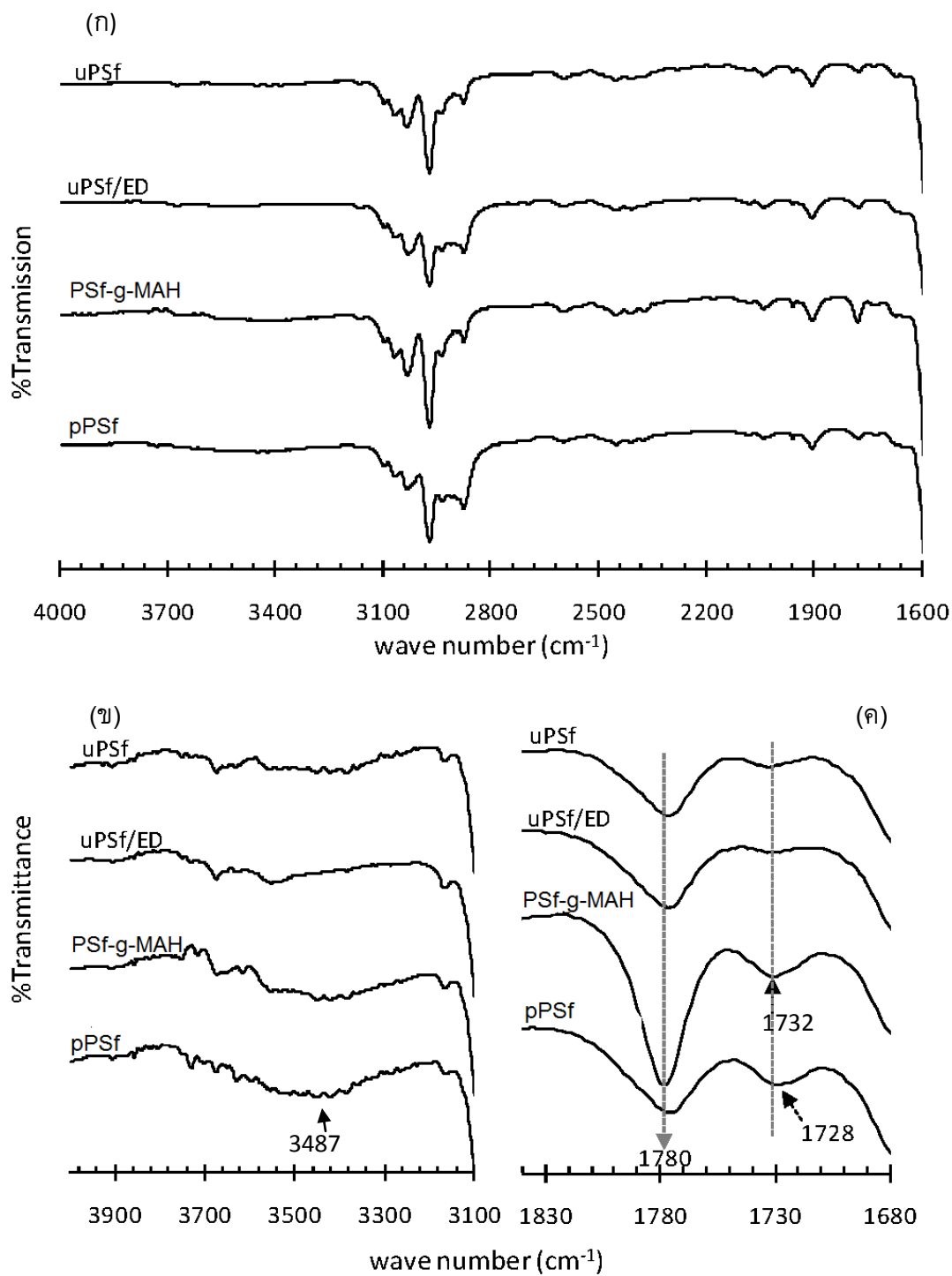
รูปที่ 5.9 ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดระหว่าง PSf-g-MAH และ PEG-diamine (S1)

เพื่อยืนยันการเกิดการกราฟต์ PEG-diamine บนสายโซ่ PSf-g-MAH ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการเตรียมเมมเบรนจาก uPSf PSf-g-MAH และ uPSf/ED ด้วย โดยวิธีการเตรียม และสภาวะการเตรียมเมมเบรน -เบรนเหมือนกับการเตรียมเมมเบรน pPSf แต่องค์ประกอบของสารละลายแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 5.2 แล้วนำเมมเบรนที่ได้มาศึกษาโครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิค FTIR และความชอบน้ำโดยการวัดมุมสัมผัส และการดูดซับน้ำของเมมเบรน

ตารางที่ 5.2 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมเมมเบรน uPSf, PSf-g-MAH, uPSf/ED และ pPSf

Membrane type	Polymer	Polymer:PEG-diamine (w/w)
uPSf	PSf	2.8 : 0
PSf-g-MAH	PSf-g-MAH	2.8 : 0
uPSf/ED	PSf	2.8 : 1
pPSf	PSf-g-MAH	2.8 : 1

-ได้มีการเติม PEG 400 4%wt ผสมลงในสารละลาย โดย PEG 400 ทำหน้าที่เป็นสารช่วยเพิ่มความเป็นรูพรุนให้กับเมมเบรน (pore forming agent) และกวนของผสมที่อุณหภูมิห้อง ($28 \pm 1^\circ\text{C}$) เวลาในการกวน 24 ชั่วโมง



รูปที่ 5.10 อินฟราเรดสเปกตรัมของเมมเบรน uPSf uPSf/ED PSf-g-MAH และ pPSf ที่ตำแหน่งเลขคลื่น (ก) 4000-1600 (ข) 3900 – 3100 และ (ค) 1830-1680 cm^{-1}

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิค FTIR โดยใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย ผลการวิจัยแสดงในรูปที่ 5.10 ซึ่งแสดงสเปกตรัมของ PSf-g-MAH ก่อนและหลังการดัดแปรด้วย PEG-

diamine เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของ เมมเบรน PSf-g-MAH พบหมู่แอนไฮไดรด์ที่ตำแหน่ง 1780 cm^{-1} และหมู่คาร์บอนิลของกลุ่มเอสเทอร์ที่ตำแหน่ง 1732 cm^{-1} (ซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างการเตรียม PSf-g-MAH) แต่เมื่อพิจารณา PSf-g-MAH ที่ผ่านการดัดแปรด้วย PEG-diamine (pPSf) พบว่าความสูงของพีคที่ตำแหน่ง 1780 cm^{-1} ลดลง ปรากฏพีคของหมู่คาร์บอนิลของคาร์บอกซิล (carboxyl group) ที่ตำแหน่ง 1728 cm^{-1} และมีพีคที่ตำแหน่ง 3487 cm^{-1} ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่แสดงการยืดของพันธะ N-H ของหมู่เอมีนปฐมภูมิ [4] การลดลงหมู่แอนไฮไดรด์ และการปรากฏของหมู่คาร์บอนิลของหมู่คาร์บอกซิล และหมู่เอมีน สามารถกล่าวได้ว่า PSf-g-MAH ได้เกิดปฏิกิริยากับ PEG-diamine เมื่อพิจารณาสเปกตรัมที่ได้จากเมมเบรน uPSf/ED พบว่าที่ตำแหน่ง 3487 cm^{-1} ไม่ปรากฏพีคของหมู่เอมีน (N-H) แสดงว่าในระหว่างการเตรียมเมมเบรนด้วยเทคนิคเฟสอินเวอร์ชัน ในขั้นตอนการจุ่มสารละลายที่ขึ้นรูปเป็นแผ่นแล้วลงในอ่างน้ำซึ่งเป็นสารที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย PEG-diamine ในสารละลายที่ขึ้นรูปเป็นแผ่นได้แพร่ออกจากสารละลายเข้าสู่อ่างน้ำเกือบหมด เนื่องจาก PEG-diamine ไม่ได้กราฟต์เชื่อมกับ PSf เนื่องจาก PEG-diamine สามารถเกิดปฏิกิริยากับ PSf ได้

5.3 การเพิ่มปริมาณสายโซ่ PEG บนเมมเบรน pPSf

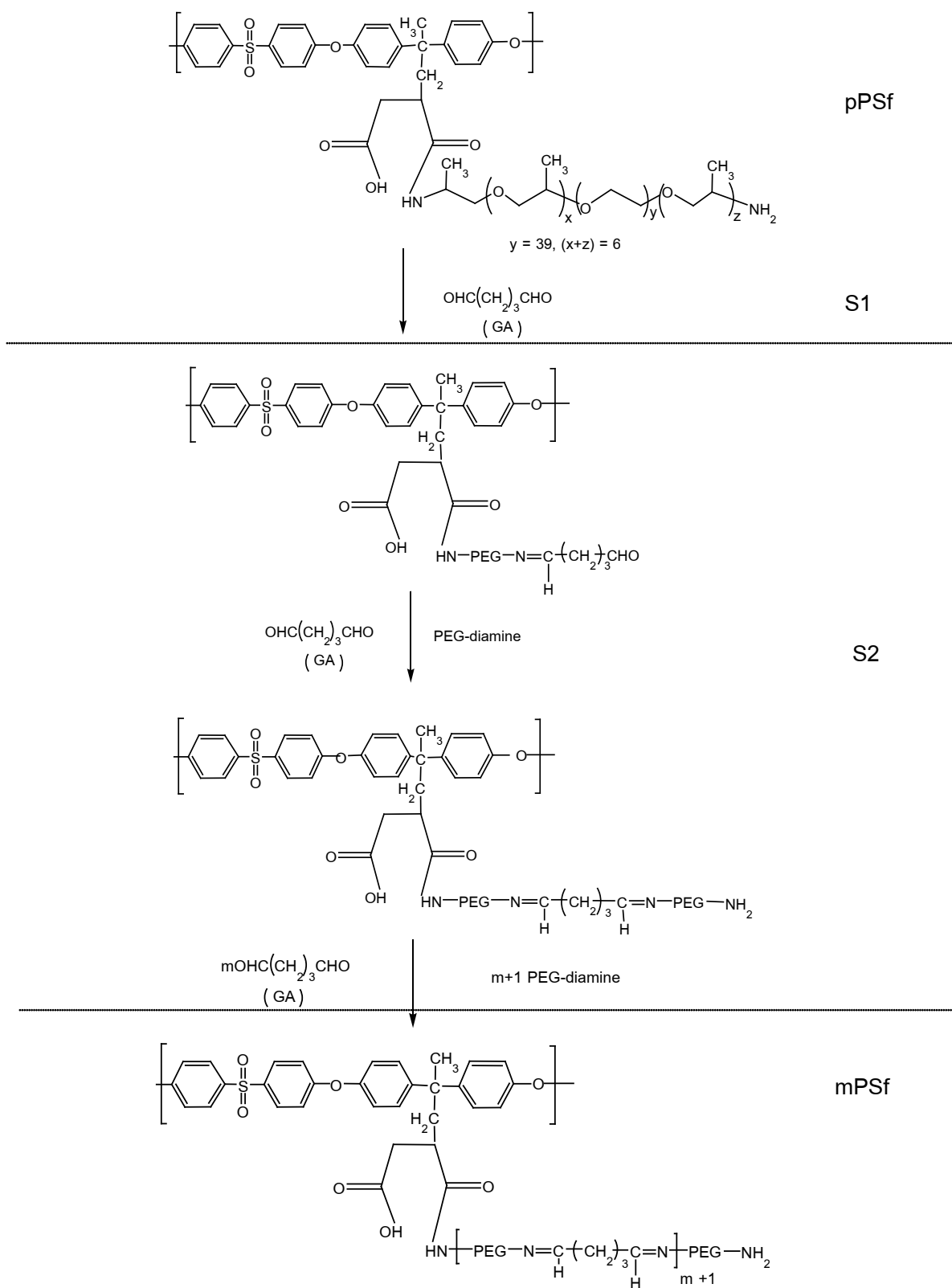
หลังจากที่ PSf-g-MAH ถูกดัดแปรผิวด้วย PEG-diamine และได้ขึ้นรูปเป็นเมมเบรนด้วยเทคนิคแยกเฟสแล้ว (pPSf) จากหัวข้อ 5.2 เมมเบรน pPSf ได้ถูกนำมาเพิ่มปริมาณสายโซ่ของ PEG โดยใช้ GA เป็นตัวเชื่อมโยงหมู่เอมีนจากเมมเบรน pPSf และเอมีนจาก PEG-diamine ที่ได้เติมเพิ่มลงไป ในงานวิจัยส่วนนี้ได้แบ่งเป็น 2 ขั้นตอนย่อย คือ ขั้นตอนที่ 1 (Step 1, S1) นำเมมเบรน pPSf ที่ได้มาทำปฏิกิริยากับสารละลาย glutaraldehyde (GA) และในขั้นตอนที่ 2 (Step 2, S2) เมมเบรน pPSf ที่ได้ทำปฏิกิริยากับ GA แล้วถูกนำมาทำปฏิกิริยากับ PEG-diamine

เพื่อให้แน่ใจว่าเอมีนอิสระของเมมเบรน pPSf ไม่ได้เกิดจาก PEG-diamine ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยากับ PSf-g-MAH และยังคงหลงเหลือในเมมเบรน งานวิจัยนี้จึงได้นำเมมเบรน uPSf/ED และ pPSf มาผ่านการดัดแปรในขั้นตอน S1 และ S2 ดังนี้ นำเมมเบรนจุ่มลงในสารละลายสารละลาย GA ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 2 v/v ที่อุณหภูมิห้อง ($28 \pm 1^\circ\text{C}$) เป็นเวลา 10 นาที หลังจากนั้นเติม PEG-diamine ลงในสารละลายโดยควบคุมให้สารละลายในระบบมีความเข้มข้นของ PEG-diamine เท่ากับ 2 wt% กวนทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที นำเมมเบรนที่ได้ล้างให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น แล้วนำมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าอีกครั้งเป็นเวลา 2 ชั่วโมง (เปลี่ยนน้ำทุก-ชั่วโมง) เพื่อกำจัดสารที่ไม่ทำปฏิกิริยาออก โดยเมมเบรนที่เตรียมได้เรียกว่า uPSf/ED-S2 (เตรียมจากเมมเบรน uPSf/ED) และ pPSf-S2 (เตรียมจากเมมเบรน pPSf) นำเมมเบรนที่ได้มาคำนวณหาปริมาณการกราฟต์ PEG บนแผ่นเมมเบรน หรือ grafting degree (GD, %) ซึ่งหาได้จากสมการที่ 3

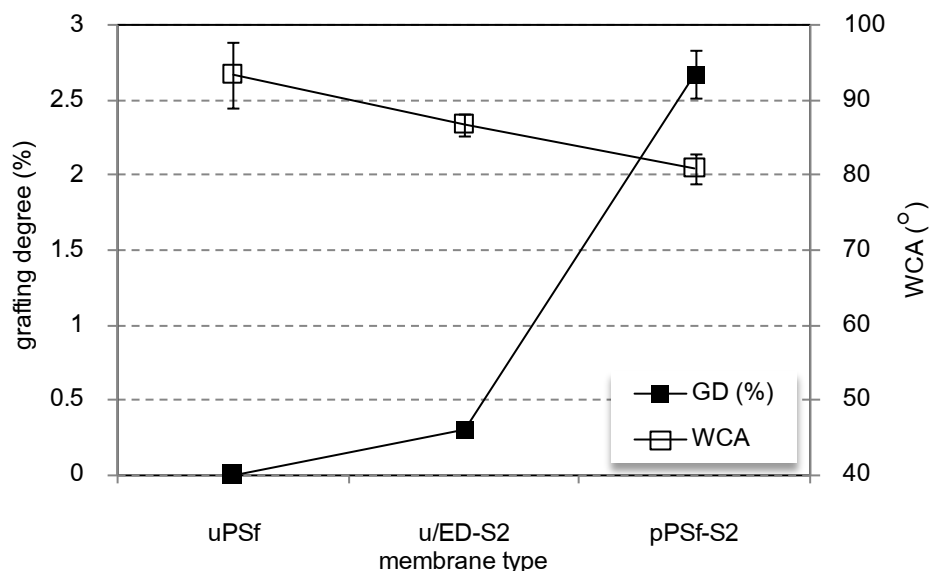
$$\text{Grafting degree (\%)} = \frac{W_a - W_b}{W_b} \times 100 \quad \dots(5.3)$$

เมื่อ W_a = น้ำหนักหลังทำปฏิกิริยา และ W_b = น้ำหนักก่อนทำปฏิกิริยา

จากการคำนวณหา % GD พบว่าเมมเบรน uPSf/ED และ pPSf ให้ค่า % GD แตกต่างกัน (รูปที่ 5.12) เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของเมมเบรน pPSf-S2 เพิ่มขึ้นหลังการทำปฏิกิริยาเป็น 2.68% ในขณะที่เมมเบรน uPSf/ED-S2 เปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้นเพียง 0.3% ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าการมีหมู่เอมีนอิสระของเมมเบรน pPSf ทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PEG ยาวขึ้น เมื่อมีการใช้ GA เป็นตัวเชื่อมโยง และมีการเพิ่มเติม PEG-diamine เป็นผลให้ปริมาณการกราฟต์เพิ่มมากขึ้น โดยปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่าง pPSf GA และ PEG-diamine แสดงในรูปที่ 5.11



รูปที่ 5.11 ปฏิกริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่าง pPSf GA และ PEG-diamine



รูปที่ 5.12 ปริมาณการกราฟต์ของ PEG-diamine และค่ามุมสัมผัสของน้ำบนผิวเมมเบรนเมมเบรน uPSf uPSf/ED-S2 และ pPSf-S2

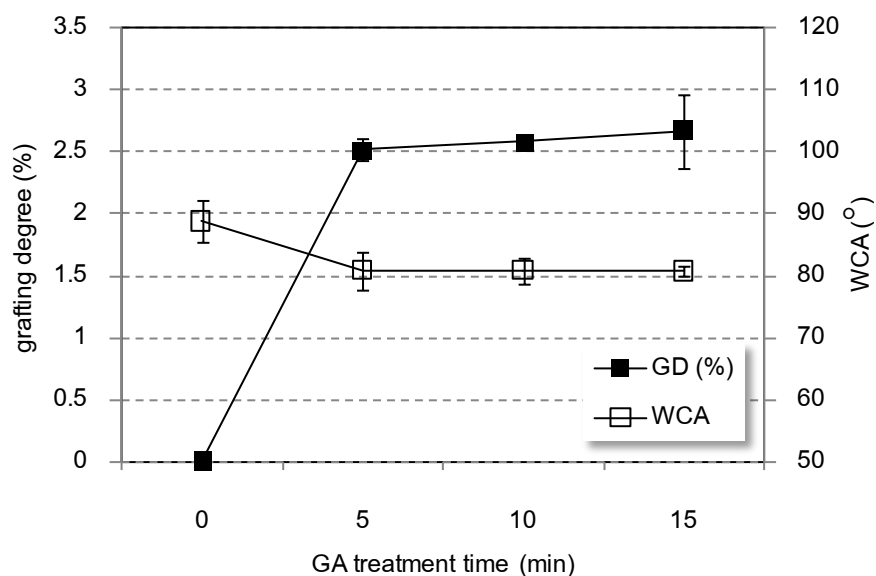
จากการศึกษาค่า WCA ของเมมเบรน ดังแสดงในรูปที่ 5.12 พบว่า pPSf-S2 มีค่า WCA ลดลง แสดงให้เห็นว่าเมมเบรน pPSf หลังผ่านขั้นตอน S1 และ S2 ได้เมมเบรนที่มีปริมาณสายโซ่ PEG ที่ผิวของเมมเบรน PSf เพิ่มมากขึ้น ทำให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีความชอบน้ำมากขึ้น

ในงานวิจัยหัวข้อต่อไปได้ศึกษาอิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเมมเบรน pPSf และสารละลาย GA เวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเมมเบรน pPSf (ที่ได้ผ่านการทำปฏิกิริยากับสารละลาย GA แล้ว) และ PEG-diamine ความเข้มข้นของสารละลาย GA และความเข้มข้นของสารละลาย PEG-diamine ที่มีผลต่อปริมาณการกราฟต์ของ PEG-diamine

5.3.1 การศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่างเมมเบรน pPSf และสารละลาย GA ในขั้นตอน S1

ในหัวข้อนี้ได้นำเมมเบรน pPSf จุ่มลงในสารละลาย GA ที่มีความเข้มข้น 2 % v/v ที่อุณหภูมิห้อง ($28 \pm 1^{\circ}\text{C}$) ศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาของสารละลาย GA ที่ 0 5 10 และ 15 นาที นำเมมเบรนที่ได้มาคำนวณหาปริมาณการกราฟต์ PEG บนแผ่นเมมเบรน และค่ามุมสัมผัสน้ำ (CA) ผลการวิจัยที่ได้แสดงในรูปที่ 5.13

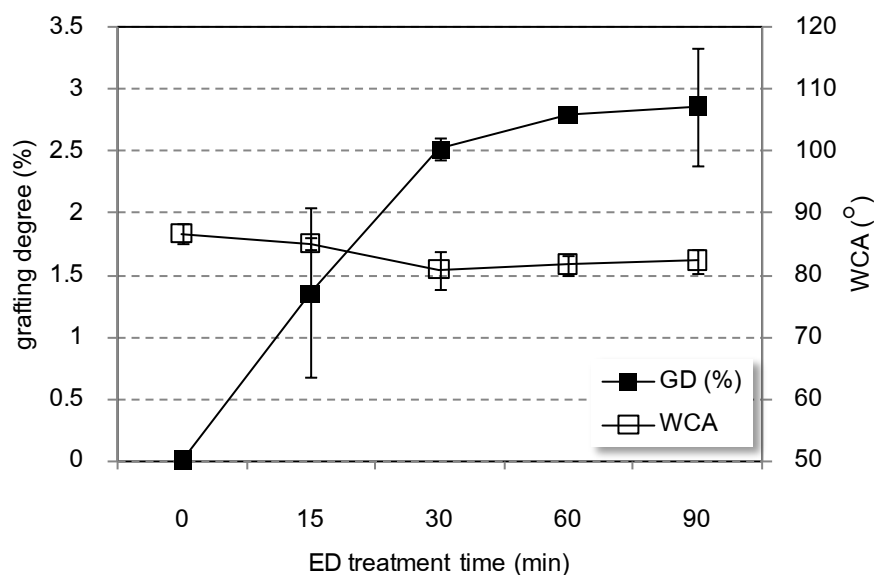
จากรูปที่ 5.13 แสดงค่า %GD ของ pPSf ที่มีการเพิ่มปริมาณสายโซ่ PEG-diamine โดยศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของเมมเบรน pPSf กับสารละลาย GA ที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาของ GA เพิ่มขึ้นจาก 0 นาที เป็น 5 นาที พบว่าค่า %GD เพิ่มขึ้นจาก 0.87 เป็น 2.81 และเริ่มคงที่เมื่อเวลา 5 นาที นอกจากนั้นยังพบว่าค่า CA ลดลงจาก 88.76 ± 3.37 เหลือ 80.85 ± 2.96 80.89 ± 2.09 และ 80.76 ± 0.86 องศา ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนมีความชอบน้ำมากขึ้น และ GA มีความสำคัญในการทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมระหว่างโมเลกุลของ PEG-diamine ทำให้ได้สายโซ่ของ PEG ยาวขึ้นบนผิวเมมเบรน ส่งผลให้ปริมาณการกราฟต์เพิ่มมากขึ้น จากผลการวิจัยสรุปได้ว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่างเมมเบรน pPSf และสารละลาย GA ในขั้นตอน S1 เพียง 5 นาทีก็เพียงพอที่ทำให้ GA สามารถเกิดปฏิกิริยากับเอมีนอิสระบนเมมเบรน pPSf ดังนั้นในงานวิจัยขั้นต่อไปจึงได้เลือกใช้เวลาการทำปฏิกิริยาในขั้นตอน S1 เท่ากับ 5 นาที ในการศึกษาต่อไป



รูปที่ 5.13 เวลาในการทำปฏิกิริยาของ GA ที่มีผลต่อ % GD และค่ามุมสัมผัสของเมมเบรน

5.3.2 การศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาของสารละลาย PEG-diamine ในขั้นตอน S2

ในหัวข้อนี้ได้นำเมมเบรน pPSf จุ่มลงในสารละลาย GA ที่มีความเข้มข้น 2 % v/v ที่อุณหภูมิห้อง ($28 \pm 1^\circ\text{C}$) เป็นเวลา 5 นาที (เมมเบรน pPSf-GA) หลังจากนั้นเติม PEG-diamine ในสารละลายเริ่มเติมให้มีความเข้มข้นของ PEG-diamine เท่ากับ 2 wt% โดยศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาของเมมเบรนในสารละลาย PEG-diamine เป็นระยะเวลา 0 15 30 45 60 และ 90 นาที



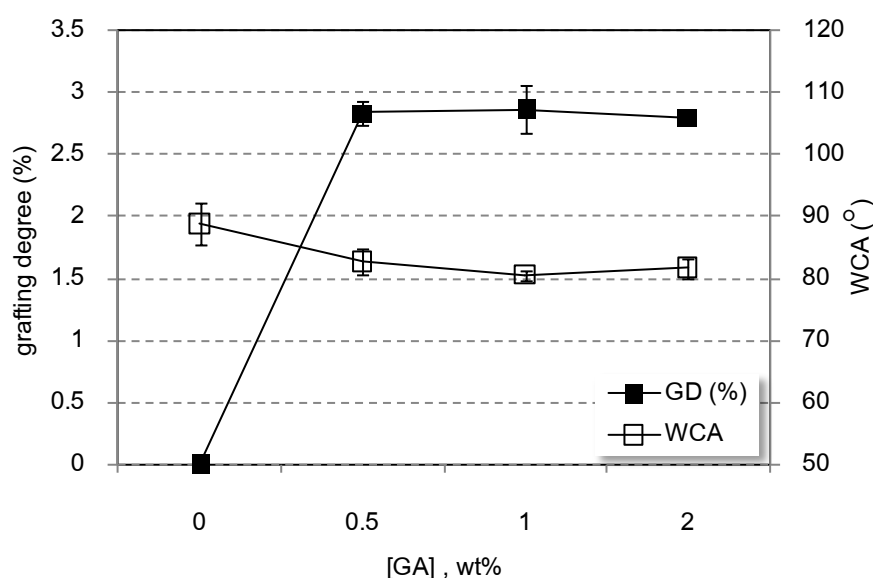
รูปที่ 5.14 เวลาในการทำปฏิกิริยาของ PEG ที่มีผลต่อ (ก) % weight gain (ข) ค่ามุมสัมผัสของ MPSf

รูปที่ 5.14 แสดงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่างเมมเบรน pPSf-GA ในสารละลาย PEG-diamine จากรูปพบว่า ค่า % GD มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น จนกระทั่งเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 60

นาที่ ค่า %GD เริ่มมีค่าคงที่ ในขณะที่ค่า CA ที่เวลา 0 ถึง 15 นาทีค่อยๆ ลดลง และจะเริ่มคงที่ที่เวลา 30 นาที แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนมีสมบัติชอบน้ำมากขึ้น ดังนั้นในการศึกษางานวิจัยนี้ได้เลือกใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาในขั้นตอน S2 เท่ากับ 60 นาที ในการศึกษาต่อไป เพื่อให้มั่นใจว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์

5.3.3 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลาย GA ที่ใช้ในการดัดแปรผิวของเมมเบรนในขั้นตอน S1

ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาความเข้มข้นของ สารละลาย GA ที่มีความเข้มข้น 0.5 1 และ 2 %v/v โดยใช้ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง ($28 \pm 1^{\circ}\text{C}$) เป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นเติม PEG-diamine ลงในสารละลาย โดยควบคุมให้สารละลายในระบบมีความเข้มข้นของ PEG-diamine เท่ากับ 2 %wt กวนทิ้งไว้เป็นเวลา 60 นาที นำเมมเบรนที่ได้มาคำนวณหาปริมาณการกราฟต์ และศึกษาค่ามุมสัมผัส

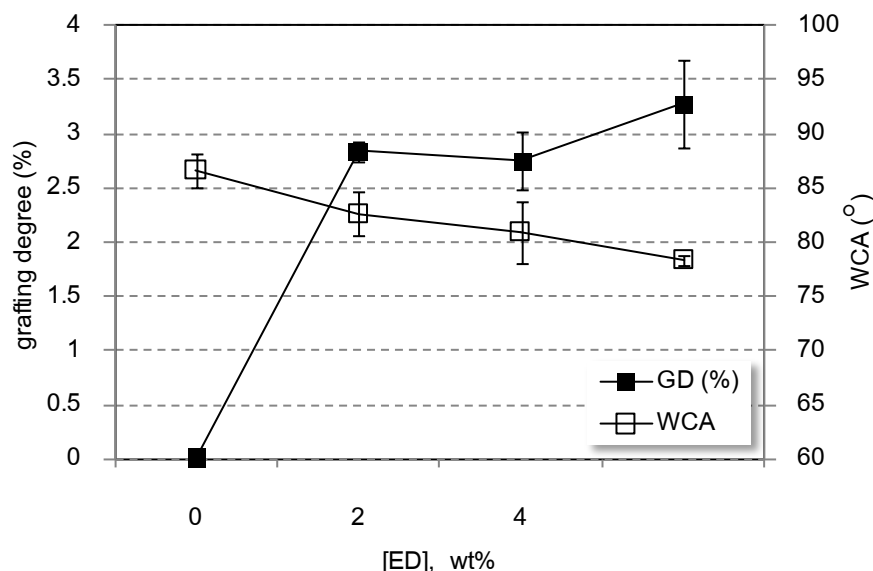


รูปที่ 5.15 ความเข้มข้นของสารละลาย GA ที่มีผลต่อปริมาณการกราฟต์ และค่ามุมสัมผัสของเมมเบรน

รูปที่ 5.15 แสดงให้เห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของ GA เพิ่มขึ้น ค่า % GD มีค่าไม่เปลี่ยนแปลง และค่า CA มีค่าใกล้เคียงกัน จากผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าการใช้ความเข้มข้นของสารละลาย GA เพียง 0.5 % v/v ก็เพียงพอต่อการเป็นตัวเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของ PEG-diamine สำหรับเวลาในการเกิดปฏิกิริยากับสารละลาย PEG-diamine ในขั้นตอนที่ S2 ดังนั้นในงานวิจัยขั้นต่อไปได้เลือกใช้ความเข้มข้นของ GA ที่ 0.5 %v/v ในการศึกษาวิจัยต่อไป

5.3.4 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลาย PEG-diamine ที่ใช้ในการดัดแปรผิวของเมมเบรนในขั้นตอน S2

ในหัวข้อนี้ได้นำเมมเบรน pPSf จุ่มลงในสารละลาย GA ที่มีความเข้มข้น 0.5 % v/v ที่อุณหภูมิห้อง ($28 \pm 1^{\circ}\text{C}$) ศึกษาความเข้มข้นของสารละลาย PEG-diamine ที่ใช้ในการดัดแปรผิวของเมมเบรนเท่ากับ 2 4 และ 6 wt%



รูปที่ 5.16 ความเข้มข้นของสารละลาย PEG-diamine ต่อปริมาณการกร้า และค่ามุมสัมผัสของเมมเบรน

จากรูปที่ 5.16 แสดงค่า % GD ของ pPSf ที่มีการเพิ่มปริมาณสายโซ่ PEG-diamine โดยศึกษาความเข้มข้นของ PEG-diamine ที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อความเข้มข้นของ PEG-diamine เพิ่มขึ้น %weight gain เพิ่มขึ้นเล็กน้อย และจากรูปที่ 5.16 พบว่าค่า CA ลดลงที่ 82.68 ± 0.23 , 80.91 ± 0.25 และ 73.38 องศา ตามลำดับ จะเห็นว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นที่ 6 %wt ทำให้ปริมาณการกราฟต์เพิ่มขึ้น และเมมเบรนมีสมบัติชอบน้ำมากขึ้น เนื่องจากโซ่โมเลกุล PEG มีความยาวมากขึ้น เพราะเมื่อมีปริมาณ PEG-diamine มากขึ้น ทำให้เชื่อมต่อกันไปได้เรื่อยๆ โดยมี GA เป็นตัวเชื่อมโยง และในงานวิจัยนี้ได้เลือกเมมเบรนที่ผ่านการตัดแปรในสภาวะดังกล่าวมาศึกษาสัณฐานวิทยา และสมบัติการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนต่อไป

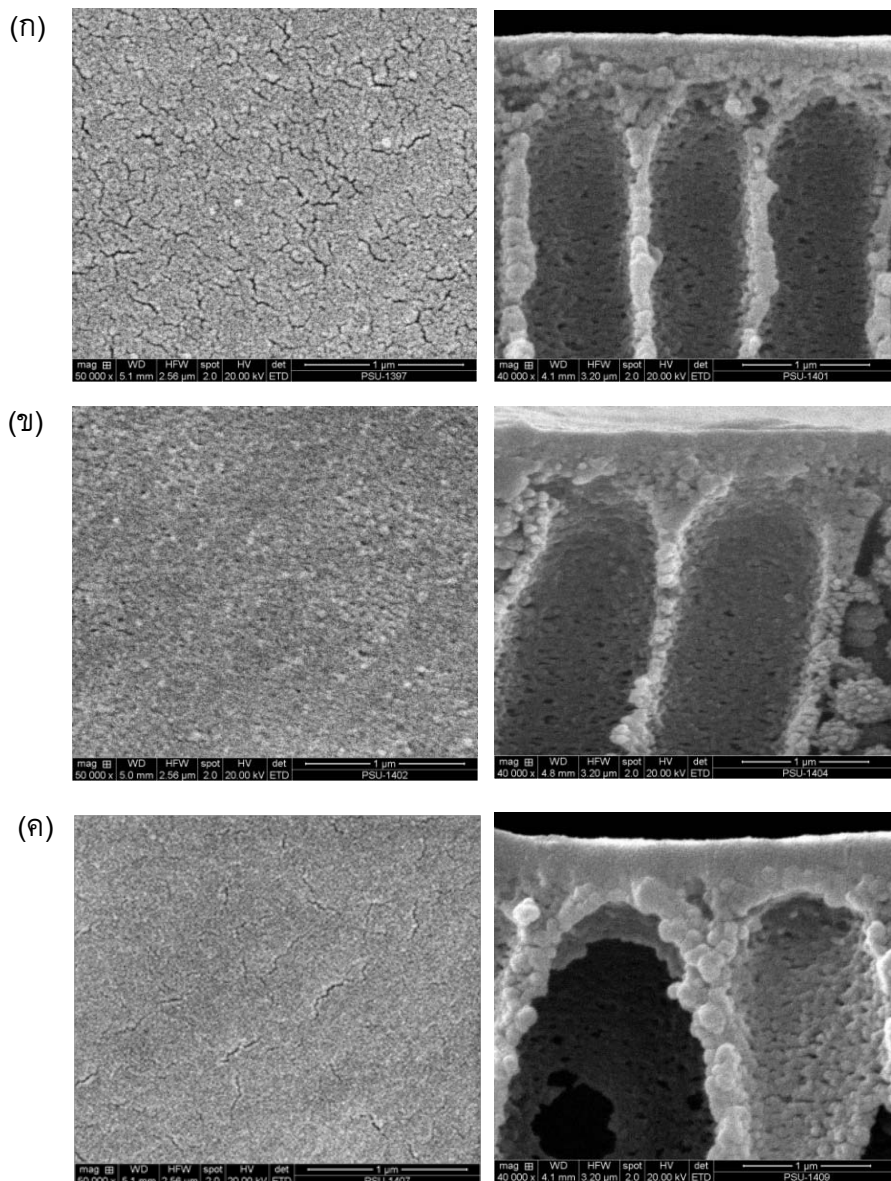
5.3.5 การศึกษาสัณฐานวิทยา และสมบัติการไหลของเมมเบรน

การเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาที่ผิว และภาพตัดขวางของเมมเบรน uPSf, pPSf และ MPSf (เมมเบรน pPSf ที่ผ่านการตัดแปรด้วยสารละลาย GA 0.5 v/v เป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นทำปฏิกิริยากับ PEG-diamine ที่เติมในสารละลายให้มีความเข้มข้นเท่ากับ 6 %wt ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน 60 นาที)

รูปที่ 5.17 แสดงสัณฐานวิทยาที่ได้จากเทคนิค SEM รูปซ้ายแสดงสัณฐานวิทยาที่ผิว และรูปขวาแสดงสัณฐานวิทยาภาพตัดขวาง เมื่อพิจารณารูปที่ผิวของเมมเบรนพบว่าเมมเบรน uPSf ที่ผิวมีลักษณะค่อนข้างเรียบ และมีรอยแตกที่ผิวที่ไม่ลึกมาก และไม่ปรากฏรูที่ผิวไม่มีรู เมื่อพิจารณาตามภาพตัดขวางพบว่า มีรูพรุน

ได้ผิวชั้นบนของเมมเบรนที่มีลักษณะคล้ายนิ้วมือ (finger like structure หรือ macrovoid) และเมื่อพิจารณาที่ผิวของเมมเบรน pPSf และ MPSf พบว่าเมมเบรน pPSf มีผิวของเมมเบรนเปลี่ยนแปลงจากเดิม คือมีรูกระจายบนผิวของเมมเบรน การปรากฏรูที่ผิว ผิวชั้นบนบางลง และรูพรุนคล้ายนิ้วมือนี้น่าจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรน uPSf สามารถอธิบายได้ว่าในขั้นตอนการเตรียมเมมเบรน pPSf จากสารละลายผสม PSf-g-MAH และ PEG-diamine ใน NMP ได้มี PEG-diamine ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาบางส่วนแพร่ออกมาจากสารละลายที่ขึ้นรูปเป็นแผ่นในขั้นตอนการจุ่ม การมี PEG-diamine ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาในสารละลายผสม ทำให้อัตราการแลกเปลี่ยนระหว่างน้ำและ NMP เร็วขึ้น ส่งผลให้ผิวชั้นบนบางลง และรูพรุนคล้ายนิ้วมือใหญ่ [5-6] แต่ในกรณีของ MPSf พบว่าผิวของเมมเบรนเรียบขึ้น ไม่มีรูที่

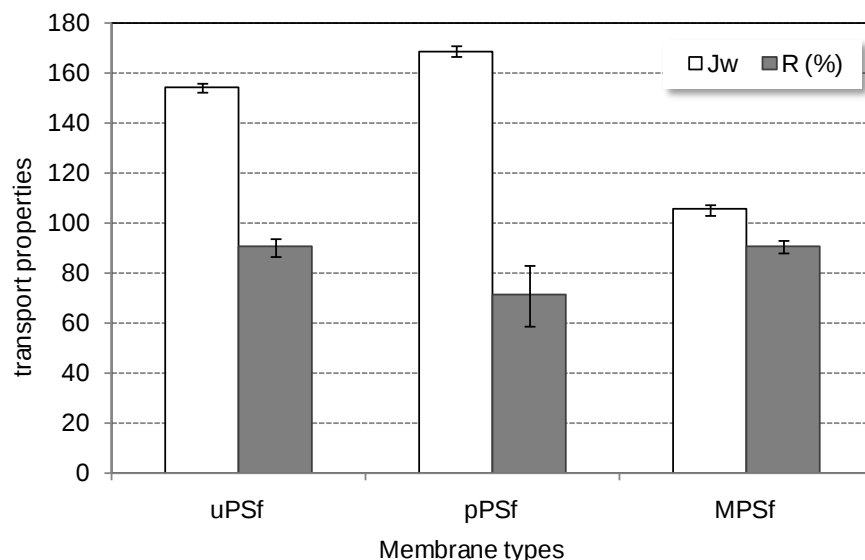
ผิว และรอยแตกที่ผิวลดลง และผิวชั้นบนมีเนื้อแน่นมากขึ้น และมีความหนามากที่สุด สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่ผิวของเมมเบรน MPSf ถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลของ PEG ที่มีความยาวของสายโซ่ยาวขึ้นเนื่องเกิดปฏิกิริยาใน S2 ซึ่งจากปรากฏการณ์นี้คาดว่าเมมเบรนที่ได้มีค่าการกักกันโปรตีน BSA สูงขึ้น ซึ่งได้จะกล่าวในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 5.17 ภาพถ่าย SEM ของเมมเบรน uPSf (ก) เมมเบรน pPSf (ข) และ MPSf (ค)

ลักษณะที่สำคัญอย่างหนึ่งสำหรับเมมเบรนที่นำมาใช้ในระบบการแยกคือต้องมีความสามารถในการให้น้ำไหลผ่านเมมเบรน หรือค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรน ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาค่าดังกล่าวที่ความดันคงที่ นอกจากนั้นการทดสอบการกักกันโปรตีน BSA ก็เป็นอีกวิธีหนึ่งสำหรับการศึกษาคัดแยกขนาดของอนุภาคที่ต้องการแยกในระบบการกรองแบบอัลตราฟิลเตรชัน BSA ถูกเลือกเป็นโปรตีนต้นแบบใช้ในงานวิจัยนี้ เพราะโปรตีน

BSA มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 67000 มีขนาดประมาณ 64 Å ซึ่งมีขนาดใหญ่อยู่ในช่วงขนาดรูพรุนของการกรองแบบอัลตราฟิลเตรชัน จึงเหมาะสมในการทดสอบการคัดแยกขนาดอนุภาคในงานวิจัยนี้



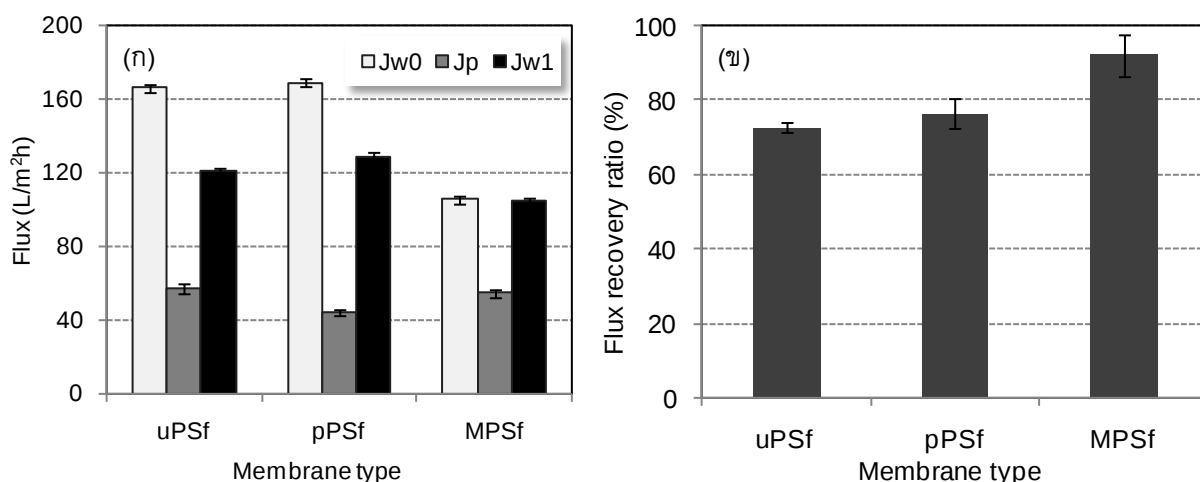
รูปที่ 5.18 สมบัติการไหลผ่านของน้ำ (transport properties) ของเมมเบรน uPSf, pPSf และ MPSf

ค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรน และการกักกันโปรตีน BSA แสดงในรูปที่ 5.18 ค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนของ uPSf มีค่าเท่ากับ 154.08 L/m²h และมีค่ามากขึ้นเป็น 168.82 L/m²h สำหรับเมมเบรน pPSf และค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนมีค่าลดลงสำหรับเมมเบรน MPSf การเพิ่มขึ้น และลดลงของค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนสอดคล้องกับสัณฐานวิทยาที่ได้จากเทคนิค SEM ในรูปที่ 5.17 ในขณะที่ค่าการกักกันโปรตีน BSA ลดลงจาก 90.54% เป็น 71.08 % สำหรับเมมเบรน uPSf และ pPSf ตามลำดับ แสดงว่า เมมเบรนชนิด pPSf มีรูพรุนบางส่วนมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของโปรตีน BSA จึงส่งผลให้ pPSf มีค่าการกักกันโปรตีนลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ uPSf ส่วนเมมเบรนที่มีการเพิ่มปริมาณสายโซ่ PEG-diamine (MPSf) พบว่าค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนมีค่าลดลง เมื่อเทียบกับ uPSf และ pPSf แต่ในขณะที่ให้ค่าการกักกันโปรตีนเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีชั้นของ PEG-diamine มาปกคลุมบนผิวเมมเบรน ทำให้การไหลผ่านของน้ำยากขึ้น ส่งผลให้ค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนลดลง แต่ค่าการกักกันโปรตีน BSA สูงขึ้น ซึ่งสามารถยืนยันผลได้จากภาพที่มีชั้นบางๆของ PEG ปกคลุมที่ผิวชั้นบนของเมมเบรน SEM (รูปที่ 5.17 (ค))

มีงานวิจัยเป็นจำนวนมากที่ให้ความสนใจในการผลิตเมมเบรนให้มีความชอบน้ำมากขึ้นเพื่อลดแนวโน้มการเกิดฟาวลิง [7-9] ที่เป็นการเพิ่มค่าการเลือกผ่านของเมมเบรน อีกทั้งยังเพิ่มอายุการใช้งานของเมมเบรนและประหยัดค่าใช้จ่ายและเวลาที่ใช้ในการทำทำความสะอาดเมมเบรนด้วย การป้องกันการฟาวลิง หรือลดความสกปรกของเมมเบรน ซึ่งเราสามารถศึกษาได้โดยใช้ชุดกรองแบบปิดตาย โดยการวัดค่าฟลักซ์ของน้ำกลั่น (J_{w0}) หลังจากนั้นวัดค่าฟลักซ์ของสารละลาย BSA (J_p) ในสารละลายบัฟเฟอร์ (pH = 7.4) ความเข้มข้น 1 g/L เป็นเวลา 60 นาที หลังจากวัดฟลักซ์ของสารละลาย BSA แล้วนำเมมเบรนมาล้างด้วยน้ำกลั่นเป็นเวลา 30 นาที นำเมมเบรนที่ผ่านการกรองสารละลายโปรตีน และล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วมาวัดค่าฟลักซ์ของน้ำกลั่นอีกครั้ง (J_{w1})

จากรูปที่ 5.19 (ก) เมื่อพิจารณาค่า J_{w0} เปรียบเทียบกับค่า J_{w1} พบว่าค่า J_{w1} มีค่าลดลงสำหรับเมมเบรนทั้งหมดที่ศึกษา แต่ในกรณีของ uPSf ค่า J_{w1} มีค่าต่ำกว่า J_{w0} มากๆ ซึ่งแสดงให้เห็นความสามารถในการทำทำความสะอาดของเมมเบรนได้น้อย เนื่องจาก uPSf มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ทำให้อนุภาคเช่น โปรตีนเกาะติดที่ผิวของเมมเบรน [10] การใช้น้ำกลั่นทำความสะอาดไม่สามารถล้างโปรตีนที่เกาะที่ผิวได้ ทำให้ค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนลดลงอย่างมาก

หลังกรองสารละลายโปรตีน กรณีเมมเบรน pPSf ค่า J_{w1} ลดลงเช่นกัน แต่เมื่อเปรียบเทียบกับ uPSf พบว่ามีการลดลงที่น้อยกว่า สามารถอธิบายได้ว่าเมื่อทำการดัดแปรผิวเมมเบรนด้วย PEG-diamine ทำให้เมมเบรนมีสมบัติชอบน้ำมากขึ้น แต่ปริมาณ PEG ที่ผิวของเมมเบรนไม่มากพอ รวมทั้งเมมเบรน pPSf ให้ค่าการกักกันโปรตีน BSA เพียง 71% (รูปที่ 5.18) แสดงว่ามีโปรตีนบางส่วนผ่านเข้าไปในรูพรุนของเมมเบรน และอุดตันภายในรูพรุน การล้างด้วยน้ำกลั่นด้วยน้ำกลั่นไม่สามารถทำความสะอาดได้ [11] แต่เมื่อพิจารณาเมมเบรน MPSf พบว่าค่า J_{w1} ลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับค่า J_{w0} สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะเมื่อเมมเบรนผ่านการดัดแปรแล้ว ที่ผิวของเมมเบรนจะถูกปกคลุมด้วยชั้นบางๆ ของโมเลกุล PEG ทำให้เมมเบรนมีสมบัติชอบน้ำมากขึ้น ความชอบน้ำของเมมเบรนทำให้ความต้านทานต่อการเกิดฟาวลิงเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เพิ่มความสามารถในการทำความสะอาดของเมมเบรนเมื่อล้างด้วยน้ำกลั่นหลังจากการกรองโปรตีน



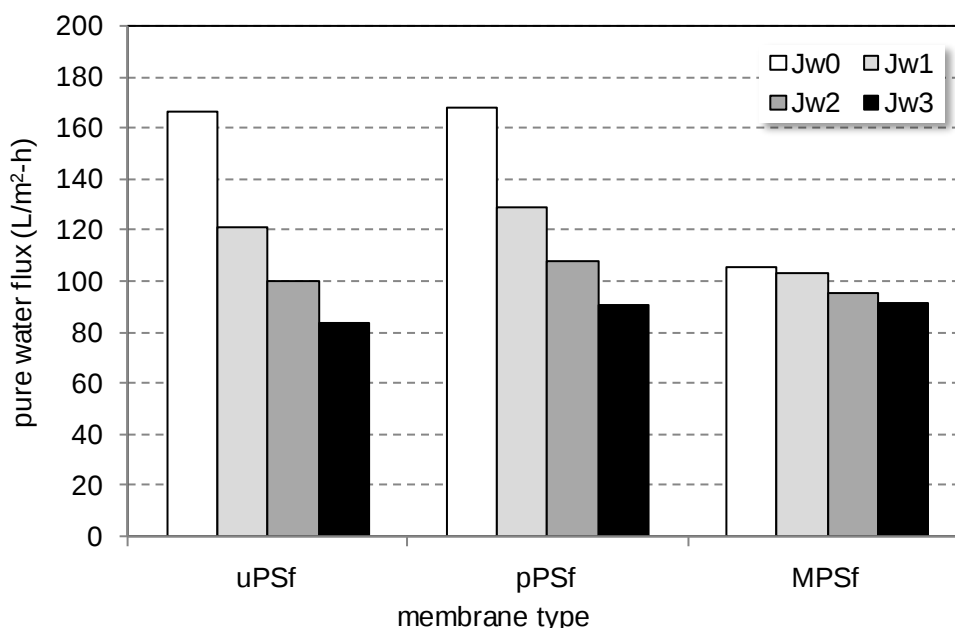
รูปที่ 5.19 (ก) ค่าฟลักซ์ของน้ำ (J_{w0}) ค่าฟลักซ์ของสารละลายโปรตีน (J_p) และค่าฟลักซ์ของน้ำหลังกรองสารละลายโปรตีน (J_{w1}) และ (ข) ค่า FRR ของเมมเบรน uPSf, pPSf และ MPSf

ค่า FRR คือ ประสิทธิภาพของเมมเบรนที่นำกลับมาใช้ใหม่ สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการที่ 5.4

$$FRR (\%) = \left(\frac{J_{w1}}{J_{w0}} \right) \times 100 \dots (5.4)$$

FRR เป็นค่าที่แสดงถึงความสามารถในการทำความสะอาดได้ของเมมเบรนซึ่งถ้าค่านี้มีค่ามาก แสดงว่าเมมเบรนมีความสามารถในการทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่นได้ ค่า FRR ของเมมเบรน uPSf, pPSf และ MPSf แสดงในรูปที่ 5.19 (ข) จากรูปพบว่าค่า FRR ของเมมเบรน MPSf มีค่าเพิ่มมากขึ้นเป็น 92.11% แต่เมมเบรน uPSf มีค่า FRR เพียง 72.74% แสดงให้เห็นว่าการมีชั้นบางๆ ของ PEG ที่ผิวของเมมเบรน ทำให้เมมเบรนมีความต้านทานในการเกิดฟาวลิงสูงขึ้น

นอกจากนั้นในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงเสถียรภาพของเมมเบรนที่เตรียมได้ โดยการศึกษา ค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนหลังจากกรองสารละลาย BSA ความเข้มข้น 1 g/L เป็นจำนวน 3 รอบ (3 cycles) แล้วนำค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนที่ได้ (J_{w0} , J_{w1} , J_{w2} และ J_{w3}) เปรียบเทียบกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.20



รูปที่ 5.20 ค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนก่อนการกรองสารละลายโปรตีน (J_{w0}) ค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนหลังการกรองสารละลายโปรตีนครั้งที่ 1 2 และ 3 (J_{w1} J_{w2} และ J_{w3} ตามลำดับ) ของเมมเบรน uPSf, pPSf และ MPSf

จากรูปที่ 5.20 พบว่าเมมเบรนที่ศึกษาทุกชนิดมีค่าไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนลดลงหลังการกรองสารละลายโปรตีนชนิด BSA แต่การลดลงของค่าไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนชนิด MPSf มีการลดลงน้อยที่สุด และเมื่อคำนวณร้อยละของการลดลงของค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนหลังการกรองสารละลาย BSA ครั้งที่ 3 ต่อค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนก่อนการกรองสารละลายโปรตีน พบว่าเมมเบรนที่ยังไม่ผ่านการดัดแปรให้ค่าการไหลผ่านลดลง 50% เมมเบรนชนิด pPSf ค่าการไหลผ่านลดลง 46% ในขณะที่เมมเบรนที่ผ่านการดัดแปร (MPSf) ให้ค่าการไหลผ่านลดลงเพียง 13% ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าเมื่อเมมเบรนมีความชอบน้ำมากขึ้น เมื่อถูกดัดแปรด้วยสารละลาย PEG-diamine ทำให้ที่ผิวของเมมเบรนปกคลุมชั้นบางๆ ของ PEG ทำให้ผิวของเมมเบรน PSf ปกคลุมด้วยโมเลกุลของน้ำ ทำให้สามารถผลักโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำออกจากผิวของเมมเบรน แสดงให้เห็นว่าเมมเบรน MPSf สามารถทำความสะอาดได้ง่าย (easy to clean) และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

เอกสารอ้างอิง

1. R. Qi, Z. Chen, and C. Zhou, Polymer. 46, 4098 (2005).
2. Q. Liu, R. Qi, Y. Shen, and C. Zhou, J. Mol. Struct. 846, 42 (2007).
3. M. Weber and W. Heckmann, Polym Bull. 40, 227 (1998).
4. Pereira, L.M., Artigo Técnico Científico. 2010, 20: 280-286.
5. Hancock, L.F., Fagan, S.M. and Ziolo, M.S. Biomaterials. 2000, 21: 725-733.
6. Park, J.Y., Acar, M.H., Akthakul, A., Kuhlman, W. and Mayes, A.M. Biomaterials. 2006, 27: 856-865
7. Bowen, W.R., Cheng, S.Y., Doneva, T.A. and Oatley, D.L. Journal of Membrane Science. 2005, 250: 1-10.

8. Su, Y., Li, C., Zhao, W., Shi, Q., Wang, H., Jiang, Z. and Zhu, S. *Journal of Membrane Science*. 2008, 322: 171-177.
9. Li, B., Zhao, W., Su, Y., Jiang, Z., Dong, X. and Liu, W. *Journal of Membrane Science*. 2009, 326: 556-563
10. Cheryan, M. and Rajagopalan, N. *Journal of Membrane Science*. 1998, 151: 13-28
11. Kang, G., Cao, Y., Zhao, H. and Yuan, Q. *Journal of Membrane Science*. 2008, 318: 227–232.

6. สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมเมมเบรนจาก PSf ซึ่งเป็นเมมเบรนที่ไม่ชอบน้ำ ปรับปรุงให้มีความชอบน้ำมากขึ้น ด้วยปฏิกิริยาที่ไม่ซับซ้อน หลีกเลี่ยงการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เป็นพิษ ซึ่งแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน และสามารถสรุปได้ดังนี้

6.1 การดัดแปร PSf ด้วย MAH โดยใช้ DCP เป็นตัวริเริ่ม

งานวิจัยนี้ได้ทำการกราฟต์ MAH บนโครงสร้างของ PSf โดยใช้ MAH และใช้ DCP เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ $^1\text{H-NMR}$ ยืนยันการเกิดการกราฟต์ MAH บนสายโซ่หลักของ PSf จากการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณการกราฟต์ MAH บน PSf สามารถสรุปได้ดังนี้ เมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น และความเข้มข้นของ MAH และ DCP มากขึ้น ส่งผลให้ปริมาณการกราฟต์เพิ่มขึ้น และพบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยมวลของ MAH ต่อ DCP เท่ากับ 1:4 และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ได้เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ MAH บนสายโซ่ PSf สูงที่สุดคือเท่ากับ 1.65%

6.2 การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง PSf-g-MAH และ PEG-diamine

เมื่อนำ PSf-g-MAH มากราฟต์กับ PEG-amine แล้วขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรน ผลจากการศึกษาด้วยเทคนิค FTIR และปริมาณการกราฟต์ของ PEG-diamine บนเมมเบรน สามารถสรุปได้ว่า PEG-diamine สามารถเกิดปฏิกิริยากับ PSf-g-MAH ทำให้ PEG กราฟต์บนโครงสร้าง PSf ด้วยพันธะโคเวเลนต์ ทำให้ได้แผ่นเมมเบรนที่มีหมู่เอมีนอิสระ

6.3 การเพิ่มปริมาณสายโซ่ PEG บนเมมเบรน pPSf

เมื่อนำ pPSf มาทำการเพิ่มความยาวสายโซ่ของ PEG บนแผ่นเมมเบรนโดยการเติม PEG-diamine เพิ่มลงไป ในสารละลาย โดยใช้ GA เป็นตัวเชื่อมโยง PEG-diamine พบว่าปริมาณการกราฟต์ของเมมเบรนเพิ่มขึ้นหลังการปฏิกิริยา และค่า CA ลดลง จากการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณการกราฟต์ หรือ graft degree (%) และค่ามุมสัมผัส น้ำ (CA) สามารถสรุปได้ดังนี้

- เวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่างเมมเบรน pPSf และ สารละลาย GA (S2) ที่แตกต่างกันคือ 5 10 และ 15 นาที ให้ค่า % GD และค่า CA ไม่แตกต่างกัน สรุปได้ว่าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 5 นาทีก็สามารถทำให้เมมเบรนมีความชอบน้ำมากขึ้น
- เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาของสารละลาย PEG-diamine นานขึ้น ค่า % GD เพิ่มขึ้น ค่า CA ลดลง และค่าทั้งสองเริ่มคงที่เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 30 นาที
- ความเข้มข้นของ GA ที่ศึกษาไม่มีผลต่อ ค่า %weight gain และค่า CA สรุปได้ว่าใช้ปริมาณ GA เพียง 0.5 v/v ก็เพียงพอต่อการเป็นตัวเชื่อมโยงระหว่าง PEG-diamine กับ PEG-diamine เข้าด้วยกัน
- เมื่อความเข้มข้นของ PEG-diamine เพิ่มขึ้น %GD เพิ่มขึ้น และพบว่าค่า CA ลดลง และพบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของ PEG-diamine เท่ากับ 6 %wt ทำให้ปริมาณการกราฟต์เพิ่มขึ้น และเมมเบรนมีสมบัติชอบน้ำมากขึ้น

จากการนำเมมเบรน pPSf ที่ผ่านการดัดแปรด้วยความเข้มข้นของ GA 0.5 %v/v เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที และความเข้มข้นของ PEG-diamine 6 %wt เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที ซึ่งเป็นสภาวะที่ดีที่สุด นำไปศึกษาสัณฐานวิทยา และสมบัติการไหลผ่านของน้ำ พบว่าเมมเบรน pPSf ให้ค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าการกักกันโปรตีน BSA ลดลงใน ขณะที่เมมเบรน MPSf มีผิวเรียบ และมีรอยแตกน้อยกว่า uPSf

นอกจากนี้ยังพบว่าที่ผิวของเมมเบรน MPSf ถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลของ PEG ทำให้ค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเมมเบรนมีค่าลดลง เมื่อเทียบกับ uPSf และ pPSf ในขณะที่ให้ค่าการกักกันโปรตีนเพิ่มขึ้น จากการทดสอบประสิทธิภาพของการนำเมมเบรนกลับมาใช้ใหม่ พบว่าเมมเบรน MPSf ให้ค่า FRR มากที่สุดถึง 92.11% เมื่อเปรียบเทียบกับค่า FRR ของเมมเบรน uPSf นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อนำเมมเบรนมาทำการทดสอบการกรองสารละลาย BSA เป็นจำนวน 3 ครั้ง และวัดค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนหลังจากกรองโปรตีนทั้ง 3 ครั้ง พบว่าการลดลงของค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนหลังการกรองสารละลาย BSA ครั้งที่ 3 ต่อดังกล่าวการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนก่อนการกรองสารละลายโปรตีน พบว่าเมมเบรนที่ยังไม่ผ่านการดัดแปรให้ค่าการไหลผ่านลดลง 50% เมมเบรนชนิด ในขณะที่เมมเบรนที่ผ่านการดัดแปร (MPSf) ให้ค่าการไหลผ่านลดลงเพียง 13% แสดงว่าเมมเบรน MPSf มีความสามารถในการต้านทานความสกปรกสูง สามารถใช้น้ำล้างเมมเบรนและนำเมมเบรนกลับมาใช้ใหม่ได้

ดังนั้นการดัดแปร PSf ด้วย PEG-diamine ในงานวิจัยนี้ เป็นวิธีการที่น่าสนใจอีกวิธีหนึ่ง เนื่องจากว่าการดัดแปร PSf ด้วย MAH และ PEG-diamine เป็นปฏิกิริยาที่ไม่ซับซ้อน ใช้สารเคมีน้อยชนิด และในขั้นตอนการดัดแปรขั้นตอนสุดท้ายใช้น้ำเป็นตัวทำละลายซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ทำให้สามารถเตรียมเมมเบรนที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการกรองสารละลายโปรตีนที่มีขนาดใหญ่กว่าโปรตีน BSA และสามารถนำเมมเบรนกลับมาใช้งานซ้ำใหม่ได้

Output ที่ได้จากโครงการ

1. Homjun A., Chinpa W., Quémener D., Jiraratananon R., and Deratani A. *Towards a Greener Way to Modify Polysulfone: Solvent-Free Grafting of Maleic Anhydride in the Presence of Dicumyl Peroxide Initiator*. Adv. Sci. Lett. **2013**; 19: 316-319

Towards a Greener Way to Modify Polysulfone: Solvent-Free Grafting of Maleic Anhydride in the Presence of Dicumyl Peroxide Initiator

Authors: Homjun, Athjima; Chinpa, Watchanida; Quémener, Damien; Jiraratananon, Ratana; Deratani, André

Source: [Advanced Science Letters](#), Volume 19, Number 1, January 2013 , pp. 316-319(4)

Publisher: [American Scientific Publishers](#)



[< previous article](#) | [view table of contents](#) | [next article >](#)

Buy & download fulltext article:

Price: \$113.00 plus tax ([Refund Policy](#))

Add to cart

OR

Buy now

Mark item

Abstract:

Polysulfone (PSf) was functionalized via a sustainable way by grafting maleic anhydride (MAH) in the presence of dicumyl peroxide (DCP) without organic solvent medium. Influences of MAH and DCP content and reaction temperature and time on grafting degree were investigated. The degree of grafting (GD) was estimated by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR). The GD was found to increase up to a maximum value and then to decrease with an increase in MAH and DCP content. The results also demonstrated that an increase in reaction time and temperature causes an increase in the GD. By Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis, it was found that the glass transition temperature (T_g) of grafted PSf was lower than that of pure PSf.

Quick Search Search[Back to results](#) | [Previous](#) 3 of 10 [Next](#)[View at Publisher](#) | [Download](#) | [Export](#) | [Print](#) | [Email](#) | [Create bibliography](#) | [Add to My list](#)

Advanced Science Letters

Volume 19, Issue 1, January 2013, Pages 316-319

Towards a greener way to modify polysulfone: Solvent-free grafting of maleic anhydride in the presence of dicumyl peroxide initiator

Homjun, A.^a, Chirpa, W.^a, Quémener, D.^b, Jiraratananon, R.^c, Deratani, A.^b^a Department of Materials Science and Technology, Prince of Songkla University, Hat-Yai, 90112, Thailand^b Institut Européen des Membranes, Université Montpellier 2 (ENSCM, UMR, CNRS), Montpellier, 34095 Cedex 05, France^c Department of Chemical Engineering, King Mongkut's University of Technology, Thonburi, Bangkok, 10140, Thailand

Abstract

[View references \(27\)](#)

Polysulfone (PSf) was functionalized via a sustainable way by grafting maleic anhydride (MAH) in the presence of dicumyl peroxide (DCP) without organic solvent medium. Influences of MAH and DCP content and reaction temperature and time on grafting degree were investigated. The degree of grafting (GD) was estimated by Fourier Transform Infra spectroscopy (FTIR). The GD was found to increase up to a maximum value and then to decrease with an increase in MAH and DCP content. The results also demonstrated that an increase in reaction time and temperature causes an increase in the GD. By Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis, it was found that the glass transition temperature (T_g) of grafted PSf was lower than that of pure PSf. © 2013 American Scientific Publishers All rights reserved.

Author keywords

Grafting; Maleic anhydride; Polysulfone

ISSN: 1536-6512 Source Type: Journal Original language: English

DOI: 10.1186/asl.2013.1889 Document Type: Article

References (27)

[View reference list](#)[Page](#) | [Export](#) | [Print](#) | [Email](#) | [Create bibliography](#)

1. Ubricht, M., Riedel, M., Marx, U.
Novel photochemical surface functionalization of polysulfone ultrafiltration membranes for covalent immobilization of biomolecules
(1996) *Journal of Membrane Science*, 120 (2), pp. 239-259. Cited 14 times.
doi: 10.1016/S0376-7388(96)00148-2
[View at Publisher](#)
2. Park, J.Y., Acar, M.H., Akthakul, A., Kuhlman, W., Mayes, A.M.
Polysulfone-graft-poly(ethylene glycol) graft copolymers for surface modification of polysulfone membranes
(2006) *Biomaterials*, 27 (6), pp. 856-865. Cited 12 times.
doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.07.010
[View at Publisher](#)
3. Wavhal, D.S., Fisher, E.R.
Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization
(2002) *Journal of Membrane Science*, 209 (1), pp. 255-269. Cited 102 times.
doi: 10.1016/S0376-7388(02)00352-6
[View at Publisher](#)

Cited by since 1996

This article has been cited 0 times in Scopus.

Inform me when this document is cited in Scopus:

[Get alert](#) | [Get feed](#)

Related documents

Showing the 2 most relevant related documents by all shared references:

Popa, A., Ayim, E., Loid, G.
Crosslinked polysulfone obtained by Wittig-Horner reaction in biphasic system
(2012) *Polymer Engineering and Science*

Park, J.Y., Acar, M.H., Akthakul, A.
Polysulfone-graft-poly(ethylene glycol) graft copolymers for surface modification of polysulfone membranes
(2006) *Biomaterials*

View all related documents based on all shared references or select the shared references to use

Find more related documents in Scopus based on:

[Authors](#) | [Keywords](#)

More By These Authors

The authors of this article have a total of 155 records in Scopus:
(Show top 5 most recent)

Gascane, S., Chirpa, W., Quémener, D., Ben Amar, R., Deratani, A.
Pore size tailoring of poly(ether imide) membrane from UF to NF range by chemical post-treatment using aminated oligomers
(2013) *Journal of Membrane Science*

Fate, R., Fekete, M., Borbuly, S., Jiraratananon, R., Ott, J., Li, R.
Long term stability of propane/propane separation using AgNO₃ solution

[Add Apps](#) | [Help](#)