

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์แอมฟิฟิลิกไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดพอลิแลคติกแอซิด-พอลิเอทิลีน
ไกลคอล-พอลิแลคติกแอซิดเพื่อการตัดแปรมembraneชนิดพอลิอีเทอร์ซัลโฟนชีวฐาน

Synthesis of Amphiphilic Tri-block Copolymer Poly(lactic acid)-
Poly(ethylene glycol)-Poly(lactic acid) for the Modification of
Bio-based Polyethersulfone Membrane



ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ยุพิน ภูพวก
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยนเรศวร

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร
วันลงทะเบียน 15 ธ.ค. 2564
เลขทะเบียน 1039700
เลขเรียกหนังสือ ๖ ๐๐
๖๙๒

A47
๗๒๒๖
๒๕๖๐

สนับสนุนโดย
งบประมาณรายได้มหาวิทยาลัยนเรศวร
ปีงบประมาณ 2560

บทสรุปผู้บริหาร (Executive summary)

1. รายละเอียดเกี่ยวกับโครงการวิจัย

1.1 ชื่อโครงการวิจัย

ภาษาไทย: การสังเคราะห์แอมฟิฟิลิกไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดพอลิแลคติกแอซิด-พอลิเอทิลีนไกลคอล-พอลิแลคติกแอซิดเพื่อการดัดแปรเมมเบรนชนิดพอลิอีเทอร์ซัลโฟนฐานชีวภาพ

ภาษาอังกฤษ: synthesis of amphiphilic tri-block copolymer poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol)-poly(lactic acid) for the Modification of bio-based Polyethersulfone Membrane)

1.2 ชื่อคณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ยूपิน ภูพวก
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์
ตำบลท่าโพธิ์ อำเภอเมือง จังหวัดพิจิตร
โทรศัพท์ 0-5596-3446
อีเมลล์ yupinp@nu.ac.th

1.3 งบประมาณและระยะเวลาทำการวิจัย

ได้รับเงินงบประมาณรายได้ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560
งบประมาณที่ได้รับ 220,000 บาท (สองแสนสองหมื่นบาทถ้วน)
ระยะเวลาทำการวิจัย ตั้งแต่ 1 มกราคม พ.ศ.2560 ถึง 31 ธันวาคม พ.ศ.2560

2. สรุปโครงการวิจัย

พอลิอีเทอร์ซัลโฟนเป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ที่ถูกใช้อย่างแพร่หลาย แต่มีราคาสูง เพื่อที่จะลดค่าใช้จ่ายในการใช้งาน จึงมีการผสมพอลิเมอร์ที่มีราคาถูกและหาได้ง่าย เนื่องจากพอลิแลคติกแอซิดมีราคาถูกและมีคุณสมบัติไฮโดรโฟบิกที่สามารถเข้ากันได้กับพอลิอีเทอร์ซัลโฟน จากคุณสมบัติไฮโดรโฟบิกของพอลิอีเทอร์ซัลโฟนทำให้สามารถเกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลไฮโดรโฟบิกของเมมเบรนและตัวทำละลายในสารละลายส่งผลให้เมมเบรนเกิดการอุดตัน ทำให้มีการเพิ่มค่าใช้จ่ายในกระบวนการทำงาน และการอุดตันทำให้เมมเบรนมีอายุการใช้งานที่สั้นลง แนวทางที่นำมาแก้ไขปัญหานี้คือการเพิ่มคุณสมบัติไฮโดรฟิลิกของเมมเบรน

โดยงานวิจัยนี้ได้มีการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ของ PLA-PEG-PLA ขึ้นมาเพื่อที่จะศึกษาอัตราส่วนและวิธีการที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ PLA-PEG-PLA ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้มีการใช้อัตราส่วนของพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ที่แตกต่างกัน แล้วทำการเปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลและสมบัติทางความร้อน

ด้วยเทคนิค ^1H NMR และ HMBC ปรากฏว่าผลการสังเคราะห์ไม่พบความสัมพันธ์ระหว่างคาร์บอนและโปรตอนในตำแหน่ง C_1, H_4 และ C_3, H_4 ที่จะแสดงให้เห็นว่าเกิดโคพอลิเมอร์

นอกจากนี้งานวิจัยนี้ได้ทดลองนำพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอล มาผสมกับพอลิอีเทอร์ซัลโฟนเพื่อขึ้นรูปเป็นเมมเบรน จากการทดลองพบว่า เมมเบรนที่ผสมกับพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอล มีคุณสมบัติไฮโดรฟิลิกเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนแบบธรรมดา สามารถยืนยันการเพิ่มขึ้นของคุณสมบัติโดยการลดลงของมุมสัมผัสของน้ำบนผิวเมมเบรน และการเพิ่มขึ้นของการดูดซับน้ำของเมมเบรน ซึ่งเมมเบรนที่ผสม 5% ของพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอลแสดงค่าที่ผลการทดสอบที่สุด มีค่ามุมสัมผัสของน้ำบนผิวเมมเบรนลดลงถึง 65.1° และการดูดซับน้ำเพิ่มขึ้นถึง 4.94 จากผลการทดลองดังกล่าวมีอิทธิพลกับการดูดซับโปรตีนของเมมเบรน โดยเมมเบรนที่มีคุณสมบัติไฮโดรฟิลิกสูงสามารถลดการดูดซับของโปรตีน ส่งผลให้ลดการอุดตันของเมมเบรนด้วยเช่นกัน นอกจากนี้การเพิ่มพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอลช่วยลดขนาดของรูพรุน จึงสามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอลในเมมเบรนสามารถปรับปรุงคุณสมบัติไฮโดรฟิลิกของพอลิอีเทอร์ซัลโฟนเมมเบรนได้

3. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

ผลการศึกษาที่ได้จากการวิจัยในครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ตีพิมพ์ผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติในวารสาร Key Engineering Materials (Q3, Scopus)

Yupin Phuphuak*, Thidarat Loythaworn, "Antifouling Property and Morphology of Polyethersulfone Membranes Blended with Bio-Based Amphiphilic Polymer Additives" Key Engineering Materials, 2019.

ชื่อโครงการวิจัย : การสังเคราะห์แอมฟิฟิลิกโคพอลิเมอร์ชนิดพอลิแลคติกแอซิด-พอลิเอทิลีนไกลคอล-พอลิแลคติกแอซิดเพื่อการดัดแปรเมมเบรนชนิดพอลิอีเทอร์ซัลโฟนชีวฐาน

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัย : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ยุพิน ภูพวง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิแลคติกแอซิด - พอลิเอทิลีนไกลคอล - พอลิแลคติกแอซิด (PLA-PEG-PLA block copolymer) ที่มีความยาวของสายโซ่พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ที่แตกต่างกัน และงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาหาคุณสมบัติทางเคมีและน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค nuclear magnetic resonance (NMR) และหาคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential scanning calorimeter (DSC) จากการทดลองพบว่า ตัวอย่าง PEG600PLA1 มีความยาวสายโซ่ของพอลิแลคติกแอซิด (Poly lactic acid, PLA) และน้ำหนักโมเลกุลของ PLA-PEG-PLA block copolymer มากที่สุด อย่างไรก็ตามจากผลทดสอบด้วยเทคนิค HMBC ไม่พบความสัมพันธ์ระหว่างคาร์บอนและโปรตอนในตำแหน่ง C_1, H_4 และ C_3, H_4 ที่จะแสดงให้เห็นว่าเกิดโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA กับ PEG และจากเทคนิค DSC พบว่า T_g ของ PLA-PEG-PLA มีค่าน้อยกว่า $25^\circ C$ ซึ่งน้อยกว่า T_g ของ PLA จากนั้นได้ทดลองนำพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอลมาผสมกับพอลิอีเทอร์ซัลโฟน พบว่าเมมเบรนที่ผสมกับพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอล มีคุณสมบัติไฮโดรฟิลิกเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนแบบธรรมดา สามารถยืนยันการเพิ่มขึ้นของคุณสมบัติโดยการลดลงของมุมสัมผัสของน้ำบนผิวเมมเบรน และการเพิ่มขึ้นของการดูดซับน้ำของเมมเบรน ซึ่งเมมเบรนที่ผสม 5% ของพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอลแสดงค่าที่ผลการทดสอบที่สุด มีค่ามุมสัมผัสของน้ำบนผิวเมมเบรนลดลงถึง 65.1° และการดูดซับน้ำเพิ่มขึ้นถึง 4.94 จากผลการทดลองดังกล่าวมีอิทธิพลกับการดูดซับโปรตีนของเมมเบรน โดยเมมเบรนที่มีคุณสมบัติไฮโดรฟิลิกสูงสามารถลดการดูดซับของโปรตีน ส่งผลให้ลดการอุดตันของเมมเบรนด้วยเช่นกัน นอกจากนี้การเพิ่มพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอลช่วยลดขนาดของรูพรุน จึงสามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอลในเมมเบรนสามารถปรับปรุงคุณสมบัติไฮโดรฟิลิกของพอลิอีเทอร์ซัลโฟนเมมเบรนได้

คำสำคัญ: พอลิแลคติกแอซิด พอลิเอทิลีนไกลคอล โคพอลิเมอร์ พอลิอีเทอร์ซัลโฟน ไฮโดรฟิลิก การอุดตัน

Project Title: Synthesis of amphiphilic tri-block copolymer polylactic acid-polyethylene glycol-polylactic acid for the Modification of bio-based Polyethersulfone Membrane

Researcher: Assistant Prof. Dr. Yupin Phuphuak

Abstract

These works are based on synthesis of PLA-PEG-PLA block copolymer with different chain lengths of Polyethylene glycols. Chemical structure and thermal properties of synthesized copolymers were characterized by nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$ and HMBC), and differential scanning calorimeter (DSC) technique. The experiments showed that PEG600PLA1 have the highest chain length of poly lactic acid (PLA) and molecular weight of PLA-PEG-PLA block copolymer. From HMBC, There is no correlation between carbon and protons in positions C1, H4, and C3, H4 to confirm existence of copolymer. From DSC measurement, the T_g of the synthesized polymer was less than $25\text{ }^\circ\text{C}$ which was lower than that of neat PLA. This would be possible that PEG acts as plasticizer for PLA. Furthermore, PES membrane was blended with PLA and PEG. All blended membranes displayed higher hydrophilic than neat PES membrane confirmed by lower water contact angle (WCA) and higher water adsorption. Membrane with 5% PLA/PEG gave WCA as 65.1° and water adsorption for 4.94 which were the best value. These results were influential protein adsorption, *i.e.* membrane with high hydrophilicity decreased protein adsorption which cause to reduce membrane fouling. Moreover, increasing addition of PLA/PEG reduced pore size of membrane matrix. It can be summarized that addition of PLA/PEG improved hydrophilicity of PES-membrane.

Key words: PLA, PEG, copolymer, polyethersulfone, hydrophilicity, antifouling

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง การสังเคราะห์แอมฟิฟิลิกไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดพอลิแลคติกแอซิด-พอลิเอทิลีนไกลคอล-พอลิแลคติกแอซิดเพื่อการดัดแปรเมมเบรนชนิดพอลิอีเทอร์ซัลโฟนชีวฐาน (synthesis of amphiphilic tri-block copolymer poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol)-poly(lactic acid) for the Modification of bio-based Polyethersulfone Membrane) สัญญา เลขที่ R2560C163 ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณรายได้ กองทุนวิจัย มหาวิทยาลัยนเรศวร ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560 เป็นจำนวนเงิน 220,000 บาท (สองแสนสองหมื่นบาทถ้วน)

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณมหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ได้สนับสนุนงบประมาณสำหรับการศึกษาวิจัยในครั้งนี้ และขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่เอื้อเฟื้อสถานที่และอุปกรณ์ต่างๆ ตลอดระยะเวลาการดำเนินการวิจัย ทำให้โครงการวิจัยนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี



ผู้วิจัย

20 กันยายน 2562

สารบัญ

		หน้า
บทสรุปผู้บริหาร		ก
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)		ค
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)		ง
กิตติกรรมประกาศ		จ
สารบัญ		ฉ
สารบัญตาราง		ช
สารบัญรูป		ฌ
บทที่ 1	บทนำ	1
	1.1 ความสำคัญและที่มาของการทำวิจัย	1
	1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
	1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
	1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2	ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม	4
	2.1 การดัดแปรเมมเบรน (Membrane modification)	6
	2.1.1 การดัดแปรเมมเบรนแบบ Bulk	7
	2.1.2 เมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนแบบเคลือบผิว (Surface-coating PES membrane)	10
	2.1.3 การผสม (Blending)	12
	2.2 เทคนิคการวิเคราะห์คุณสมบัติของเมมเบรน	13
	2.2.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี	14
	2.2.2 การวิเคราะห์รูปร่างสัณฐานวิทยาและโครงสร้างทางกายภาพ	14
	2.2.3 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพการใช้งาน	14
	2.2.4 การวิเคราะห์ความทนทานของเมมเบรน	14
บทที่ 3	วิธีการดำเนินงานวิจัย	15
	3.1 อุปกรณ์ สารเคมี และเครื่องมือวิเคราะห์	15
	3.2 ขั้นตอนการทดลอง	17
	3.2.1 การสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ PLA-PEG-PLA	17
	3.2.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของบล็อกโคพอลิเมอร์ PLA-PEG-PLA	18

บทที่ 4	ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	24
4.1	ผลการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ PLA-PEG-PLA	24
4.1.1	โครงสร้างโมเลกุลและความยาวสายโซ่ของบล็อกโคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค NMR	24
4.1.2	โครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิค ^{13}C NMR	26
4.1.3	การวิเคราะห์ความสัมพันธ์พันธะหลายพันธะ (HMBC)	27
4.1.4	ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค (DSC)	29
4.2	การเตรียมเมมเบรนพอลิเอทีเทอร์ซิลโฟนผสม PLA และ PEG	31
4.2.1	ลักษณะสัณฐานวิทยาของเมมเบรน (Membrane Morphology)	31
4.2.2	การวัดสมบัติความชอบน้ำ (Hydrophilicity measurement)	33
4.2.3	การอุดตันจากการดูดซับ (Adsorption fouling)	35
4.2.4	สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)	36
บทที่ 5	สรุปผลการวิจัยและเสนอแนะ	40
5.1	สรุปผลการวิจัย	40
5.2	ข้อเสนอแนะ	41
	เอกสารอ้างอิง	42
	ภาคผนวก	45



สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	แสดงปริมาณของ Lactic acid และ PEG ที่ใช้ในการทดลอง	17
3.2	แสดงอัตราส่วนส่วนประกอบของเมมเบรน	19
3.3	การเตรียมชุดโปรตีนมาตรฐาน Human Serum Albumin (HSA)	22
4.1	ความยาวสายโซ่ที่ได้จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$	26
4.2	สมบัติทางความร้อนโดยพิจารณาจากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ด้วยเทคนิค DSC	30
4.3	มุมสัมผัสของน้ำของเมมเบรน PES ที่ไม่ผสม PLA/PEG และเมมเบรนที่ผสม PLA/PEG	33
4.4	การดูดซับน้ำของเมมเบรน PES ที่ไม่ผสม PLA/PEG และเมมเบรนที่ผสม PLA/PEG	34
4.5	ความเข้มข้นของโปรตีนก่อนและหลังการดูดซับบนพื้นผิวเมมเบรน	36
4.6	สมบัติเชิงกลของของเมมเบรน PES ที่ไม่ผสม PLA/PEG และเมมเบรนที่ผสม PLA/PEG	39



สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเตตราฟลูออโรเอทิลีน พอลิอีเทอร์ซัลโฟนและพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน	4
2.2	โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด (PLA)	5
2.3	การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดจากกรดแลคติก	5
2.4	ซัลโฟเนชันของพอลิอีเทอร์ซัลโฟน	8
2.5	การสังเคราะห์ พอลิอีเทอร์ซัลโฟน ที่มีฟังก์ชันต่างๆ	9
2.6	แผนภาพแสดงการ Plasma treatment ของแก๊สออกซิเจนบนเมมเบรน	12
3.1	กระบวนการเตรียมเมมเบรน	19
4.1	แสดงสเปกตรัม ¹ H-NMR ของ: (a) PLA, (b) PEG2000, (c) PLEG 520, (d) PLEG510 และ (e) PLEG506	25
4.2	แสดงสเปกตรัม ¹³ C-NMR ของ: (a) PLA, (b) PEG2000, (c) PLEG520, (d) PLEG510 และ (e) PLEG506	27
4.3	แสดง HMBC สเปกตรัมของ PLEG506	28
4.4	แสดง HMBC สเปกตรัมของ PLEG510	28
4.5	แสดง HMBC สเปกตรัมของ PLEG520	29
4.6	แสดงสมบัติทางความร้อนซึ่งพิจารณาที่การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA, PLEG420, และ PLEG520	30
4.7	ภาพตัดขวางของเมมเบรนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีกำลังขยาย 1000x (ก) PES/PLA/PEG-0 (ข) PES/PLA/PEG-2 (ค) PES/PLA/PEG-3 (ง) PES/PLA/PEG-4 และ (จ) PES/PLA/PEG-5.	32
4.8	การกระจายตัวของรูพรุนในเมมเบรนแต่ละชนิด	33
4.9	มุมสัมผัสของน้ำและการดูดซับน้ำของเมมเบรน	35
4.10	น้ำหนักการดูดซับของโปรตีน Human serum albumin (HSA) บนพื้นผิวเมมเบรน	35
4.11	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tensile stress และ ค่า Tensile strain ของ: (ก) PES/PLA/PEG-0 (ข) PES/PLA/PEG-2 (ค) PES/PLA/PEG-3 (ง) PES/PLA/PEG-4 และ (จ) PES/PLA/PEG-5.	37

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของการทำวิจัย

เมมเบรนชนิดพอลิอีเทอร์ซัลโฟน (Polyethersulfone, PES) เป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในทางการแพทย์ เช่น ทำไตเทียม (Artificial kidney) สำหรับการฟอกเลือดเพื่อขจัดของเสียในเลือดออกจากร่างกาย และอุปกรณ์ทางการแพทย์อื่นๆ เช่น เฮโมไดอะไลซิส (Hemodialysis) เฮโมฟิลเตรชัน (Hemofiltration) พลาสมาฟีเรซิส (Plasmapheresis) และ เครื่องเก็บพลาสมา (Plasma collection) เนื่องจากเมมเบรน พอลิอีเทอร์ซัลโฟน เป็นวัสดุที่มีความแข็งแรง ทนทานต่อความชื้นในอากาศและสารเคมีได้ดี มีความเสถียรในน้ำ สามารถผลิตได้ง่าย และนิยมใช้เป็นตัวขวางกั้น (barrier) ในกระบวนการแยกได้อีกด้วย

อย่างไรก็ตาม ในกระบวนการฟอกเลือดดังกล่าว เมื่อเลือดเข้าไปในเมมเบรน พอลิอีเทอร์ซัลโฟน โปรตีนอัลบูมิน (Albumin) ในเลือดจะถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของเมมเบรน และชั้นที่เกิดการดูดซับโปรตีนอัลบูมินนั้นจะมีประสิทธิภาพการใช้งานลดลง เช่น เกิดการเกาะบนผนังเมมเบรน การไหลรวมกัน และการแข็งตัว ซึ่งการอุดตันของเมมเบรนในระหว่างการใช้งานนี้เป็นผลมาจากการที่เมมเบรน พอลิอีเทอร์ซัลโฟน มีคุณสมบัติความเป็นไฮโดรโฟบิก (Hydrophobicity) สูงนั่นเอง ซึ่งถือเป็นข้อจำกัดของเมมเบรน พอลิอีเทอร์ซัลโฟน ซึ่งสาเหตุหลักของการอุดตันของเมมเบรนคือเกิดการดูดซับของสารละลายที่ไม่มีขั้ว และอนุภาคหรือแบคทีเรียชนิดไฮโดรโฟบิก ทำให้สิ้นเปลืองพลังงานที่ใช้ในการกรอง อายุการใช้งานของเมมเบรนสั้นลง และไม่สามารถคาดคะเนประสิทธิภาพการใช้งานของเมมเบรนได้ นอกจากนี้ความเข้ากันได้กับเลือดก็ยังไม่ดีพอ ในการใช้งานทางการแพทย์จึงจำเป็นต้องมีการคิดสารป้องกันการแข็งตัวของเลือดในระหว่างการใช้งานด้วย

ดังนั้นทิศทางการวิจัยในปัจจุบันจึงมุ่งเน้นเพื่อพัฒนาวัสดุเมมเบรนในด้านการช่วยลดการอุดตันและเพิ่มความเข้ากันได้กับเลือดหรือร่างกายมนุษย์ อย่างไรก็ตาม วัสดุทางเลือกอื่นๆ ก็ยังไม่สามารถนำมาให้แทน พอลิอีเทอร์ซัลโฟน ได้ดีเท่าที่ควร เนื่องจากความทนทานต่ำและราคาแพง เช่น เมมเบรนชนิดไฮโดรฟิลิก (Hydrophilic membrane) และมีแนวโน้มจะเกิดการบวมในสภาวะที่มีน้ำ ทำให้ความแข็งแรงลดลงและไม่เป็นที่ยอมรับ ดังนั้นวิธีที่ดีที่สุดคือการดัดแปรโครงสร้างและองค์ประกอบของเมมเบรน พอลิอีเทอร์ซัลโฟน หรือ พอลิอีเทอร์ซัลโฟน ที่มีอยู่แล้ว เพื่อเพิ่มคุณสมบัติต้านทานการอุดตัน (Antifouling property) ความเข้ากันได้กับร่างกายมนุษย์ และคุณสมบัติเฉพาะอื่นๆ ตามวัตถุประสงค์ของการทำงาน ที่ผ่านมามีการศึกษาเกี่ยวกับการดัดแปรคุณสมบัติของเมมเบรนเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้กับเลือด ได้แก่ การผสม (Blending) การเคลือบ (Coating) การปรับปรุงสภาพผิวทางกายภาพและการกราฟติงกับพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ เป็นต้น ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเมมเบรนชนิดใหม่ที่ทำจากพอลิเมอร์ชีวภาพที่มีลักษณะเป็นเส้นใยกลวง (hollow fiber membrane) เพื่อใช้ในกระบวนการฟอกเลือดด้วยเครื่องไตเทียม ซึ่งทดสอบแล้วว่าเป็นตัวกรองเลือดที่ให้ประสิทธิภาพสูง มีความเข้ากันได้ดีทางชีวภาพ และควบคุมการ

สลายตัวได้ดี เส้นใยกลวงนี้มีแนวโน้มที่จะนำมาใช้ในกระบวนการฟอกเลือดเพื่อแทนที่วัสดุชนิดเก่าที่ทำด้วยพอลิเมอร์จากปิโตรเลียม

ด้วยความเข้ากันได้ที่ดีทางชีวภาพของพอลิแลคติกแอซิด ((Polylactic acid, PLA) ต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่าและที่สำคัญมาจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน (Renewable resources) จึงไม่ขึ้นอยู่กับแหล่งทรัพยากรจากปิโตรเลียม ยิ่งกว่านั้นพอลิแลคติกแอซิดยังสามารถย่อยสลายได้โดยการฝังหลังจากการใช้งานซึ่งช่วยลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย แต่ข้อจำกัดของพอลิแลคติกแอซิด คือมีความเป็นไฮโดรโฟบิกค่อนข้างสูง จึงจำเป็นต้องหาวัสดุชนิดอื่นเพื่อเพิ่มสภาพความเป็นไฮโดรฟิลิก (Hydrophilicity) ของเมมเบรน

พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) เป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน คือหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ซึ่งมีสภาพความเป็นไฮโดรฟิลิกสูง และมีการนำไปใช้ในทางการแพทย์และเครื่องสำอางอย่างกว้างขวาง

งานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะสังเคราะห์ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิด PLA-PEG-PLA เพื่อให้มีสภาพเป็นได้ทั้งไฮโดรโฟบิกและไฮโดรฟิลิกในตัว หรือที่เรียกว่าคุณสมบัติแอมฟิฟิลิก (Amphiphilicity) แล้วนำมาผสมกับเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟน เพื่อปรับปรุงให้มีสภาพต้านทานการอุดตันของโปรตีนในระหว่างการฟอกเลือดและเพิ่มความเข้ากันได้ทางชีวภาพอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาอัตราส่วนและวิธีการที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของพอลิแลคติกแอซิด-พอลิเอทิลีนไกลคอล-พอลิแลคติกแอซิด (PLA-PEG-PLA)
2. เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมเมมเบรน
3. เพื่อเตรียมเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนและเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนที่ผสมกับ PLA และ PEG
4. เพื่อทดสอบสมบัติของเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนและเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนที่ผสมกับพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอล

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ของโคพอลิเมอร์ PLA-PEG-PLA โดยใช้น้ำหนักโมเลกุลและปริมาณของโพลิเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน
2. ตรวจสอบคุณสมบัติทางเคมีของสังเคราะห์ด้วยเทคนิค ^1H nuclear magnetic resonance (H-NMR), หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค Gel permeation chromatography (GPC), และคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential scanning calorimeter (DSC)
3. กำหนดสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมเมมเบรน
4. เตรียมเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนและเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนที่ผสมกับพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอลโดยวิธี Non-solvent induced phase separation (NIPS)

5. เปรียบเทียบสมบัติของเมมเบรน เช่น ลักษณะพื้นฐานวิทยาของเมมเบรน สมบัติความชอบน้ำ สมบัติการดูดตันที่เกิดจากการดูดซับ และสมบัติเชิงกล ของเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนและเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนที่ผสมกับพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์แอมฟีฟิลิกบล็อกโคพอลิเมอร์ PLA-PEG-PLA ได้
2. ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมเมมเบรน และพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอล สามารถนำไปใช้ในการเพิ่มสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนได้

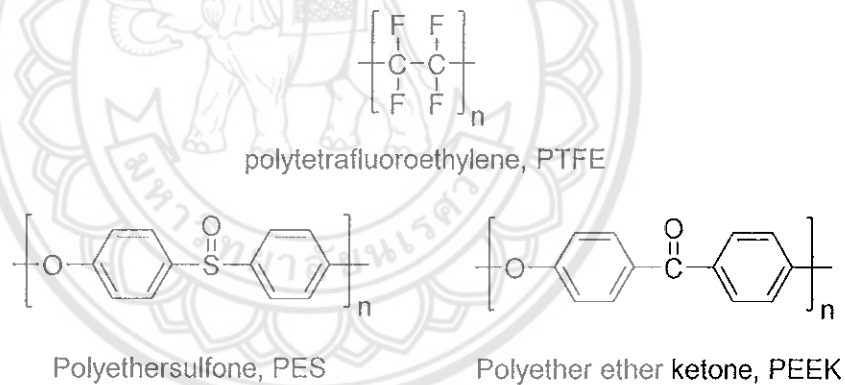


บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

พอลิอีเทอร์ซัลโฟน (Polyethersulfone, PES) ถือเป็นหนึ่งในวัสดุพอลิเมอร์ที่มีความสำคัญและมีการใช้อย่างกว้างขวางในการแยกสารหรือการบำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรม เป็นพลาสติกที่มีคุณสมบัติพิเศษ (High Performance Plastics) สำหรับใช้งานเฉพาะทาง เนื่องจากทนความร้อน ทนกรด ทนด่าง มีความลื่น ไม่ติดภาชนะง่าย เป็นต้น เมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนมีความเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันและการเกิดไฮโดรไลซิส เตรียมได้ด้วยวิธีการกลับเฟส (Phase inversion method) โดยโครงสร้างของเมมเบรนที่เตรียมได้จะขึ้นกับองค์ประกอบ ความเข้มข้น ตัวทำละลาย สารเติมแต่ง อุณหภูมิของสารละลายพอลิอีเทอร์ซัลโฟน หรือสภาวะแวดล้อมอื่นๆ¹

พลาสติกประเภทนี้มีราคาสูงมากตามคุณสมบัติพิเศษแต่ละชนิด ตัวอย่างพลาสติกประเภทนี้ได้แก่ พอลิตetraฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE หรือ Teflon) และพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน (Poly Ether Ether Ketone - PEEK) ดังแสดงโครงสร้างโมเลกุลในรูปที่ 2.1 ซึ่งพลาสติกเหล่านี้ยังมีปริมาณการใช้ไม่มากนักและต้องใช้เทคโนโลยีขั้นสูงในการผลิต



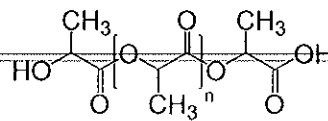
รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของพอลิตetraฟลูออโรเอทิลีน พอลิอีเทอร์ซัลโฟนและพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน

อย่างไรก็ตาม จากการที่เมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟน มีคุณสมบัติความเป็นไฮโดรโฟบิก (hydrophobicity) สูง ซึ่งถือเป็นข้อจำกัดของเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟน ซึ่งเป็นสาเหตุหลักของการอุดตันของเมมเบรนคือเกิดการดูดซับของสารละลายที่ไม่มีขั้ว และอนุภาคหรือแบคทีเรียชนิดไฮโดรโฟบิก นอกจากนี้ความเข้ากันได้ทางชีวภาพก็ยังไม่ดีพอ

พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) หรือพอลิแลคไทด์ (Polylactide) เป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมมากที่สุดในประเภทพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพกลุ่มพอลิเอสเทอร์ที่มีสายโซ่ตรง (Aliphatic polyester) มีคุณสมบัติความเป็นไฮโดรโฟบิกค่อนข้างสูง จึงไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายได้ดีใน

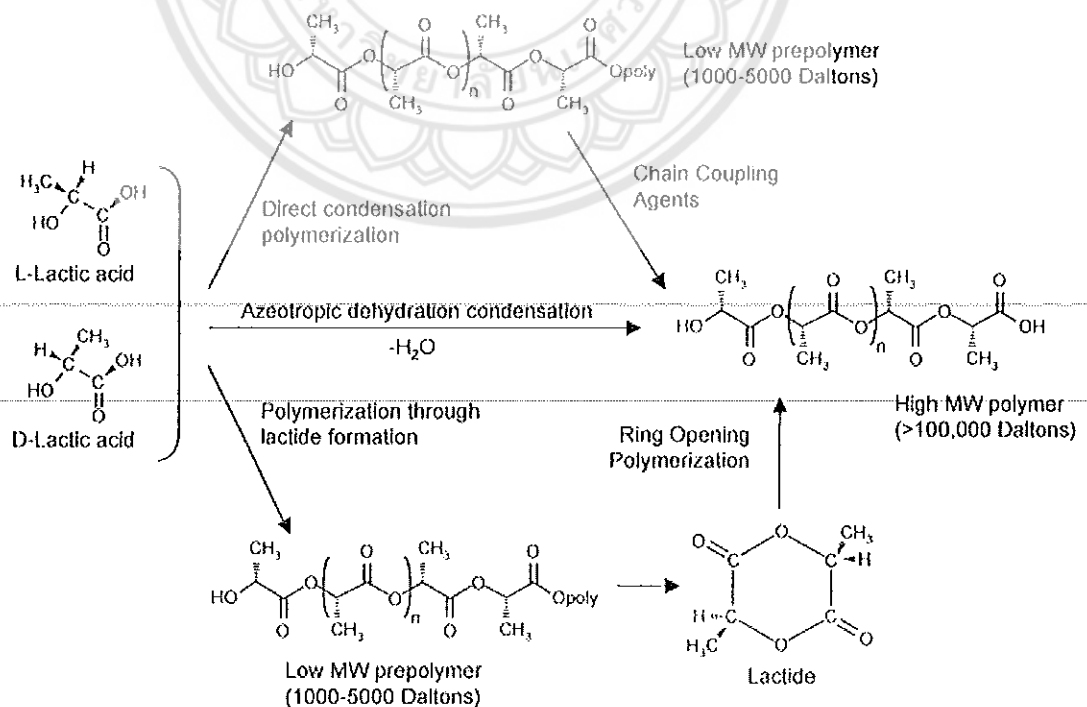
ตัวทำละลายอินทรีย์กลุ่มคลอรีเนตและฟลูออรีเนต (Chlorinated or Fluorinated organic solvents) ไดออกเซน (Dioxane) ไดออกโซเลน (Dioxolane) ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO) และฟูเรน (Furane)

สำหรับการผลิตเพื่อการค้าอย่างแพร่หลายในขณะนี้ สามารถสังเคราะห์ได้จากกรดแลคติก (Lactic acid) ซึ่งได้จากการกระบวนการหมักผลผลิตทางการเกษตรจำพวกแป้งหรือน้ำตาล ดังนั้นพืชที่มีแป้งหรือน้ำตาล เป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ข้าวโพด ข้าวสาลี มันสำปะหลัง หรืออ้อย เป็นต้น จึงสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตได้ ซึ่งทรัพยากรเหล่านี้สามารถสร้างขึ้นทดแทนใหม่ได้อย่างต่อเนื่อง



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด (PLA)

การผลิตพอลิแลคติกแอซิดอาจกระทำโดยสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นแบบอะซีโอโทรปิก (Azeotropic dehydrative condensation) ปฏิกิริยาการควบแน่นโดยตรง (Direct condensation polymerization) และ/หรือการสังเคราะห์ผ่านการเกิดแลคไทด์ (Lactide formation) พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง (มากกว่า 100,000 ดาลตัน) ในเชิงพาณิชย์สังเคราะห์ได้โดยผ่านการเปิดวง (Ring opening polymerization) ของแลคไทด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดจากกรดแลคติก²

พอลิแลคติกแอซิดได้รับการยอมรับถึงความเป็นไปได้ในการทดแทนพลาสติกโพลีเอทิลีน (Commodity plastics) เช่น พอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) พอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP) พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET) ได้ เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพที่คล้ายคลึงกัน สามารถขึ้นรูปได้ด้วยเทคนิคการขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกทั่วไป เช่น กระบวนการการอัดรีด (extrusion) กระบวนการฉีด (Injection molding) เป็นต้น พอลิแลคติกแอซิดมีความใส มีสมบัติการขวางกันแก๊สที่เหมาะสมกับการผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์ ปัจจุบันผลิตภัณฑ์พอลิแลคติกแอซิดมีหลากหลายประเภทในท้องตลาดเช่น ซองและถุงพลาสติก กล่อง ถ้วย ขวดน้ำ ที่เป็นผลิตภัณฑ์ใช้ครั้งเดียวทิ้ง (Disposal products) รวมถึงผลิตภัณฑ์ที่ใช้กึ่งถาวร เช่น ขวดแชมพู หน้ากากโทรศัพท์มือถือ และผลิตภัณฑ์ที่ใช้ถาวร เช่น กล่องอำนวยความสะดวกในรถยนต์

นอกจากนี้พอลิแลคติกแอซิดยังเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต (Non toxicity) สามารถเข้ากับเนื้อเยื่อ (Biocompatibility) และถูกดูดซึมได้โดยระบบชีวภาพในร่างกาย (Bioresorbability) จึงทำให้พอลิแลคติกแอซิดเป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูงสำหรับใช้งานในทางการแพทย์ และถูกนำมาใช้ทางด้านนี้มานานกว่า 2 ทศวรรษ เช่น ไหมเย็บแผล (sutures) ตัวเย็บแผล (Staples) วัสดุปิดแผล (Wound dressing) อุปกรณ์ฝังในร่างกาย (Surgical implants) อุปกรณ์สำหรับยึดกระดูก (Orthopedic fixation devices) วัสดุสำหรับนำพาหรือปลดปล่อยตัวยา (Drug carrier) ซึ่งสามารถควบคุมอัตราและระยะเวลาในการปลดปล่อยยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ

พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) เป็นวัสดุพอลิเมอร์ชนิดพอลิอีเทอร์ ที่มีการนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมทางการแพทย์และเครื่องสำอางอย่างมากมาย ซึ่งพอลิเอทิลีนไกลคอลยังรู้จักกันในชื่อ พอลิเอทิลีนออกไซด์ (Polyethylene oxide (PEO) ซึ่งขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล โดยโครงสร้างทางเคมีประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน คือหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) โครงสร้างโดยทั่วไปคือ $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ ซึ่งมีสภาพเป็นไฮโดรฟิลิกสูงหรือมีความชอบน้ำสูงนั่นเอง

จากคุณสมบัติที่ดีในการเป็นไฮโดรฟิลิกสูงของพอลิเอทิลีนไกลคอลนี้เอง จึงทำให้สามารถนำไปผสมกับสารอื่นๆ เพื่อเพิ่มความเป็นไฮโดรฟิลิก ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากมาย เช่น ผลิตภัณฑ์ยา เครื่องสำอาง ครีม โลชั่น เป็นต้น โดยพอลิเอทิลีนไกลคอลเองมีหลายชนิดแตกต่างกันไปตามน้ำหนักโมเลกุล และด้วยความสามารถในการละลาย (Solubility) และการเข้ากันได้ (Compatibility) ที่หลากหลาย ความเป็นพิษต่ำ ทำให้มีการนำพอลิเอทิลีนไกลคอลเข้ามาใช้ในการผลิตยาในทางการแพทย์และเครื่องสำอางหลายชนิด เช่น มีการนำ PEG 3350 มาทำเป็นยาระบาย หรือมีการเพิ่มอเล็กโทรไลต์ในพอลิเอทิลีนไกลคอล เพื่อการล้างลำไส้ของคนไข้ก่อนเข้ารับการรักษา นอกจากนี้ยังนำมาใช้เพื่อให้ยาอยู่ในร่างกายนานขึ้น เช่น PEG-interferon alpha ที่นำมาใช้รักษา Hepatitis C เป็นต้น

2.1 การดัดแปรเมมเบรน (Membrane modification)

สำหรับการดัดแปรเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟน หลักๆ มีอยู่ 3 วิธี คือ (1) การดัดแปรแบบ Bulk แล้วนำไปเตรียมเป็นเมมเบรนอีกที (2) การดัดแปรพื้นผิวของเมมเบรน (3) การผสม (Blending) ซึ่งใช้ได้ทั้ง

แบบ Bulk และแบบเฉพาะบนพื้นผิว โดยวิธีการตัดแปรต่างๆ นี้ ช่วยให้ทราบถึงความเหมาะสมระหว่างสภาวะที่เป็นไฮโดรโฟบิกและไฮโดรฟิลิก มีการเพิ่มความเป็นไฮโดรฟิลิกตรงส่วนรูพรุนของเมมเบรน ซึ่งเป็นส่วนที่มีสภาพเป็นบวกบนฟลักซ์และการลดลงของการอุดตัน นอกจากนี้ยังเพิ่มความเข้ากันได้ทางชีวภาพและการตอบสนองต่อสิ่งเร้าด้วย มีรายงานเกี่ยวกับวิธีการตัดแปรเมมเบรนโดยการอบ (Annealing) เมมเบรนที่มีรูพรุนโดยการให้ความร้อน^{3,4} ในรายงานเกี่ยวกับเมมเบรนต่างๆ มีการใช้เทคนิคต่างๆ สำหรับการตัดแปรพื้นผิวของเมมเบรน ไม่ว่าจะเป็นการตัดแปรทางกายภาพ ทางเคมี หรือการผสมแบบ bulk⁵

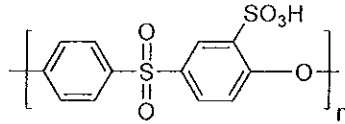
Pinnau และ Freeman⁴ ได้สรุปวิธีการตัดแปรเมมเบรนต่างๆ ที่มีการใช้งานกันโดยทั่วไป ได้แก่ การเคลือบบนพื้นผิว (Surface coating) การบำบัดด้วยวิธีทางเคมี (เช่น การทำปฏิกิริยาฟลูออรีเนชัน Crosslinking และไฮโดรไลซิส) การบำบัดด้วยความร้อนและตัวทำละลาย Van der Bruggen⁶ แสดงวิธีการตัดแปรทั้งทางเคมีและเคมีกายภาพ เพื่อใช้ในการเพิ่มความเป็นไฮโดรฟิลิกของเมมเบรนชนิดนาโน (Nanofiltration, NF) ซึ่งการเพิ่มความเป็นไฮโดรฟิลิกของเมมเบรนมีหลากหลายวิธี ได้แก่ (1) การทำพอลิเมอร์เชื่อมแบบกราฟติง (Grafting polymerization) เป็นการติดมอนอเมอร์ชนิดไฮโดรฟิลิกบนพื้นผิวของเมมเบรนอีกที (2) การทำบำบัดด้วยพลาสมา (Plasma treatment) เป็นการใส่หมู่ฟังก์ชันอื่นๆ บนพื้นผิวเมมเบรน และ (3) การดูดซับทางกายภาพ (Physical pre-adsorption) ของสารที่เป็นไฮโดรฟิลิกลงบนพื้นผิวเมมเบรน ซึ่งโดยความเป็นจริง ยังมีวิธีการตัดแปรเมมเบรนพอลิเอเธอร์ซัลโฟนอีกมากมาย เช่น การผสมและการเคลือบบนพื้นผิว⁷⁻¹⁷ วิธีใช้ภาพเหนี่ยวนำให้เกิดกราฟติง (Photo-induced grafting),¹⁸ การใช้รังสีแกมมา (Gamma ray)¹⁹⁻²¹ และลำแสงอิเล็กตรอนเหนี่ยวนำให้เกิดกราฟติง²² การบำบัดด้วยพลาสมาและพลาสมาเหนี่ยวนำให้เกิดกราฟติง²³⁻³⁰ ความร้อนเหนี่ยวนำให้เกิดกราฟติงและ Immobilization³¹⁻³⁷ และวิธี ATRP^{38, 39}

ในการพัฒนาทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มีการพัฒนาเทคนิคการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์เชื่อมแบบใหม่ๆ มากมาย เช่น การทำพอลิเมอร์เชื่อมแบบ RAFT และ Click chemistry และเทคนิคดังกล่าวนี้ก็สามารถใช้ได้กับการพัฒนาเมมเบรนพอลิเอเธอร์ซัลโฟน แต่ปัจจุบันยังไม่พบรายงานดังกล่าว

2.1.1 การตัดแปรเมมเบรนแบบ Bulk

1) ซัลโฟเนชัน (Sulfonation)

ซัลโฟเนชันเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เป็นการเติมหมู่กรดซัลโฟนิก (SO_3H) ในโครงสร้างโมเลกุลหรือไอออนแทนที่อะตอมไฮโดรเจน โดยปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของพอลิเอเธอร์ซัลโฟน คือการเติมหมู่ซัลโฟนิกในวงอะโรมาติกของพอลิเอเธอร์ซัลโฟน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophilic substitution) โดยหมู่ซัลโฟนิกที่เข้าไปแทนที่อะตอมไฮโดรเจนจะเข้าในตำแหน่งออร์โท (Ortho) ของวงเบนซิน ซึ่งสอดคล้องกับออกซิเจนอะตอมของหมู่เอเธอร์บนสายโซ่หลัก ซึ่งออกซิเจนมีความเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนของทำให้ตำแหน่งออร์โทพร้อมที่จะเกิดการรับอิเล็กตรอนได้^{40, 41} สิ่งที่ยากคือการทำ Sulfonate พอลิเอเธอร์ซัลโฟน แมทริกซ์ เนื่องจากผลของแรงผลักอิเล็กตรอนของหมู่ซัลโฟนิก ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ซึ่งไปขัดขวางการแทนที่ของวงอะโรมาติก



รูปที่ 2.4 ซัลโฟเนชันของพอลิอีเทอร์ซัลโฟน

การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันจะทำก่อนการเตรียมเมมเบรนโดยใช้สาร Sulfonating agent เช่น กรดคลอโรซัลโฟนิก (Chlorosulfonic acid, ClSO_3H),^{40, 42-44} กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, H_2SO_4),^{45, 46} ไตรเมทิลไซลิลคลอโรซัลเฟต (Trimethyl silylchlorosulfate, $(\text{CH}_3)_3\text{SiSO}_3\text{Cl}$),⁴⁷⁻⁴⁹ และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3)⁵⁰

วิธีการทำซัลโฟเนชันมีวิธีการคล้ายกับวิธีอื่นๆ คือเริ่มจากการกวนสารละลายพอลิเมอร์ แล้วค่อยๆ หยดที่ละหยดที่อุณหภูมิคงที่ หลังจากทำปฏิกิริยาเสร็จแล้ว ก็จะตกตะกอนพอลิเมอร์ในของเหลวเย็น แล้วแยกออกโดยการกรอง แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำ DI แล้วจึงอบให้แห้ง สำหรับประสิทธิภาพการติดหมู่ซัลโฟนิค (Degree of sulfonation หรือ DS) มักจะหาเฉพาะในการการซัลโฟเนชันของ พอลิอีเทอร์ซัลโฟน แบบ Bulk modification เท่านั้น ซึ่งค่า DS ที่ได้นี้จะเป็ผลมาจากชนิดของสาร Sulfonating agent ที่ใช้ เวลาของการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ และอัตราส่วนของสาร sulfonating agent ต่อพอลิอีเทอร์ซัลโฟน โดยอุณหภูมิที่ใช้จะมีผลอย่างมากต่อค่า DS ที่ได้ กล่าวคือ ยิ่งอุณหภูมิสูงก็ยิ่งทำให้ได้ค่า DS มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม สิ่งที่ควรคำนึงอีกอย่างคือการขาดของสายโซ่ระหว่างการทำปฏิกิริยา และยิ่งใช้เวลานานก็จะส่งผลให้ค่า DS เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแล้วจะลดลงอย่างช้าๆ ค่า DS สามารถหาได้จากการวัดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange capacity, IEC) ของ พอลิอีเทอร์ซัลโฟน ที่ถูกติดด้วยหมู่ซัลโฟนิค ซึ่ง IEC นี้ นิยามได้ว่าเป็นอัตราส่วนของปริมาณโปรตอน H^+ ที่แลกเปลี่ยนกับน้ำหนักของฟิล์มพอลิเมอร์แห้ง หลังจากการแลกเปลี่ยน ค่า IEC หาได้จากการไทเทรตกลับ (Back titration) ของ ซัลโฟเนตเตดพอลิอีเทอร์ซัลโฟน ในรูปกรด โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยสมมติว่าหมู่ซัลโฟนิคถูกใช้ทั้งหมด ถือเป็นค่าเฉลี่ยนั่นเอง นอกจากนี้ยังมีเทคนิคอื่นที่ใช้หาค่า DS ได้แก่ เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ FTIR⁵¹

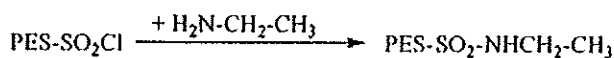
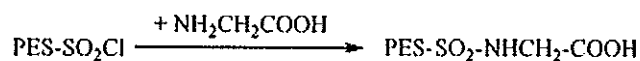
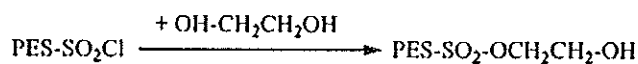
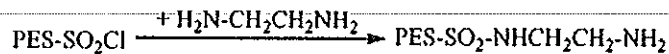
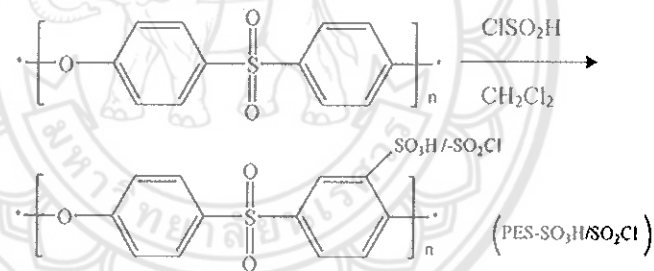
2) กราฟติ่งหมู่คาร์บอกซิล

การเติมหมู่คาร์บอกซิลทำให้เพิ่มความเป็นไฮโดรฟิลิกให้กับเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนได้ โดยสามารถพิสูจน์ได้จากการวัดค่า Contact angle และกรวัดค่าการดูดซับน้ำ⁵² ซึ่งจะแตกต่างจาก พอลิอีเทอร์ซัลโฟน คือ การสังเคราะห์คาร์บอกซิลเลทเตดพอลิอีเทอร์ซัลโฟน ต้องใช้พลังงานมากกว่า และมักจะใช้คู่กับการฉายรังสีแกมมา เพื่อให้เกิดการติดหมู่คาร์บอกซิล จะต้องใส่สารละลายกรดอะคริลิก (Acrylic acid, AA) และผงพอลิอีเทอร์ซัลโฟน ในหลอดแก้วที่มีการกำหนดปริมาณสารเติมแต่งแล้ว แล้วให้แก๊สไนโตรเจนเข้าไปในหลอดแก้วก่อนจะปิดให้สนิทแล้วจึงฉายรังสีที่อุณหภูมิ 60 °C เมื่อถึงเวลาที่กำหนด ผลพอลิอีเทอร์ซัลโฟน ที่ติดหมู่คาร์บอกซิลแล้วจะถูกกรองและล้างด้วยน้ำ DI ในเครื่องสกัดแบบซีออกเล็ท เป็นเวลา 3 วัน เพื่อให้การกำจัดสารพวกไฮโมพอลิเมอร์อย่างสมบูรณ์ โดยในระหว่างการสกัด

จะต้องเปลี่ยนน้ำ DI อย่างสม่ำเสมอเป็นประจำทุกวัน ท้ายสุดผง PES-g-PAA จะถูกทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 °C ภายใต้ระบบสุญญากาศจนกว่าน้ำหนักจะคงที่²¹

3) การกราฟหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ

จากการศึกษา⁵³ มีการสังเคราะห์เพื่อให้ได้เมมเบรนพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟน ที่มีหมู่ฟังก์ชันต่างๆ อันดับแรกคือการเติมหมู่ซัลโฟนิคโดยใช้กรดคลอโรซัลฟิวริกแล้วเติมหมู่คลอโรโดยใช้ฟอสฟอรัสเพนตะคลอไรด์ ดังนั้นหมู่คลอโรซัลฟิวริก (-SO₂Cl) จะถูกเติมเข้าไปในพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟนได้สำเร็จและได้ค่า DS ประมาณ 15% เนื่องจากหมู่คลอโรซัลฟิวริกมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาพอที่จะเปลี่ยนไปเป็นหมู่อะมิโน (-NH₂) การเปลี่ยนหมู่คลอโรซัลฟิวริกที่มีพันธะโควาเลนต์ซึ่งทำให้การใช้งานเมมเบรน พอลิเอทีเทอร์ซัลโฟนกว้างขวางขึ้น ซึ่งในการศึกษานี้ หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) หมู่คาร์บอกซิล (-COOH) หมู่อะมิโน (-NH₂) และหมู่เมทิล (-CH₃) จะถูกกราฟลงบนเมมเบรนพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟนโดยการทำปฏิกิริยาของหมู่คลอโรซัลโฟนิลและหมู่อะมิโน ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 5 ล่าสุด Shi et al.³⁷ พัฒนาวิธีการกราฟ MAA บนพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟน เมทริกซ์โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide, BPO) เป็นสารเริ่มต้น โดยทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous polymerization) และใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย เนื่องจากการเคลื่อนที่ของสายโซ่ PMAA ด้วยค่า pH ดังนั้นความสามารถในการขึ้นรูปเมมเบรนจากพอลิเมอร์ที่ถูกกราฟ จึงขึ้นกับค่า pH โดยตรง ซึ่งที่ค่า pH ต่ำๆ จะมีผลมากกว่าค่า pH สูงๆ



รูปที่ 2.5 การสังเคราะห์ พอลิเอทีเทอร์ซัลโฟน ที่มีฟังก์ชันต่างๆ⁵¹

2.1.2 เมมเบรนพอลิเอทีเออร์ซัลโฟนแบบเคลือบผิว (Surface-coating PES membrane)

การเคลือบผิวเป็นวิธีที่มีชั้นฟิล์มบาง (Thin film layer, TFL) เคลือบอยู่บนผิวหน้าของเมมเบรน การใช้วิธีเคลือบผิวนี้ สามารถใช้เตรียมเมมเบรนแบบรูพรุน UF/MF ได้ ซึ่งเราสามารถวิเคราะห์คุณสมบัติของเมมเบรนพอลิเอทีเออร์ซัลโฟนที่ถูกเคลือบได้โดยการวัดด้วยเทคนิค XPS Water contact angle SEM FTIR ATR-FTIR WAXD และ Rutherford Backscattering Spectrometry หรือ RBS และอื่นๆ Ma และคณะ⁵⁴ ทำการเคลือบพอลิไวนิลแอลกอฮอล์หรือ PVA ลงบนผิวหน้าของเมมเบรน พอลิเอทีเออร์ซัลโฟน ตามด้วยการทำ Crosslinking ของ PVA เพื่อเพิ่มคุณสมบัติต้านทานการอุดตัน พบว่าความเป็นไฮโดรฟิลิก ของผิวหน้าเมมเบรนเพิ่มขึ้น สายโซ่ PVA มีการกระจายตัวบนเมมเบรนไฮโดรโฟบิกได้ดี การดูดซับของ PVA มีประสิทธิภาพในการลดการอุดตันของเมมเบรนได้ดี และอายุการใช้งานยาวนานขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการเกิด Crosslinking ของแต่ละชั้นฟิล์มที่เคลือบบนผิวหน้าของเมมเบรนนั่นเอง นอกจากนี้ยังมีการผสมพาสสารประกอบอนินทรีย์ เช่น ซีโอไลต์⁵⁵ อะลูมินา (Al_2O_3)⁵⁶ เซอร์โคเนีย (ZrO_2)⁵⁷ และไทเทเนียม (TiO_2)⁵⁸ เพื่อช่วยในการปรับปรุงประสิทธิภาพของเมมเบรนพอลิเอทีเออร์ซัลโฟนอีกด้วย

1) การเคลือบผิวโดยการเกิดพอลิเมอร์เซชันระหว่างเฟส (Interfacial polymerization)

เทคนิคการเคลือบผิวมักเป็นวิธีที่ไม่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น สำหรับวิธีพอลิเมอร์เซชันระหว่างเฟสนี้ ปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันจะเกิดขึ้นที่บริเวณรอยต่อของสารละลาย 2 ชนิดที่แยกชั้นกัน โดยทั่วไปจะเกิดขึ้นเมื่อนำมอนอเมอร์ละลายที่ในน้ำและมอนอเมอร์ที่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์มาผสมกันจะเกิดพื้นผิวรอยต่อระหว่างน้ำกับตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่ละลายเข้าด้วยกัน การใช้วิธีพอลิเมอร์เซชันระหว่างเฟสนี้ พอลิเมอร์จะถูกเคลือบบนผิวหน้าและผิวของรูพรุนในเมมเบรน เนื่องจากการเคลือบของชั้นฟิล์มบาง เมมเบรนชนิด MF หรือ UF สามารถเปลี่ยนไปเป็น NF ได้ อย่างไรก็ตาม การดัดแปรเมมเบรนพอลิเอทีเออร์ซัลโฟน มักทำในรูปแบบแผ่นบาง (Flat-sheet) เนื่องจากมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนการเคลือบ และเป็นการยากที่จะทำการดัดแปรด้วยวิธีนี้ในรูปแบบเส้นใยกลวง

2) การกราฟเมมเบรนพอลิเอทีเออร์ซัลโฟนด้วยแสง (Photo-induced grafting PES membrane)

ในการดัดแปรเมมเบรนพอลิเอทีเออร์ซัลโฟนนี้ เทคนิคการทำปฏิกิริยาเคมีบนผิวด้วยการใช้แสง เป็นอีกวิธีที่น่าสนใจและมีประโยชน์หลากหลาย เนื่องจากเป็นวิธีที่ทำในสภาวะไม่รุนแรงและใช้อุณหภูมิต่ำ และหากต้องการให้มี selectivity ที่สูงเราสามารถเลือกมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ไวต่อความยาวคลื่นที่เราต้องการและสามารถใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมได้ด้วย¹⁸

อย่างไรก็ตาม วิธีนี้มักนิยมใช้กับเมมเบรนแบบแผ่นบางมากกว่าแบบเส้นใยกลวง เนื่องจากทำได้ง่ายกว่า มีรายงานออกมามากมายเกี่ยวกับการดัดแปรพื้นผิวของพอลิเมอร์ เช่น พอลิโอฟีนส์ โดยการฉายรังสียูวีเพื่อให้เกิดการกราฟของมอนอเมอร์ไวนิล Yamagishi และคณะ⁵⁹ เป็นคนแรกที่ใช้วิธีฉายรังสียูวีให้เกิดกราฟตั้งเพื่อดัดแปรเมมเบรนพอลิเอทีเออร์ซัลโฟน พบว่าพอลิเอทีเออร์ซัลโฟน มีความว่องไวต่อแสงโดยไม่จำเป็นต้องใช้สาร Photoinitiator ล่าสุด He และคณะ⁶⁰ ดัดแปรพอลิเมอร์เมมเบรนโดยการฉายแสง ซึ่ง

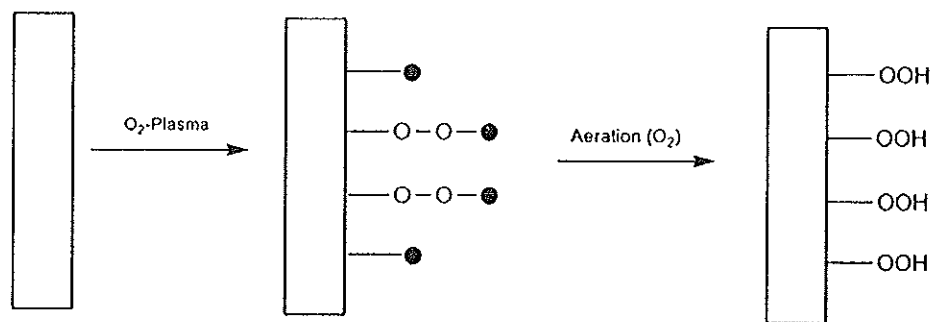
เป็นการตอกย้ำว่าแสงมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาบนเมมเบรนซึ่งขึ้นกับธรรมชาติของส่วนขวางกันของเมมเบรน (เช่น ที่มีรูพรุนกับไม่มีรูพรุน มีประจุกับไม่มีประจุ หรือเกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาอื่นๆ)

3) การกราฟเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนด้วยรังสีแกมมาและลำแสงอิเล็กตรอน/ไอออน (Gamma ray and electron/ion beam-induced grafting PES membranes)

จากที่กล่าวข้างต้น PMAA และ PAA สามารถกราฟลงบนผิพอลิอีเทอร์ซัลโฟนโดยการฉายรังสีแกมมาเพื่อให้เกิดกราฟพอลิเมโรเซชัน²¹ จากนั้นตัดแปรงพอลิอีเทอร์ซัลโฟน ด้วยค่า pH ต่างๆ Filho และ Gomes¹⁹ ศึกษาการฉายรังสีเพื่อให้สไตรีน กราฟลงบนฟิล์มพอลิอีเทอร์ซัลโฟน ในสารละลายโดยใช้รังสีแกมมาจากโคบอลต์ 60 วัสดุตั้งต้นเตรียมโดยวิธีขึ้นรูปด้วยสารละลายพอลิเมอร์ เมมเบรนที่ถูกกราฟจะมีสายโซ่พอลิสไตรีนเป็นสายโซ่ข้าง ซึ่งอาจเกิดซัลโฟเนทจนกลายเป็นสารนำโปรตอนเพื่อใช้เป็นเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิง การเคลื่อนที่ของพลังงานที่เกิดจากการฉายรังสีแกมมาจะเหนี่ยวนำให้เกิดการแตกของพันธะเคมีทำให้เกิดสารอนุมูลอิสระ ซึ่งมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว สารอนุมูลอิสระนี้จะเป็นตัวเริ่มต้นให้เกิดพอลิเมโรเซชัน ซึ่งเป็นที่ทราบกันว่ารังสีแกมมามีพลังงานสูงมาก สามารถกระตุ้นให้เกิดการแตกพันธะเคมีได้ และทำให้เมมเบรนที่ได้มีความแข็งแรง ดังนั้นวิธีนี้จึงไม่ค่อยนิยมใช้ในการตัดแปรงเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟน อีกวิธีหนึ่งที่ใช้คือการฉายลำแสงไอออนเพื่อให้เกิดการกราฟ โดยการสร้างแอคทีฟไซด์บนผิวเมมเบรน มอนอเมอร์บางตัวจะสามารถกราฟได้ ซึ่งวิธีนี้จะทำให้ได้เมมเบรนที่มีไอออนบวกและไอออนลบ

4) การกราฟเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟนด้วยพลาสมา (Plasma-induced grafting polymerization)

การทำ Plasma treatment เป็นการเตรียมผิวหน้าเมมเบรนให้มีความเป็นไฮโดรฟิลิกตลอดทั่วทั้งโครงสร้างของเมมเบรน ซึ่งเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟน ก็สามารถทำได้โดยการปล่อยพลาสมาบนผิวหน้าด้วยไอออนของแก๊สหรือน้ำ^{29, 30} การทำ Plasma treatment สามารถใช้ได้เป็นแหล่งให้อนุมูลอิสระได้ ซึ่งทำหน้าที่เป็นแอคทีฟไซด์สำหรับการเกิดพอลิเมโรเซชันแบบกราฟ การเกิดไอออนเซชันของแก๊สสามารถเกิดได้โดยการให้อิเล็กตรอนที่ความถี่สูง เช่น คลื่นไมโครเวฟและคลื่นวิทยุ สารพลาสมาที่ปล่อยออกมาจะกระตุ้นให้โมเลกุลที่อยู่บนผิวชั้นบนสุดของเมมเบรนมีความเป็นไฮโดรฟิลิกเพิ่มขึ้น โดยจะไม่ส่งผลกระทบต่อเนื้อผิวชั้นในของเมมเบรน²⁹ การทำ Plasma treatment จะช่วยให้เกิดหมู่ฟังก์ชันบนผิวเมมเบรนได้โดยการปรับเปลี่ยนพารามิเตอร์จะได้พื้นผิวที่มีคุณสมบัติที่หลากหลาย แก๊สที่นำมาใช้ทำพลาสมาในการตัดแปรงเมมเบรนพอลิอีเทอร์ซัลโฟน ได้แก่ อาร์กอน²⁸ คาร์บอนไดออกไซด์^{27, 30} ไนโตรเจน²⁶ แอมโมเนีย²⁵ ออกซิเจน^{28, 61} และน้ำ²⁴ โดยผิวหน้าเมมเบรนจะถูกยิงด้วยไอออนพลาสมาเกิดเป็นอนุมูลอิสระ และจะเกิดพันธะ C-C C-H และ C-S แต่ไม่เกิดใน C-C และ C-H ของวงเบนซิน ซึ่งจะคล้ายกับการแตกตัวด้วยแสง สารอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นนี้สามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลแก๊สต่อไปอีก (ขึ้นกับชนิดของพลาสมา) ดังแสดงในรูปที่ 6 อนุมูลอิสระที่เหลือจะรวมกับออกซิเจนหรือไนโตรเจนหลังจากสัมผัสกับอากาศ ในการทำ Plasma treatment หมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่จะเป็นหมู่ไฮดรอกซิล คาร์บอนิล และคาร์บอกซิล



รูปที่ 2.6 แผนภาพแสดงการ Plasma treatment ของแก๊สออกซิเจนบนเมมเบรน⁶¹

5 การกราฟเมมเบรนพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟนด้วยความร้อน (Thermal-induced grafting polymerization)

วิธีนี้เป็นวิธีตัดแปรมเมมเบรนพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟน ที่ทำได้ง่ายและสะดวก มักจะใช้สารตั้งต้นหรือสารช่วยให้เกิดการแตกตัว (Cleavage agent) นอกจากนี้พวกโมเลกุลชีวภาพมากมาย เช่น เอนไซม์ โปรตีนและกรดอะมิโนสามารถฝังตัวและเกิดพันธะโควาเลนต์บนผิวเมมเบรนได้ง่าย

6) การเกิด ATRP บนพื้นผิวเมมเบรน (Surface-initiated ATRP)

การเกิดปฏิกิริยา Atom transfer radical polymerization (ATRP) เป็นอีกหนึ่งวิธีที่สะดวกสำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบกราฟ เนื่องจากสามารถทำได้ในสถานะที่ไม่รุนแรงและใช้ได้กับมอนอเมอร์ที่หลากหลายในการทำพอลิเมอร์เซชันที่มีการควบคุมโครงสร้าง ดังนั้นวิธีกราฟโดยการทำ ATRP เพื่อตัดแปรมเมมเบรนมีอยู่ 3 วิธี ได้แก่ Grafting-through, grafting-to และ grafting-from โดยคำนึงถึงการสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้งานของโคพอลิเมอร์ อย่างไรก็ตาม ปัจจุบันยังมีรายงานน้อยมากเกี่ยวกับการตัดแปรมเมมเบรนโดยใช้การเกิด ATRP บนผิว³⁹ การทำคลอโรเมทิลเลชันของพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟน โดยวิธีง่ายๆ ทำให้ได้หมู่เบนซิลคลอไรด์บนพื้นผิวซึ่งจะเป็นสารเริ่มต้นสำหรับการทำ ATRP ของเมมเบรนพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟน พอลิเมอร์แบบแปร่งที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นไฮโดรฟิลิก เช่น พอลิเอทิลีนโกลเมทิลครีเลท (PEGMA) และโซเดียม 4-สไตรีนซัลโฟเนท (NaStS) และบล็อกโคพอลิเมอร์ ล้วนสังเคราะห์ได้จากวิธี ATRP โดยเมมเบรน PEGMA-g-PES มีความต้านทานการดูดซับโปรตีนได้ดีมาก

2.1.3 การผสม (Blending)

การผสมเป็นวิธีที่ง่าย สะดวกและเป็นที่ยอมรับที่สุดในการตัดแปรมเมมเบรนทั้งในแบบแผ่นบางและแบบเส้นใยกลาง ถึงแม้บางครั้งผลที่ได้อาจไม่ดีเท่าที่ควร การผสมพอลิเมอร์ที่มีความเป็นไฮโดรฟิลิก เช่น พอลิไวนิลไพร์โรลิโดน (Polyvinylpyrrolidone, PVP)⁸ และพอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethyleneglycol, PEG)⁹ ช่วยให้การตัดแปรมเมมเบรนพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟน ทำได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ PVP และ PEG ยังทำหน้าที่ช่วยให้เกิดรูพรุนด้วย (Pore-forming agent) เมื่อความเป็นไฮโดรฟิลิกเพิ่มขึ้น ทำให้สมบัติการต้านทานการอุดตันและความเข้ากันได้ทางชีวภาพเพิ่มขึ้นด้วย^{8, 62} อย่างไรก็ตามการผสมพอลิเมอร์ดังกล่าวยังพบ

ปัญหาการไหลแยกออกของพอลิเมอร์สองชนิดอยู่ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการใช้แอมฟิฟิลิกโคพอลิเมอร์เข้ามาช่วยด้วยเพื่อแก้ปัญหาการแยกของพอลิเมอร์⁶³ เนื่องจากโครงสร้างของแอมฟิฟิลิกโคพอลิเมอร์มีผลต่อโครงสร้างและคุณสมบัติของเมมเบรน กล่าวคือความเป็นไฮโดรโฟบิกของสายโซ่แอมฟิฟิลิกโคพอลิเมอร์โดยทั่วไปจะช่วยเพิ่มความเข้ากันได้กับวัสดุเมมเบรนที่จำเพาะ ขณะที่สายโซ่ไฮโดรฟิลิกมีหน้าที่ในการเพิ่มความเข้ากันได้ของไฮโดรฟิลิกและต้านทานการอุดตันให้กับเมมเบรน การศึกษาวัสดุเมมเบรน ส่วนใหญ่จะใช้เมมเบรนชนิด PVDF PVC PSF PES และ Poly(phthalazine ether sulfone ketone) (PPESK) เป็นต้น โครงสร้างและสมบัติของเมมเบรนผสมเหล่านี้จะถูกควบคุมทางเทอร์โมไดนามิกส์และจลนศาสตร์ของระบบการผลิตเมมเบรน พบว่าระหว่างการผลิตเมมเบรน แอมฟิฟิลิกโคพอลิเมอร์จะเกิดการรวมตัวและจัดเรียงตัวเอง บนพื้นผิวของเมมเบรน การเคลือบของแอมฟิฟิลิกโคพอลิเมอร์บนพื้นผิวเมมเบรนจะช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ของไฮโดรฟิลิกและความสามารถในการต้านทานการอุดตันของเมมเบรนพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนได้ จากผลดังกล่าวจึงเกิดวิธีการใหม่ๆ ในการตัดแปรเมมเบรน นั่นคือการตัดแปรพื้นผิวโดยวิธีต่างๆ คือการผสม (Blending) นอกจากนี้หมู่ฟังก์ชันในแอมฟิฟิลิกโคพอลิเมอร์ยังช่วยให้เมมเบรนมีสมบัติที่พิเศษ เช่น ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ การตอบสนองต่อสภาวะแวดล้อมต่างๆ และช่วยในการทำงานของเอนไซม์

Zhu และคณะวิจัย⁶⁴ สังเคราะห์ Styrene-maleic anhydride (SMA) โคพอลิเมอร์แบบสลับที่มีมวลโมเลกุลสูง ($M_w > 106$) ด้วยระบบ Super critical carbon dioxide (SCCO₂) และใช้สารเติมแต่งชนิดไฮโดรฟิลิกพอลิเมอร์ในการเตรียมเมมเบรนพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟน และพื้นผิวของเมมเบรนเต็มไปด้วย SMA นั่นคือเมมเบรนผสม PES/SMA ที่มีการเพิ่มความเข้ากันได้ของไฮโดรฟิลิกที่พื้นผิวและต้านทานการดูดซับโปรตีน นอกจากนี้กลุ่มวิจัยนี้ยังสังเคราะห์แอมฟิฟิลิกโคพอลิเมอร์แบบกราฟของ SMA บนสายโซ่หลักเมทอกซี PEG โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างหมู่แอนไฮไดรด์และไฮดรอกซิล และใช้เป็นสารเติมแต่งในการเตรียมเมมเบรนพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟนโดยเทคนิคการกลับเฟส เมมเบรน SMA-g-mPEGs สามารถรักษาสภาพพื้นผิวไม่ให้อายุเสื่อมสภาพในระหว่างการล้างเนื่องจากการมีมวลโมเลกุลสูงและมีรูปร่างคล้ายหวี Jiang และคณะ¹⁵ เตรียมโคพอลิเมอร์ชนิดแอมฟิฟิลิกพลูโรนิคที่มีสัดส่วนและความยาวสายโซ่ของ PEO ที่แตกต่างกันเพื่อใช้ผสมกับพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟน เพื่อปรับปรุงความสามารถในการต้านทานการอุดตัน สายโซ่ PEO จะมีมากที่บริเวณพื้นผิว โดยการเพิ่มขึ้นของปริมาณพลูโรนิคหรือความยาวของสายโซ่ PEO จะช่วยให้เมมเบรนเพิ่มประสิทธิภาพการต้านทานการอุดตันได้ดีขึ้น นอกจากนี้แอมฟิฟิลิกโคพอลิเมอร์แล้ว ยังมีการผสมพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟนกับโมเลกุลของสารอื่น เช่น พอลิเมอร์ชนิดซัลโฟเนท พอลิเมอร์อนุภาคนาโน สารประกอบอินทรีย์หรืออนุภาค อินทรีย์ขนาดนาโน เป็นต้น

2.2 เทคนิคการวิเคราะห์คุณสมบัติของเมมเบรน

จากที่กล่าวมาข้างต้นในการปรับปรุงคุณสมบัติของเมมเบรนพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟน จำเป็นต้องใส่สารชนิดใหม่เข้าไปใน เมทริกซ์ของพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟน ไม่ว่าจะโดยวิธีทางกายภาพหรือทางเคมี ล้วนส่งผลต่อลักษณะวิทยาและโครงสร้างของเมมเบรน ดังนั้นการวิเคราะห์คุณสมบัติของเมมเบรนพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟนหลังการตัดแปรจึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง เพื่อเป็นการพิสูจน์ว่ามีการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบ รูปร่าง

โครงสร้าง และประสิทธิภาพตามที่ต้องการจริงหรือไม่ในแง่ของวัตถุประสงค์ วิธีการสำหรับการประเมินเมมเบรนหลังการดัดแปร สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ด้าน ดังนี้

2.2.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ได้แก่ เทคนิค

- Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
- Nuclear magnetic resonance (NMR)
- X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)
- Differential scanning calorimetry (DSC)

2.2.2 การวิเคราะห์รูปร่างสัณฐานวิทยาและโครงสร้างทางกายภาพ ได้แก่ เทคนิค

- Scanning Electron Microscopy (SEM)
- Transmission Electron Microscopy (TEM)
- Atomic Force Microscopy (AFM)

2.2.3. การวิเคราะห์ประสิทธิภาพการใช้งาน

- Hydrophilicity/hydrophobicity ด้วยเทคนิค water contact angles
- Permeability and selectivity ด้วยการวัด water หรือ gas flux
- Antifouling properties ด้วยวิธีการวัด BSA adsorption
- Anticoagulation และคุณสมบัติทางชีววิทยาอื่นๆ

2.2.4 การวิเคราะห์ความทนทานของเมมเบรน

นอกจากการศึกษาเกี่ยวกับการดัดแปรคุณสมบัติของเมมเบรนแล้ว ก็มักจะให้ความสำคัญกับความทนทานของเมมเบรนในระหว่างการใช้งานอีกด้วย ซึ่งจะทำให้ทราบว่าวิธีที่เราใช้ดัดแปรเมมเบรนนี้สามารถนำไปใช้ได้จริง ซึ่งการศึกษาความทนทานของเมมเบรนพอลิเอเธอร์ซัลโฟนจะมีทั้งแบบที่ดัดแปรด้วยวิธีทางกายภาพและทางเคมี โดยทั่วไปจะใช้วิธีการจุ่มเมมเบรนในน้ำที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 75 วัน จากนั้นนำไปวัด contact angle เพื่อเทียบคุณสมบัติความเป็นไฮโดรโฟบิก-ไฮโดรฟิลิก ของเมมเบรน

บทที่ 3
วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 อุปกรณ์ สารเคมี และเครื่องมือวิเคราะห์

3.1.1 อุปกรณ์

1. ขวดก้นกลม (Round Bottom Flask) ขนาด 50 มิลลิลิตร
2. จุกแก้ว (Glass Stopper)
3. กระบอกตวง (cylinder) ขนาด 10 มิลลิลิตร
4. พาสเจอร์ปีเปต (Pasture Pipette)
5. กรวยกรองบุชเนอร์ (Buchner Funnel)
6. ขวดกรองสาร (Suction Flask)
7. กระดาษกรอง (Filtering Paper)
8. แท่งแม่เหล็กคนสาร (Magnetic Stirrer)
9. อ่างน้ำมันควบคุมอุณหภูมิ (Oil bath)
10. ขวดแก้วเล็ก
11. บีกเกอร์ ขนาด 25 และ 50 mL
12. ปีเปตต์ ขนาด 2 mL
13. ไมโครปีเปตต์และทิป ขนาด 1000 μ L
14. ลูกยางดูด
15. จานเพาะเชื้อ
16. หลอดทดลอง
17. ข้อนตักสารสเตนเลส
18. เหล็กคียบ
19. ขวดวัดปริมาตร ขนาด 50 mL
20. แท่งแม่เหล็กกวนสาร
21. เทอร์มอมิเตอร์
22. โถดูดความชื้น
23. เครื่องชั่งตวงน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง (Sartorius, Germany)
24. เตาอบลมร้อน (UN30, Memmert, Germany)
25. เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (IKA C-MAG HS7, IKA, Germany)
26. ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum Pump)

3.1.2 สารเคมี

1. น้ำแข็งแห้ง (dry ice)
2. อะซิโตน (Acetone) AR grade
3. Lactic Acid 88%
4. Polyethylene glycol 600, 1000, และ 2000, AR grade
5. Tin(II) 2-ethylhexanoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)
6. Methanol
7. Chloroform
8. พอลิอีเทอร์ซัลโฟน (Poly(oxy-1,4-phenylenesulfonyl-1,4-phenylene, PES,
9. ความหนาแน่น 1.37 g/mL ที่ 25 °C(lit.), T_m (DSC) 213 °C (onset), Sigma-Aldrich, USA)
10. พอลิเอธิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol 2000, PEG 2000, for analysis, MW: 1900-2200 g/mol, Merck KGaA, Germany)
11. N,N-dimethylacetamide (DMAC, AR grade, 99.96%, MW: 87.122 g/mol, d: 0.937g/mL at 25°C, Fisher Scientific, UK)
12. Phosphate buffered saline (PBS, concentration: 1X, pH 7.4, Life Technologies, UK)
13. Albumin from human serum (HSA, $\geq 96\%$ agarose gel electrophoresis, Sigma-Aldrich, Singapore)
14. สารละลาย Bicinchoninic Acid (BCA or Reagent A, pH 11.25, Bicinchoninic Acid Kit for Protein Determination, Sigma-Aldrich, USA) BCA 1,000 mL solution containing bicinchoninic acid, sodium carbonate, sodium tartrate, and sodium bicarbonate in 0.1 N NaOH
15. Copper(II) Sulfate Pentahydrate (Reagent B, 4%, Bicinchoninic Acid Kit for Protein Determination, Sigma-Aldrich, USA)
16. พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA, MW=3,822.48)

3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์

1. เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR)
2. เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)
3. เครื่องวัดมุมสัมผัส (Contact angle goniometer, OCA20, Dataphysics Instruments with GmbH, Germany)
4. เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer (V-650, Jasco)

5. เครื่องทดสอบแรงดึง (Universal testing machine, Instron 5965)
6. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

3.2 ขั้นตอนการทดลอง

3.2.1 การสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ PLA-PEG-PLA

การทดลองหาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ PLA-PEG-PLA ที่ดีที่สุด โดยใช้น้ำหนักโมเลกุลของ PEG ที่แตกต่างกัน โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังนี้

1. นำ Lactic Acid 88% และ Tin(II) 2-ethylhexanoate ใส่ในขวดก้นกลมที่มี Magnetic Stirrer จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง Digital Hotplate Stirrer ที่ต่อกับปั๊มสุญญากาศ
2. เมื่อสารละลายเริ่มหนืด เติม PEG ในอัตราส่วนตามตารางที่ 3.1 แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ละลายด้วย Chloroform แล้วตกตะกอนด้วย Methanol เย็น
4. กรองตะกอนที่ได้ด้วยระบบ suction แล้วทำให้แห้งด้วยระบบสุญญากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณของ Lactic acid และ PEG ที่ใช้ในการทดลอง

ชื่อสาร	Lactic acid (mol)	PEG (mol)	PEG (g/mol)	PEG (g)
PLEG306	0.097	30	600	0.97
PLEG310	0.097	30	1000	1.6167
PLEG320	0.097	30	2000	3.2379
PLEG406	0.097	40	600	0.73
PLEG410	0.097	40	1000	1.2125
PLEG420	0.097	40	2000	2.4250
PLEG506	0.097	50	600	0.582
PLEG510	0.097	50	1000	0.9700
PLEG520	0.097	50	2000	1.9413

3.2.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของบล็อกโคพอลิเมอร์ PLA-PEG-PLA

1) การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลและความยาวสายโซ่พอลิเมอร์ด้วยเทคนิค NMR

โดยการชั่งสารตัวอย่างตามปริมาณที่เหมาะสมใส่ในหลอด NMR แล้วใส่ตัวทำละลาย Chloroform-d การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ควรมีปริมาณสารตัวอย่างอย่างน้อย 15-5 mg การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ ควรมีปริมาณสารตัวอย่างอย่างน้อย 30-20 mg การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HMBC (2D-NMR) ควรมีปริมาณสารตัวอย่างอย่างน้อย 50-25 mg

2) การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

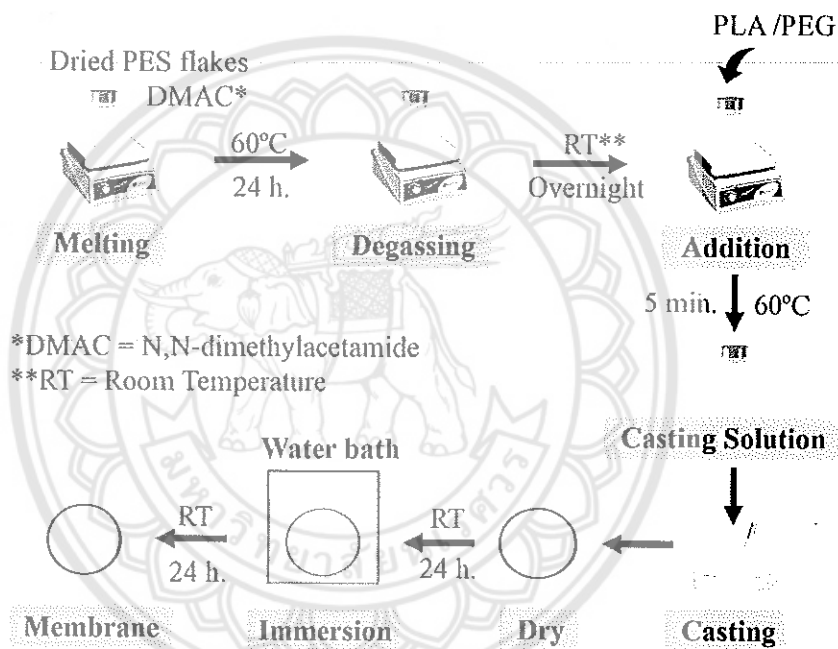
DSC เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ทดสอบวัสดุโดยการวัดค่าพลังงานความร้อนและอุณหภูมิของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพหรือการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เช่น การหลอมเหลว การเปลี่ยนสถานะ การเปลี่ยนรูปผลึก เป็นต้น ในการวิเคราะห์ตัวอย่างจะวางบนจานอะลูมิเนียมที่อยู่ภายในเตาที่ควบคุมอุณหภูมิได้ โดยภายในเตาจะมีสารอ้างอิงซึ่งเป็นงานอะลูมิเนียมเปล่าเพื่อใช้เป็นตัวเปรียบเทียบกับตัวอย่างภายใต้สภาวะเดียวกัน ภายใต้การไหลของไนโตรเจน ใช้กระบวนการ heat-cool-heat จาก $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ด้วยอัตราเร็ว $10\text{ }^{\circ}\text{C/นาที}$

3.2.3 การเตรียมเมมเบรนพอลิเอเทอร์ซัลโฟน (PES) ผสม PLA และ PEG

- นำพอลิเอเทอร์ซัลโฟนอบที่อุณหภูมิ $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
- นำพอลิเอเทอร์ซัลโฟนที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้ว จากนั้นเติม DMAC ปริมาตร 2 mL แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมงพร้อมทั้งกวนสารละลายตลอดเวลา หลังจากนั้นกวนสารละลายต่อที่อุณหภูมิห้องอีก 1 คืนเพื่อลดฟองอากาศในสารละลาย
- นำ PLA และ PEG ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเติมแต่งผสมลงในสารละลายพอลิเอเทอร์ซัลโฟนที่ได้จากข้อ 2 หรือเรียกว่าสารละลาย casting ในอัตราส่วนดังแสดงในตาราง 3.1 แล้วให้ความร้อนเป็นเวลา 5 นาทีที่อุณหภูมิ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ พร้อมทั้งกวนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน
- หลังจากผสม PLA และ PEG ลงในสารละลาย casting แล้ว จึงเทสารละลาย casting ลงบนจานเพาะเชื้อ และทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 3.1
- นำเมมเบรนที่ได้มาแช่ในน้ำ DI เป็นเวลา 24 ชั่วโมงและทิ้งไว้ให้แห้ง การเก็บรักษาเมมเบรนควรเก็บไว้ในโถดูดความชื้น (desiccator)

ตารางที่ 3.2 แสดงอัตราส่วนส่วนประกอบของเมมเบรน

เมมเบรน	ส่วนประกอบของเมมเบรน (%)		
	PES	PLA	PEG2000
PES/PLA/PEG-0	20	0	0
PES/PLA/PEG-2	20	2	2
PES/PLA/PEG-3	20	3	3
PES/PLA/PEG-4	20	4	4
PES/PLA/PEG-5	20	5	5



รูปที่ 3.1 กระบวนการเตรียมเมมเบรน

3.2.4 การทดสอบสมบัติของเมมเบรน

1) ลักษณะสัณฐานของเมมเบรน (Membrane Morphology)

การศึกษาลักษณะสัณฐานของเมมเบรนจะศึกษาจากภาพตัดขวางของเมมเบรนที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. เตรียมตัวอย่างเมมเบรนโดยแช่เมมเบรนลงในไนโตรเจนเหลวจนกระทั่งเมมเบรนแข็งตัว จากนั้นหักเมมเบรนออกเป็นชิ้นเล็กๆ
2. นำเมมเบรนที่ถูกหักติดบนแท่งเหล็กสำหรับติดตัวอย่าง หรือ สตับ (Stup) โดยติดให้รอยตัดขวางของเมมเบรนหงายขึ้น จากนั้นเมมเบรนจะถูกพ่นด้วยทองคำก่อนการวิเคราะห์

3. นำเมมเบรนที่ได้จากข้อ 2. ไปวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งใช้กำลังขยาย 1000x
4. เมื่อได้ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมาแล้ว จากนั้นใช้โปรแกรม ImageJ [31] เพื่อวิเคราะห์ขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุน โดยวัดความยาวเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนจำนวน 20 รูต่อภาพ จากนั้นจัดกลุ่มความยาวเส้นผ่านศูนย์กลางออกเป็น 4 กลุ่ม ได้แก่ รูพรุนที่มีความยาวเส้นผ่านศูนย์กลาง 1-5 μm 6-10 μm 11-15 μm และมากกว่า 15 μm แล้วคำนวณเปอร์เซ็นต์ของแต่ละความยาวของเส้นผ่านศูนย์กลางในแต่ละภาพ

2) การวัดสมบัติความชอบน้ำ (Hydrophilicity Measurement)

สมบัติความชอบน้ำของเมมเบรนสามารถศึกษาได้จากมุมสัมผัสของน้ำ (Water contact angle) และการดูดซับน้ำของเมมเบรน โดยมีขั้นตอนดังนี้

▪ มุมสัมผัสของน้ำ (Water contact angle, WCA) สามารถวัดโดยใช้ เครื่องวัดมุมสัมผัส (OCA20, Dataphysics Instruments with GmbH, Germany) ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

1. เตรียมตัวอย่างเมมเบรนโดยการตัดเมมเบรนเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 1x1 cm จากนั้นจึงตัดเมมเบรนรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสดังกล่าวให้เป็นรูปสามเหลี่ยม
2. จากนั้นนำตัวอย่างเมมเบรนวางบนเครื่องวัดมุมสัมผัส แล้วหยดน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 7 μL ลงบนเมมเบรน เมื่อผ่านไป 10 วินาที จึงบันทึกภาพหยดน้ำบนเมมเบรน ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์และวัดมุมสัมผัสของน้ำ ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้งต่อเมมเบรน 1 ชนิด
3. คำนวณมุมสัมผัสเฉลี่ยของเมมเบรนจากการเฉลี่ยมุมสัมผัสทั้งซ้ายและขวาของเมมเบรน

▪ การดูดซับน้ำ (Water adsorption) สามารถวัดโดยมีขั้นตอน

1. เตรียมตัวอย่างเมมเบรนโดยการตัดเมมเบรนเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 1x1 cm
2. ชั่งน้ำหนักตัวอย่างเมมเบรนด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Sartorius, Germany). น้ำหนักที่บันทึกได้เป็นน้ำหนักตัวอย่างเมมเบรนก่อนแช่น้ำ ซึ่งถูกกำหนดให้เป็น W_1
3. นำตัวอย่างเมมเบรนใส่ลงในขวดแก้วเล็ก และเติมน้ำปราศจากไอออน แช่ตัวอย่างเมมเบรนในน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นจึงชั่งน้ำหนักเมมเบรนหลังจากแช่น้ำปราศจากไอออน น้ำหนักที่บันทึกได้เป็นน้ำหนักตัวอย่างเมมเบรนหลังแช่น้ำ ซึ่งถูกกำหนดให้เป็น W_2
4. ค่าการดูดซับน้ำสามารถคำนวณได้จากสมการ 3.1

$$\text{การดูดซับน้ำ} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \quad (3.1)$$

เมื่อ W_1 คือน้ำหนักตัวอย่างเมมเบรนก่อนแช่น้ำ (g)

W_2 คือน้ำหนักตัวอย่างเมมเบรนหลังแช่น้ำ (g)

5. ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้งต่อเมมเบรน 1 ชนิด พร้อมทั้งหาค่าเฉลี่ย

3) การดูดตันจากการดูดซับ (Adsorption fouling)

การทดสอบการดูดซับโปรตีนเป็นการทดสอบที่ใช้ในการศึกษาการดูดตันจากการดูดซับ ซึ่งมีวิธีการทดสอบดังนี้

1. เตรียมตัวอย่างเมมเบรนโดยการตัดเมมเบรนเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 1×1 cm
2. นำตัวอย่างเมมเบรนแช่ในสารละลาย Phosphate buffered saline (PBS) ปริมาตร 2.5 mL ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งสารละลาย PBS ประกอบด้วย Human serum albumin (HSA) (1 mg/mL)
3. ทำการทดสอบเพื่อหาความเข้มข้นของ HSA ก่อนและหลังการดูดซับ และทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้งต่อเมมเบรน 1 ชนิด
4. น้ำหนักการดูดซับของโปรตีน (Adsorption mass, M) บนพื้นผิวเมมเบรนสามารถคำนวณได้จากสมการ 3.2.

$$M = \frac{(C_1 - C_2)V}{S} \quad (3.2)$$

เมื่อ C_1	คือความเข้มข้นของ HAS ($\mu\text{g/mL}$) ก่อนการดูดซับ
C_2	คือความเข้มข้นของ HAS ($\mu\text{g/mL}$) หลังการดูดซับ
V	คือปริมาณสารละลาย (L)
S	คือพื้นที่ของเมมเบรน (cm^2)

4) ความเข้มข้นของโปรตีนบนพื้นผิวเมมเบรน

ความเข้มข้นของโปรตีนก่อนและหลังการดูดซับสามารถทำได้โดยใช้ Bicinchoninic acid kit ด้วยวิธีมาตรฐาน 2.1 mL assay protocol (ช่วงความเข้มข้นระหว่าง 200-1,000 mg/mL หรือ 20-100 mg ของโปรตีนทั้งหมด ซึ่งการทดสอบมีขั้นตอนดังนี้

1. เตรียมชุดโปรตีนมาตรฐาน HSA และสารละลายแบล็กคิงในหลอดเอพเพนดอร์ฟ (Eppendorf) โดยใช้ตาราง 3.2 เป็นแนวทางในการเตรียม ใช้สารละลาย PBS ในการเจือจางความเข้มข้นสารละลายเข้มข้นประกอบด้วย HAS 1 mg ในสารละลาย PBS 1 mL
2. ปริมาตรของสารละลาย BCA ที่ต้องการสามารถคำนวณได้จากสมการ 3.3

$$\text{ปริมาณของสารละลาย BCA ที่ต้องการ} = (\text{จำนวนโปรตีนมาตรฐาน} + \text{จำนวนตัวอย่าง}) \times \text{จำนวนครั้งในการทำซ้ำ} \times 2 \text{ mL}$$

(3.3)

ตารางที่ 3.3 การเตรียมชุดโปรตีนมาตรฐาน Human Serum Albumin (HSA)

หลอด ที่	ปริมาตรสารละลายที่ใช้ ในการเจือจาง (μL)	ปริมาตรและแหล่งที่มาของ HSA (μL)	ความเข้มข้นสุดท้าย ของ HSA ($\mu\text{g/mL}$)
1	0	250 ของสารละลายเข้มข้น	1000
2	100	400 ของสารละลายเข้มข้น	800
3	100	150 ของสารละลายเข้มข้น	600
4	200	200 ของสารละลายในหลอดที่ 2	400
5	125	125 ของสารละลายในหลอดที่ 4	200
6	250	0	0

3. เตรียมสารละลาย BCA โดยผสม Reagent A 50 ส่วน กับ Reagent B 1 ส่วน (Reagent A: Reagent B = 50:1)
4. เติม Reagent B 1 ส่วนลงใน Reagent A 50 ส่วนจนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนสีเป็นสีเขียว สารละลาย BCA (Reagent A ผสมกับ Reagent B) มีอายุการใช้งานเพียง 1 วันหลังจากการเตรียม
5. ปิเปตต์สารละลายโปรตีนมาตรฐานในแต่ละความเข้มข้น ปริมาตร 0.1 mL ลงในหลอดทดลองที่เขียนชื่อกำกับแล้ว
6. เติมสารละลาย BCA ปริมาตร 2 mL ลงในหลอดทดลองที่มีสารละลายโปรตีนมาตรฐาน จากนั้นทำการผสมสารละลายทั้ง 2 ชนิดให้เข้ากันโดยใช้เครื่องเขย่าสาร (Vortex Mixer) ปริมาตรสุดท้ายของสารละลายในหลอดทดลองคือ 2.1 mL
7. ทำการทดลองตามข้อ 5 และข้อ 6 โดยเปลี่ยนจากสารละลายโปรตีนมาตรฐานเป็นสารละลายแบลนด์ และสารตัวอย่างที่ต้องการทราบความเข้มข้น ตามลำดับ
8. จากนั้นให้ความร้อนแก่สารละลาย ที่อุณหภูมิ 37°C เป็นเวลา 30 นาทีแล้วทำให้เย็นลงจนกระทั่งสารละลายมีอุณหภูมิเท่าอุณหภูมิห้อง
9. เทสารละลายในข้อ 8 ลงในคิวเวทท์พลาสติก (Plastic cuvette)
10. วัดการดูดกลืนแสงของสารละลายที่ความยาวคลื่น 562 nm โดยใช้เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer.

11. สีของสารละลายหลังจากให้ความร้อนจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆหลังจากการทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เพื่อลดข้อผิดพลาดในการทดลองควรวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายภายใน 10 นาที
12. สร้างตารางบันทึกผลและกราฟมาตรฐานความเข้มข้นและค่าการดูดกลืนแสงเพื่อคำนวณความเข้มข้นของโปรตีน
13. ความเข้มข้นของโปรตีนคำนวณได้จากการเปรียบเทียบการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างกับกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นและค่าการดูดกลืนแสงของโปรตีนมาตรฐาน

5) สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

สมบัติเชิงกลของเมมเบรนสามารถวัดได้จากการทดสอบแรงดึง (Tensile Testing) ในสภาวะที่แห้ง ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้เครื่องทดสอบแรงดึง (Universal testing machine, Instron 5965) ซึ่งมีขั้นตอนในการทดสอบดังนี้

1. เตรียมตัวอย่างเมมเบรนโดยการตัดเมมเบรนเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 5x10 mm และมีระยะการวัด (gage length) ของตัวอย่างเท่ากับ 14 mm
2. ตรึงตัวอย่างไว้ระหว่าง Grip และดึงที่ปลายแต่ละด้านของตัวอย่างด้วยความเร็ว 2 mm/นาที จนกระทั่งตัวอย่างฉีกขาด
3. ทำการทดสอบซ้ำ 3 ครั้งต่อเมมเบรน 1 ชนิด พร้อมทั้งหาค่าเฉลี่ย

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดพอลิแลคติกแอซิด-พอลิเอทิลีนไกลคอล-พอลิแลคติกแอซิด (PLA-PEG-PLA block copolymer) ซึ่งจากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่าตัว PLA-PEG-PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติพิเศษที่สำคัญหลายอย่าง เช่น เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) สารก่อผลึก (Nucleating agent) สารเพิ่มความยืดหยุ่น (Plasticizers) สารลดความหนืด (Diluent decrease viscosity) และสารเพิ่มความแข็งแรง (Toughness) สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ PLA-PEG-PLA โดยศึกษาการเปลี่ยนน้ำหนักโมเลกุลและความยาวสายโซ่ของ PEG แล้วทำการตรวจสอบคุณสมบัติทางเคมีด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR) และทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential scanning calorimeter (DSC)

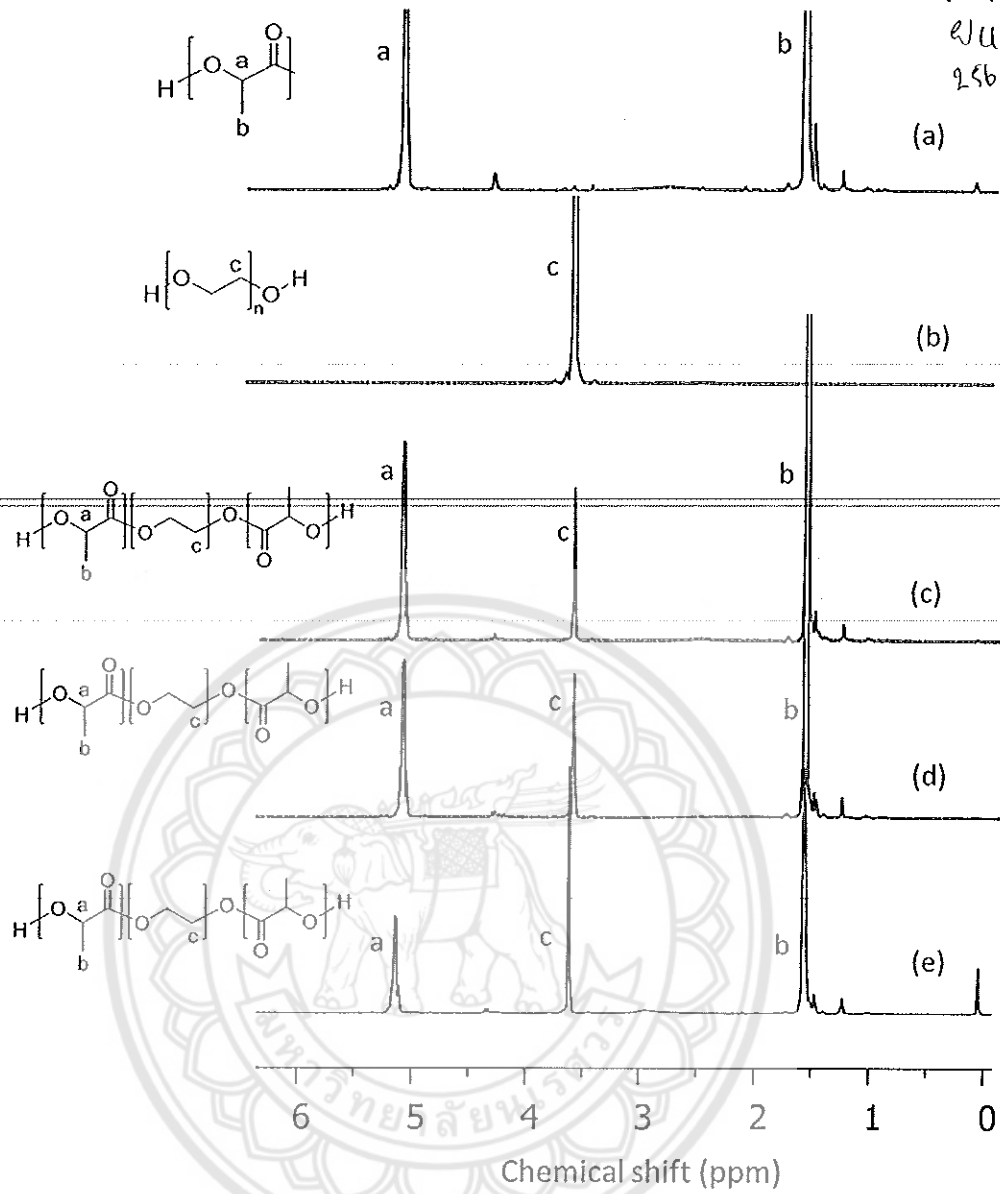
4.1 ผลการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ PLA-PEG-PLA

4.1.1 โครงสร้างโมเลกุลและความยาวสายโซ่ของบล็อกโคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค NMR

จากการศึกษาด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ เป็นการวิเคราะห์หาโครงสร้างทางเคมี ความยาวของแต่ละสายโซ่พอลิเมอร์หรือค่า degree of polymerization (DP) และน้ำหนักโมเลกุลของ PLA-PEG-PLA (M_n) โดยการเปรียบเทียบตำแหน่งของ PLA-PEG-PLA ที่สังเคราะห์ได้ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ที่แตกต่างกันเทียบกับสเปกตรัมอ้างอิงของ PLA และ PEG

จากการทดสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (a)-(e) พบว่ารูปที่ 4.1 (a) เกิดสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.16 และ 4.35 ppm แสดงถึงโปรตอนของหมู่ $-\text{CH}$ ของสายโซ่ PLA และหมู่ $-\text{CH}$ ของตำแหน่งปลายสาย (chain end) และที่ตำแหน่ง 1.55 ppm แสดงถึงโปรตอนของหมู่ $-\text{CH}_3$ ของ PLA ส่วนรูปที่ 4.1 (b) สัญญาณที่ตำแหน่ง 3.64 ppm แสดงถึงโปรตอนของหมู่ $-\text{CH}_2$ ของ PEG นั้นเอง ส่วนโครงสร้างทางเคมีของของ PLA-PEG-PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ที่แตกต่าง (รูปที่ 4.1 (c)-(e)) สัญญาณที่ 5.16 ppm แสดงถึงโปรตอนของ CH ของ PLA และ 1.55 ppm แสดงถึงโปรตอนของหมู่ $-\text{CH}_3$ ของ PLA และสัญญาณที่ตำแหน่ง 3.64 ppm แสดงถึงโปรตอนของ CH_2 ของ PEG นั้นแสดงนัยยะว่ามีความเป็นไปได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้จะเกิดเป็นโคพอลิเมอร์ของ PLA-PEG-PLA

จากตารางที่ 4.1 แสดงค่า yield ที่ได้ของสารสังเคราะห์มีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 8-34% ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างน้อย แสดงถึงการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันมีประสิทธิภาพน้อย เมื่อสังเกตที่ค่า DP ของ PLA และ PEG พบว่า PLEG306 ให้ค่า DP ของ PLA และ PEG สูงที่สุด 181 และ 120 ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกถึงความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ได้โดยคำนวณออกมาเป็นค่า M_n (Number-average molecular weight) มีค่าเท่ากับ 18,300 Dalton รองลงมาคือ PLEG420 ให้ค่า DP ของ PLA และ PEG สูงที่สุด 149 และ 54 ตามลำดับ มีค่า M_n เท่ากับ 10,780 Dalton



รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ: (a) PLA, (b) PEG2000, (c) PLEG 520, (d) PLEG510 และ (e) PLEG506

ตารางที่ 4.1 ความยาวสายโซ่ที่ได้จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

ชื่อสาร	PLA-PEG-PLA (g)	Yield ^(a) (%)	DP PLA	DP PEG	M_n NMR ^(b) (Da)
PLEG306	3.8656	34	181	120	18,300
PLEG310	0.9520	8	52	23	4,800
PLEG320	3.3025	30	47	18	4,200
PLEG406	1.1229	9	149	54	10,780
PLEG410	2.7112	23	95	11	6,850
PLEG420	2.2373	19	160	55	13,940
PLEG506	2.9443	21	68	78	8,340
PLEG510	1.4033	11	63	28	5,730
PLEG520	2.0582	16	24	28	2,930

$$\text{Yield (\%)} = \left(\frac{\text{actual product}}{\text{theoretical product}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

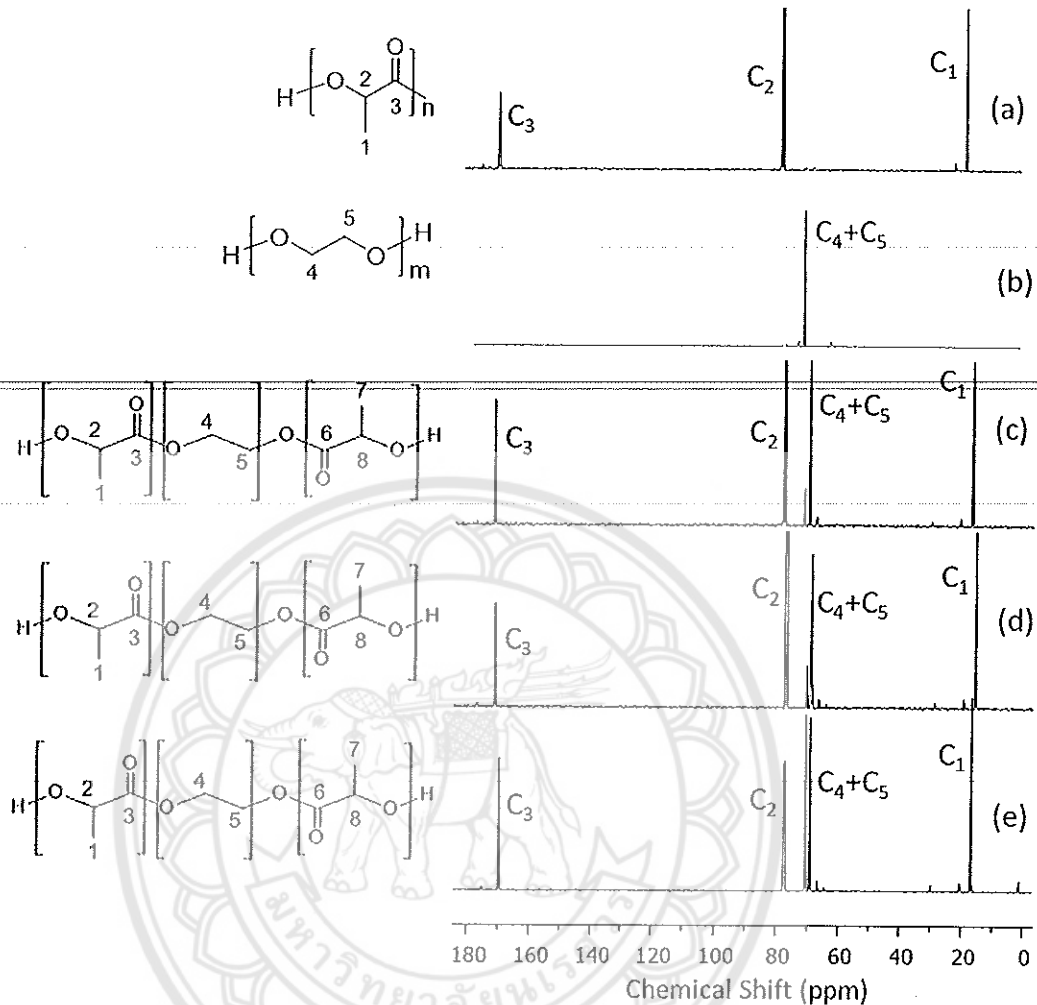
$$M_n \text{ NMR} = (\text{DP PLA} \times 72) + (\text{DP PEG} \times 44) \quad (4.2)$$

โดยที่ น้ำหนักโมเลกุลของ Lactic acid 1 unit = 72

และ น้ำหนักโมเลกุลของ Ethylene glycol 1 unit = 44

4.1.2 โครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิค ^{13}C NMR

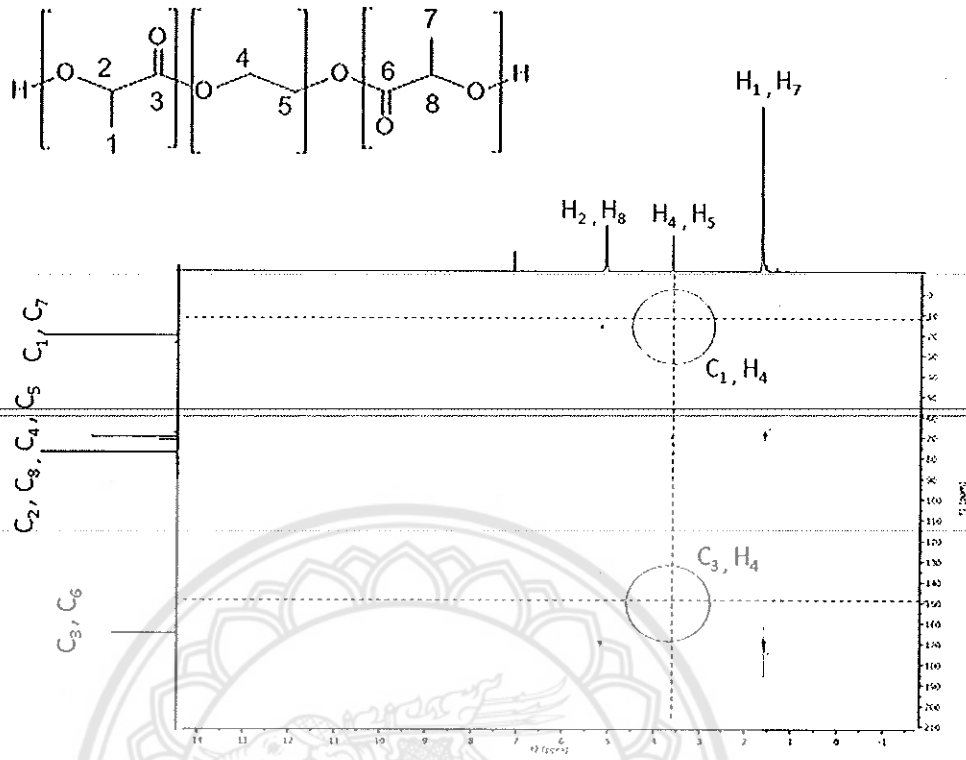
จากการศึกษาด้วยเทคนิค ^{13}C NMR เป็นการเปรียบเทียบตำแหน่งของพีคของ PLA, PEG และ PLA-PEG-PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ที่แตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (a)-(e) พบว่าสัญญาณที่ 19, 78 และ 170 ppm แสดงถึงคาร์บอนของ C_1 (CH_3), C_2 (CH) และ C_3 ($\text{C}=\text{O}$) ของ PLA ในขณะที่สัญญาณที่ 68 ppm แสดงถึงคาร์บอน C_4+C_5 ของ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ของ PEG และสัญญาณที่ 64 ppm (d) แสดงถึงคาร์บอนของ CH ของหมู่ปลายสายโซ่ของ PLA จึงกล่าวได้ว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มี PLA และ PEG เป็นส่วนประกอบ



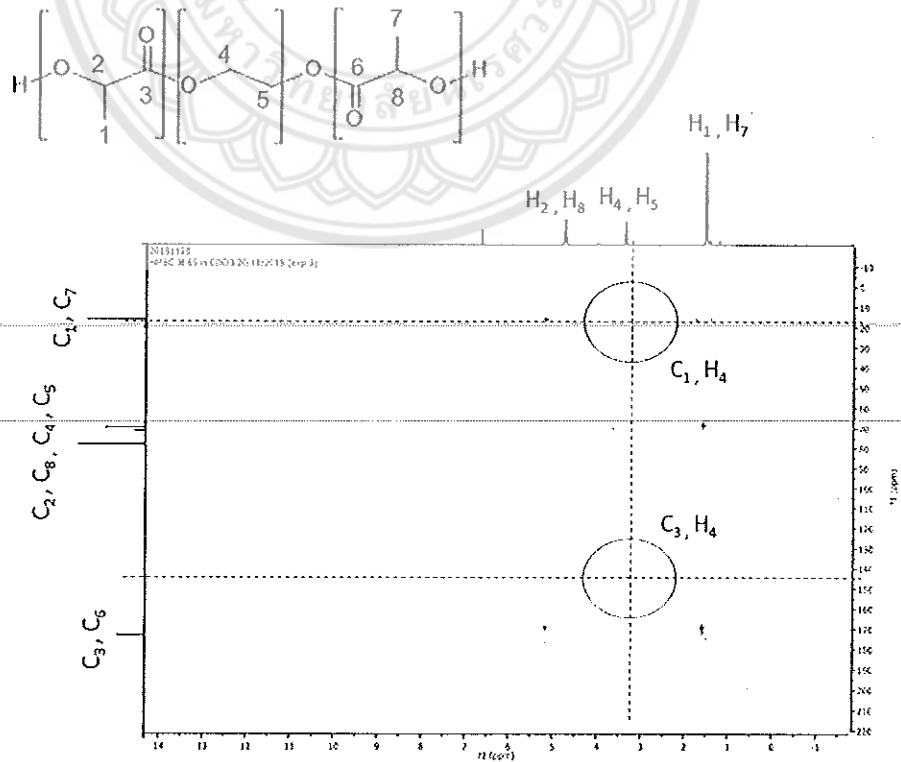
รูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัม ^{13}C -NMR ของ: (a) PLA, (b) PEG2000, (c) PLEG520, (d) PLEG510 และ (e) PLEG506

4.1.3 การวิเคราะห์ความสัมพันธ์พันธะหลายพันธะ (HMBC)

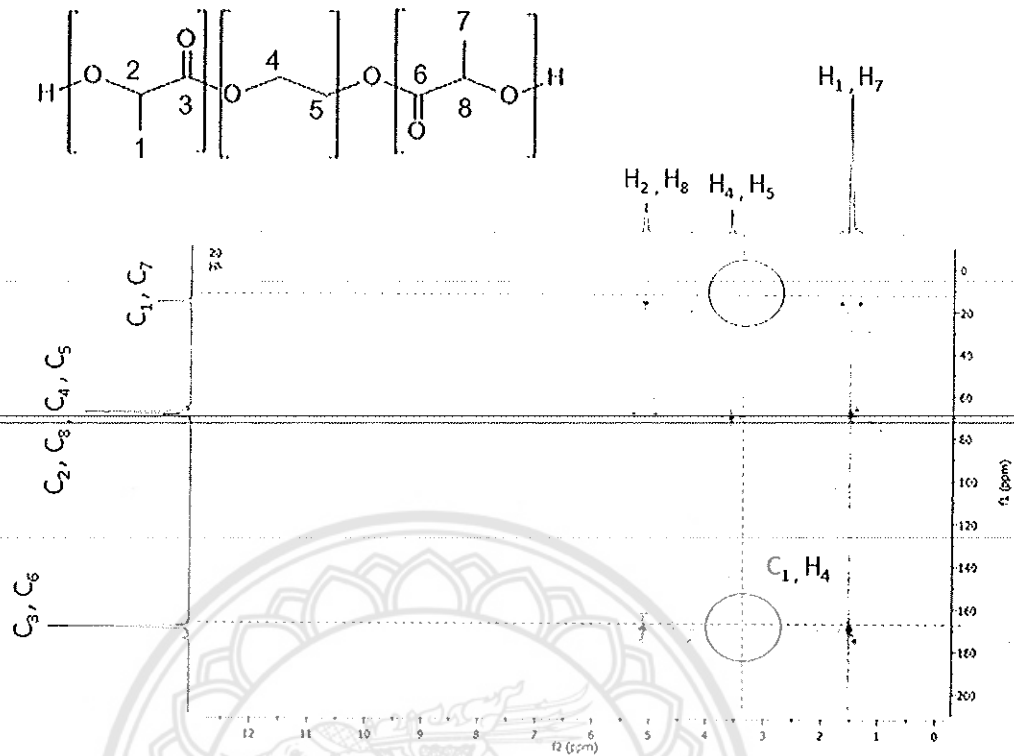
จากการศึกษาด้วยเทคนิค HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) ซึ่งเป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างคาร์บอนและโปรตอนหลายพันธะ โดย HMBC สเปกตรัม จะแสดง สเปกตรัมของ ^{13}C ตามแนวตั้งและสเปกตรัมของ ^1H ตามแนวนอน ซึ่งการเกิด copolymer สามารถยืนยันได้จากความสัมพันธ์ระหว่างคาร์บอนและโปรตอนในตำแหน่ง (C_1, H_4), (C_7, H_5), (C_3, H_4) และ (C_6, H_5) จากรูปที่ 4.3, 4.4 และ 4.5 แสดง HMBC สเปกตรัมของตัวอย่าง PLEG506, PLEG510, และ PLEG520 ตามลำดับ ซึ่งตัวอย่างทั้ง 3 ชนิดไม่พบความสัมพันธ์ระหว่างคาร์บอนและโปรตอนในตำแหน่ง (C_1, H_4), (C_7, H_5), (C_3, H_4) และ (C_6, H_5) ที่จะแสดงว่าเกิด copolymer ดังนั้นพอลิเมอร์ที่สามารถสังเคราะห์ได้ไม่มีความเป็น copolymer



รูปที่ 4.3 แสดง HMBC สเปกตรัมของ PLEG506



รูปที่ 4.4 แสดง HMBC สเปกตรัมของ PLEG510

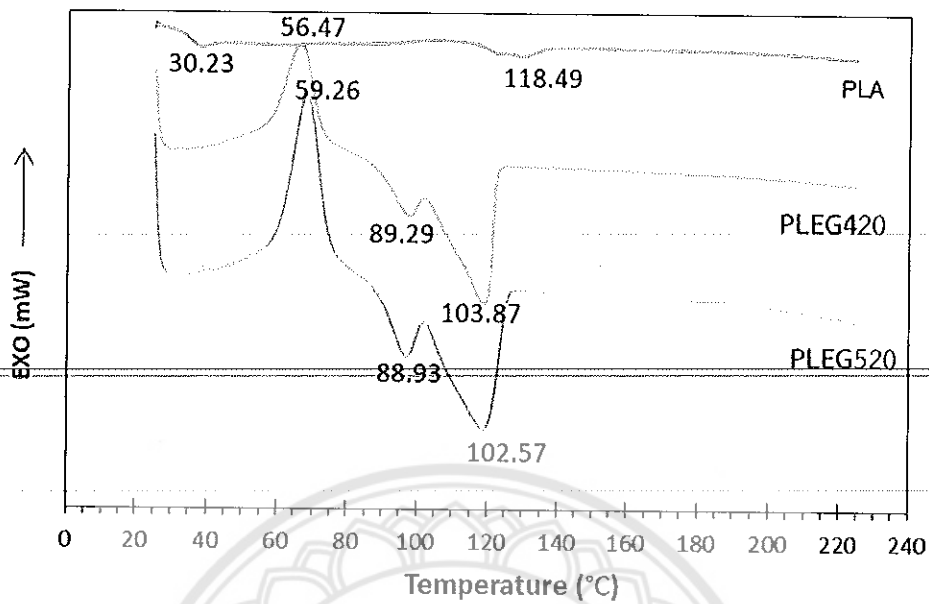


รูปที่ 4.5 แสดง HMBC สเปกตรัมของ PLEG520

4.1.4 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค (DSC)

ศึกษาสมบัติทางความร้อนของ PLA-PEG-PLA ทำการทดสอบด้วยเทคนิค DSC เพื่อหาค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) เอนทัลปีของการหลอม (ΔH_m) และปริมาณการเกิดผลึก (% X_c)

ผลจากการทดสอบสมบัติทางความร้อนของ PLA-PEG-PLA ที่มีความยาวสายโซ่ของ PEG ที่แตกต่างกัน โดยเปรียบเทียบกับสมบัติทางความร้อนของ PLA ที่ได้จากวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ดังรูปที่ 4.6 และแสดงค่าต่างๆ ในตารางที่ 4.2 พบว่า PLA มี T_g เท่ากับ 35.23°C ในขณะที่ PLA-PEG-PLA ทั้งสองชนิด ไม่พบค่า T_g ซึ่งเป็นไปได้ว่าค่า T_g ของ PLA-PEG-PLA มีค่าน้อยกว่า 25°C ส่งผลให้ไม่พบค่า T_g ของ PLA-PEG-PLA ในส่วนของค่า T_c และ T_m ของ PLA-PEG-PLA มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ PLA โดยพบว่าค่า T_m ของ PLA-PEG-PLA มี 2 ค่า แสดงให้เห็นว่า PLA-PEG-PLA มีรูปแบบผลึกที่แตกต่างกัน 2 ชนิด ซึ่งผลึกชนิดแรกคือผลึกที่เกิดขึ้นแบบไม่สมบูรณ์จะหลอมที่ T_{m1} ส่วนผลึกชนิดที่สองคือผลึกที่เกิดขึ้นสมบูรณ์จะหลอมที่ T_{m2} เพราะว่าผลึกที่เกิดขึ้นสมบูรณ์จะใช้อุณหภูมิในการหลอมสูงกว่าผลึกที่เกิดขึ้นแบบไม่สมบูรณ์ และร้อยละของปริมาณการเกิดผลึกของตัวอย่าง PEG2000PLA2 มีค่า 6.07% ซึ่งเป็นค่าที่มากที่สุด



รูปที่ 4.6 แสดงสมบัติทางความร้อนซึ่งพิจารณาจากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA, PLEG420, และ PLEG520

ตารางที่ 4.2 สมบัติทางความร้อนโดยพิจารณาจากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ด้วยเทคนิค DSC

sample	T_g (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PLA	30.23	84.89	118.49	-	3.28	5.43	3.90
PEG2000PLA2	-	56.47	89.29	103.87	18.04	14.63	6.07
PEG2000PLA3	-	59.26	88.93	102.57	17.47	16.95	0.93

$$X_c(\%) = \left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{f \times \Delta H_m^\infty} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

โดยที่ ΔH_m คือ เอนทัลปีการหลอมเหลว

ΔH_c คือ เอนทัลปีการเกิดผลึกที่ได้จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2

f คือ น้ำหนักฟังก์ชันของ PLA

ΔH_m^∞ คือ เอนทัลปีการหลอมเหลวของผลึก PLA ที่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์

ต่อไปนี้จะเป็นการศึกษาสมบัติของเมมเบรนที่ได้จากการนำเอาสาร PLA และ PEG ที่ได้จากการสังเคราะห์ในตอนที่แล้วมาใช้ในการผสมกับพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟนเพื่อขึ้นรูปเป็นเมมเบรน และทำการศึกษาคูณสมบัติของเมมเบรนด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ SEM เพื่อศึกษาลักษณะพื้นฐานของเมมเบรน การใช้มุมสัมผัสของน้ำ (Water angle contact) และการดูดซับน้ำ (Water absorption) ในการศึกษาสมบัติความชอบน้ำ การใช้ค่าการดูดซับของโปรตีนเพื่อศึกษาการอุดตันจากการดูดซับ และการใช้การทดสอบแรงดึงในการศึกษาสมบัติเชิงกลของเมมเบรน

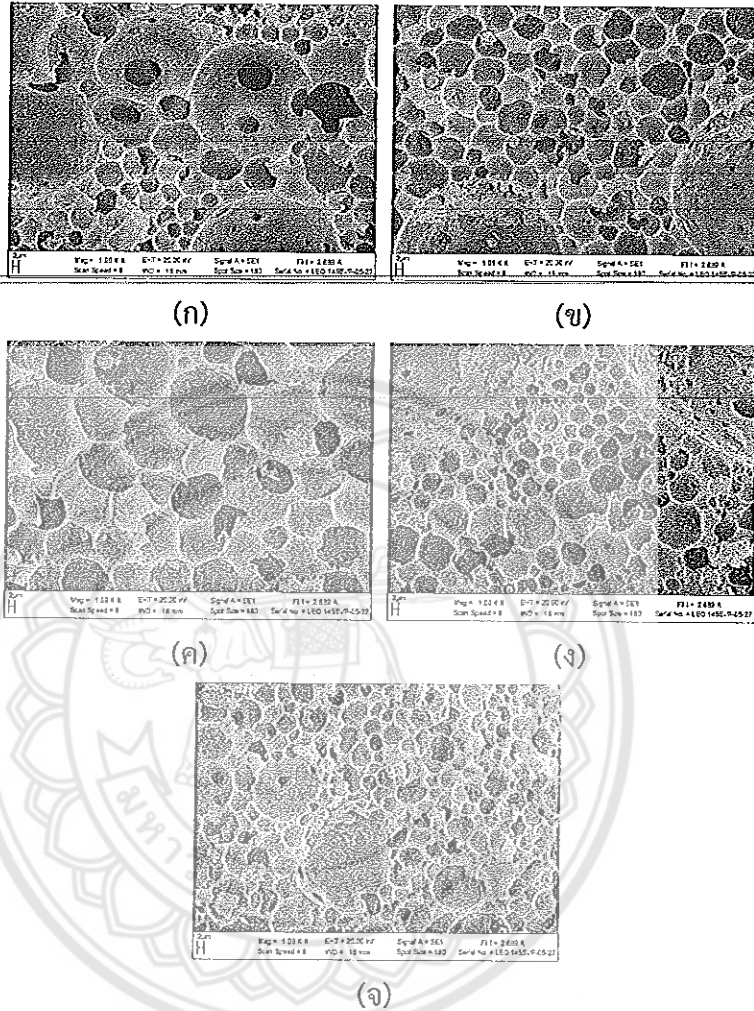
4.2 การเตรียมเมมเบรนพอลิเอทีเทอร์ซัลโฟนผสม PLA และ PEG

4.2.1 ลักษณะพื้นฐานวิทยาของเมมเบรน (Membrane Morphology)

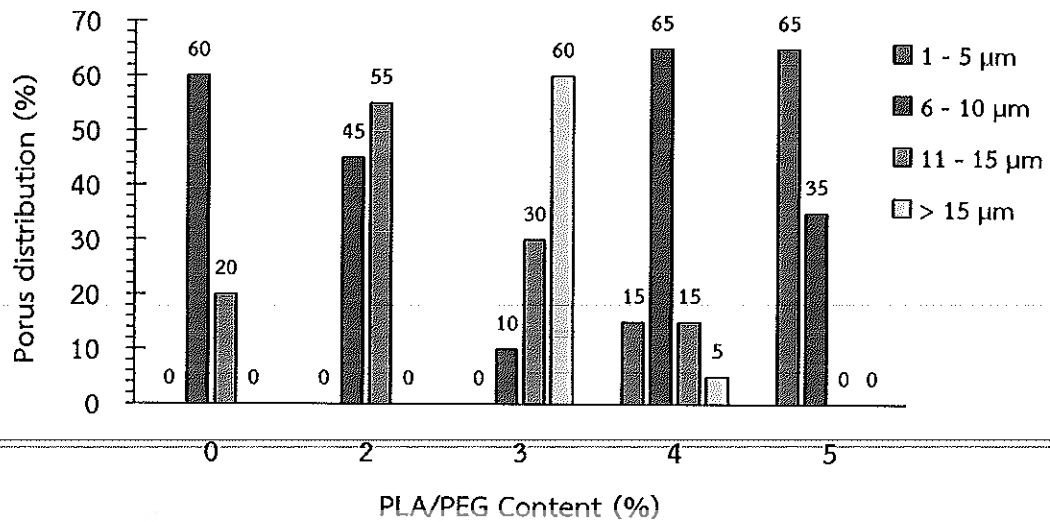
จากการศึกษาลักษณะพื้นฐานของเมมเบรน ได้แสดงภาพตัดขวางของเมมเบรนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังรูปที่ 4.7 ซึ่งปรากฏรูพรุนแบบฟองน้ำกระจายอยู่ทั่วเนื้อเมมเบรน ซึ่งรูพรุนที่เกิดขึ้นนั้นเป็นผลมาจากการเตรียมเมมเบรนด้วยวิธี non-solvent induced phase separation (NIPS) และเป็นผลมาจากการเติม PEG ที่ทำหน้าที่เป็นสารที่ทำให้เกิดรูพรุน (Pore forming agent) ด้วยเช่นกัน นอกจากนั้นการเกิดรูพรุนแบบฟองน้ำเกิดจากการนำเมมเบรนแช่ในน้ำหลังจากการขึ้นรูปเมมเบรน ส่งผลให้เกิดการตกตะกอนน้ำและใช้เวลานานในการขึ้นรูปเมมเบรน ทำให้เมมเบรนที่ได้มีรูพรุนแบบฟองน้ำ

ในส่วนของเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนในเมมเบรนแต่ละชนิด มีการแบ่งกลุ่มตามความยาวของเส้นผ่านศูนย์กลางออกเป็น 4 กลุ่มประกอบด้วย รูพรุนที่มีความยาวเส้นผ่านศูนย์กลาง 1-5 μm 6-10 μm 11-15 μm และมากกว่า 15 μm จากรูปที่ 4.8 แสดงการกระจายตัวของรูพรุนในเมมเบรน โดยเมมเบรน PES ที่ไม่มีการเติม PLA/PEG มีรูพรุนขนาด 6-10 μm จำนวน 60% เมื่อมีการเติม PLA/PEG 2 และ 3% รูพรุนที่เกิดขึ้นในเมมเบรนมีขนาด 11-15 μm คิดเป็น 55% และมีขนาดมากกว่า 15 μm คิดเป็น 60% ตามลำดับ แต่เมมเบรนที่มีการเติม PLA/PEG 4 และ 5% มีรูพรุนขนาด 6-10 μm และ 1-5 μm ตามลำดับ ซึ่งทั้ง 2 ชนิดมีรูพรุนที่มีขนาดดังกล่าวสูงถึง 65% เป็นที่น่าสังเกตว่าขนาดรูพรุนเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติม PLA/PEG สังเกตจากการเพิ่มขึ้นของขนาดรูพรุนในเมมเบรน PES/PLA/PEG-2 และ PES/PLA/PEG-3 เมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่มีการเติม PLA/PEG ในขณะที่รูพรุนในเมมเบรนที่เติม PLA/PEG 4 และ 5% มีขนาดลดลง จึงกล่าวได้ว่า การเติม PLA/PEG สามารถเพิ่มขนาดของรูพรุนเนื่องจาก PEG ทำหน้าที่เป็นสารที่ทำให้เกิดรูพรุน แต่ทว่าการเติม PLA/PEG ที่มากเกินไปอาจทำให้ขนาดของรูพรุนลดลงส่งผลให้เมมเบรนมีเปอร์เซ็นต์ของรูพรุนที่มีขนาดเล็กเพิ่มขึ้นดังแสดงในเมมเบรน PES/PLA/PEG-4 และ PES/PLA/PEG-5 รูพรุนที่เกิดขึ้นนั้นมีความเกี่ยวข้องกับมุมสัมผัสของน้ำที่บ่งบอกถึงสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรน ซึ่งรูพรุนที่มีขนาดใหญ่และมีจำนวนมากในเมมเบรนช่วยให้สมบัติความชอบน้ำของเมมเบรนเพิ่มขึ้นส่งผลให้มุมสัมผัสของน้ำมีค่าน้อยลง เมมเบรน PES ที่เติม PLA/PEG 0, 2 และ 3% มีมุมสัมผัสของน้ำลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ PLA/PEG เนื่องจากรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ในขณะที่เมมเบรน PES ที่เติม PLA/PEG 4 และ 5% มีมุมสัมผัสของน้ำใกล้เคียงกัน ค่าดังกล่าวเป็นค่าที่ต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเมม

เบรอนชนิดอื่น เป็นผลมากจากการที่เมมเบรอนทั้ง 2 ชนิดมีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก จึงแสดงให้เห็นว่าการเติม PLA/PEG สามารถเพิ่มจำนวนรูพรุนและขยายขนาดของรูพรุน โดยรูพรุนดังกล่าวช่วยลดคุณสมบัติของน้ำที่ทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรอน



รูปที่ 4.7 ภาพตัดขวางของเมมเบรอนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีกำลังขยาย 1000x (ก) PES/PLA/PEG-0 (ข) PES/PLA/PEG-2 (ค) PES/PLA/PEG-3 (ง) PES/PLA/PEG-4 และ (จ) PES/PLA/PEG-5.



รูปที่ 4.8 การกระจายตัวของรูพรุนในเมมเบรนแต่ละชนิด

4.2.2 การวัดสมบัติความชอบน้ำ (Hydrophilicity measurement)

■ มุมสัมผัสของน้ำ (Water contact angle, WCA) บ่งบอกถึงสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรน หากเมมเบรนมีค่า WCA มากกว่า 90° หมายถึงเมมเบรนชนิดนั้นมีสมบัติความไม่ชอบน้ำ หรือมีสมบัติความชอบน้ำต่ำ ในทางกลับกันหากเมมเบรนมีค่า WCA น้อยกว่า 90° หมายถึงเมมเบรนชนิดนั้นมีสมบัติความชอบน้ำ จากตาราง 4.3 แสดงค่า WCA ที่ลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 105.7° ซึ่งเป็นค่า WCA ของเมมเบรน ที่ไม่มีการเติม PLA/PEG ถึง 65.1° ซึ่งเป็นค่า WCA ของเมมเบรน PES/PLA/PEG-5 การลดลงของค่า WCA ที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มตรงข้ามกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณ PLA/PEG ในเมมเบรน นอกจากนี้ค่า WCA ของเมมเบรนที่มีการเติม PLA/PEG นั้นมีค่าน้อยกว่าเมมเบรนที่ไม่มีการเติม PLA/PEG มีความเป็นไปได้ว่า PLA/PEG สามารถลดแรงเชื่อมแน่น (Cohesive force) ในหยดน้ำทำให้แรงดังกล่าวมีค่าน้อยกว่าแรงยึดติด (Adhesive force) และโมเลกุลของน้ำมีแนวโน้มที่จะทำปฏิกิริยากับเมมเบรนมากกว่าโมเลกุลน้ำด้วยกันเอง จึงทำให้หยดน้ำเปลี่ยนรูปร่าง ส่งผลให้มุมสัมผัสของน้ำมีค่าลดลง

ตารางที่ 4.3 มุมสัมผัสของน้ำของเมมเบรน PES ที่ไม่ผสม PLA/PEG และเมมเบรนที่ผสม PLA/PEG

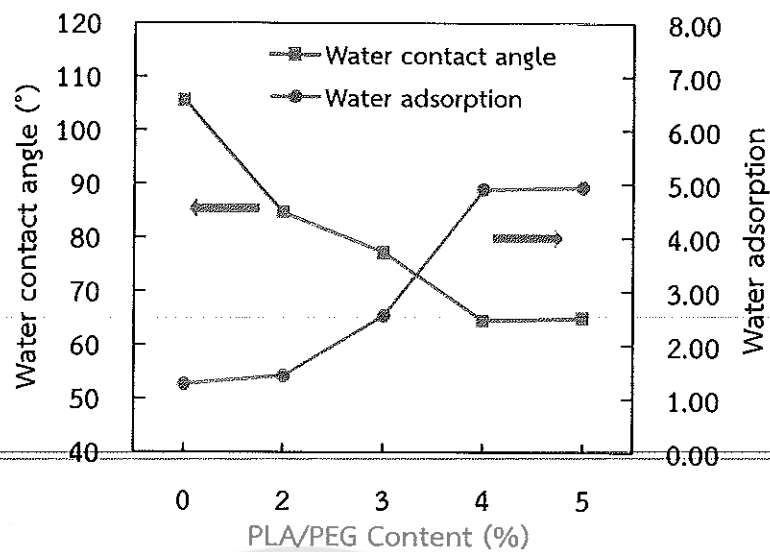
เมมเบรน	มุมสัมผัสของน้ำ($^\circ$)			
	ตัวอย่าง 1	ตัวอย่าง 2	ตัวอย่าง 3	ค่าเฉลี่ย
PES/PLA/PEG-0	116.4	102.9	97.8	105.7
PES/PLA/PEG-2	82.0	84.9	87.4	84.7
PES/PLA/PEG-3	76.6	77.6	77.7	77.3
PES/PLA/PEG-4	59.2	64.5	70.1	64.4
PES/PLA/PEG-5	62.1	65.3	68.0	65.1

■ การดูดซับน้ำของเมมเบรน บ่งบอกถึงสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรนเช่นเดียวกับค่า WCA หากเมมเบรนมีการดูดซับน้ำสูงจะบ่งบอกถึงเมมเบรนชนิดนั้นมีสมบัติความชอบน้ำ แต่ถ้าเมมเบรนมีการดูดซับน้ำต่ำจะบ่งบอกถึงเมมเบรนชนิดนั้นมีสมบัติความไม่ชอบน้ำ หรือมีสมบัติความชอบน้ำต่ำ จากตาราง 4.4 เมมเบรนที่ไม่เติม PLA/PEG มีการดูดซับน้ำอยู่ที่ 1.27 ซึ่งเป็นค่าที่น้อยมาก เมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่มีการเติม PLA/PEG โดยเมมเบรนที่ผสม PLA/PEG มีแนวโน้มของการดูดซับน้ำที่เพิ่มมากขึ้นเช่นเดียวกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณ PLA/PEG

ตารางที่ 4.4 การดูดซับน้ำของเมมเบรน PES ที่ไม่ผสม PLA/PEG และเมมเบรนที่ผสม PLA/PEG

เมมเบรน	การดูดซับน้ำ			
	ตัวอย่าง 1	ตัวอย่าง 2	ตัวอย่าง 3	ค่าเฉลี่ย
PES/PLA/PEG-0	1.2897	1.2903	1.2371	1.2724
PES/PLA/PEG-2	1.4000	1.4111	1.4742	1.4284
PES/PLA/PEG-3	2.4167	2.5385	2.6832	2.5461
PES/PLA/PEG-4	4.1915	4.1695	6.3485	4.9032
PES/PLA/PEG-5	4.8088	4.9714	5.0396	4.9399

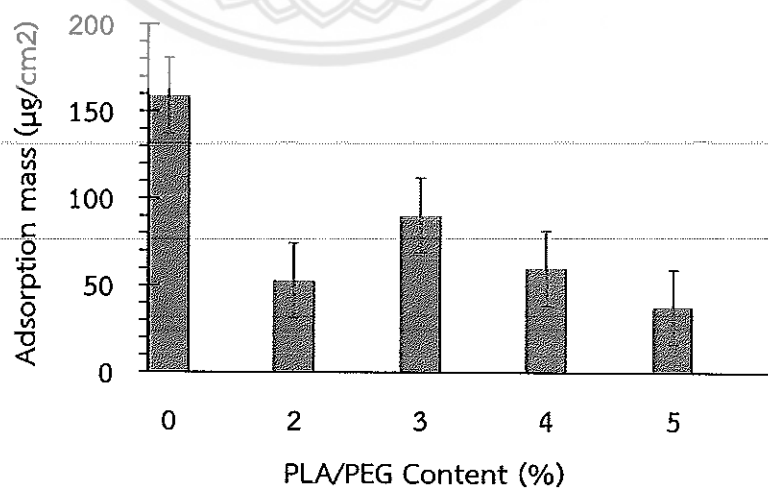
รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า WCA และการดูดซับน้ำของเมมเบรน จะเห็นว่าเมมเบรน PES ที่ไม่ผสม PLA/PEG มีค่า WCA มากที่สุดและมีค่าการดูดซับน้ำที่น้อยที่สุด เนื่องจากสมบัติไม่ชอบน้ำของเมมเบรน เมื่อเพิ่มปริมาณ PLA/PEG ในเมมเบรนทำให้ค่า WCA ลดลงอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่การดูดซับน้ำของเมมเบรนมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเช่นเดียวกัน จึงกล่าวได้ว่าเมมเบรน PES ที่มีการเติม PLA/PEG มีสมบัติความชอบน้ำมากกว่าเมมเบรน PES ที่ไม่มีการเติม PLA/PEG นอกจากนี้เมมเบรน PES/PLA/PEG-4 และ PES/PLA/PEG-5 เป็นเมมเบรนที่มีความน่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง โดยเมมเบรนทั้ง 2 ชนิดมีค่า WCA และการดูดซับน้ำใกล้เคียงกัน ซึ่งมีสาเหตุจากการที่เมมเบรนทั้ง 2 ชนิดมีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก ส่งผลถึงค่า WCA และการดูดซับน้ำที่ได้จากการทดลอง จากผลการทดลองข้างต้นจึงกล่าวได้ว่า PLA/PEG มีส่วนช่วยในการปรับปรุงสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรน PES โดยมีเมมเบรน PES/PLA/PEG-5 เป็นเมมเบรนที่มีค่า WCA และการดูดซับน้ำเป็นที่น่าพอใจที่สุด



รูปที่ 4.9 มุมสัมผัสผิวน้ำและการดูดซับน้ำของเมมเบรน

4.2.3 การอุดตันจากการดูดซับ (Adsorption fouling)

การอุดตันจากการดูดซับ (Adsorption fouling) สามารถทดสอบได้จากการดูดซับของโปรตีน Human serum albumin (HSA) โดยความเข้มข้นของโปรตีน HSA ที่ดูดซับบนเมมเบรนสามารถหาได้โดยใช้ Bicinchoninic acid kit ด้วยวิธีมาตรฐาน 2.1 mL assay protocol การดูดซับของโปรตีน {Liu, 2016 #10; Wang, 2009 #25; Wang, 2009 #66} มีการรายงานในงานวิจัยที่ผ่านมาว่าเมมเบรนที่มีการปรับปรุงสมบัติความชอบน้ำจะแสดงปริมาณการดูดซับของโปรตีนที่น้อยลงเมื่อเทียบกับเมมเบรนที่ไม่มีการปรับปรุง อีกทั้งค่าดังกล่าวจะลดลงเมื่อมีการเพิ่มปริมาณสารเติมแต่งซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติความชอบน้ำหรือโคพอลิเมอร์ที่มีสมบัติแอมฟิฟิลิก (Amphiphilic property)



รูปที่ 4.10 น้ำหนักการดูดซับของโปรตีน Human serum albumin (HSA) บนพื้นผิวเมมเบรน

จากตาราง 4.5 เมมเบรนที่ผสม PLA/PEG มีการดูดซับของโปรตีน HSA น้อยกว่าเมมเบรนที่ไม่ผสม PLA/PEG ซึ่งเกิดจากการปรับสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรนที่ลดการดูดซับโปรตีนของเมมเบรน รูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นการดูดซับของโปรตีนของเมมเบรนที่ผสม PLA/PEG มีค่าลดลงสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรน ดังแสดงในรูปที่ 4.3 โดยมีเมมเบรน PES/PLA/PEG-5 เป็นเมมเบรนที่มีการดูดซับของโปรตีนน้อยที่สุดเนื่องจากเมมเบรนดังกล่าวมีสมบัติความชอบน้ำมากที่สุด

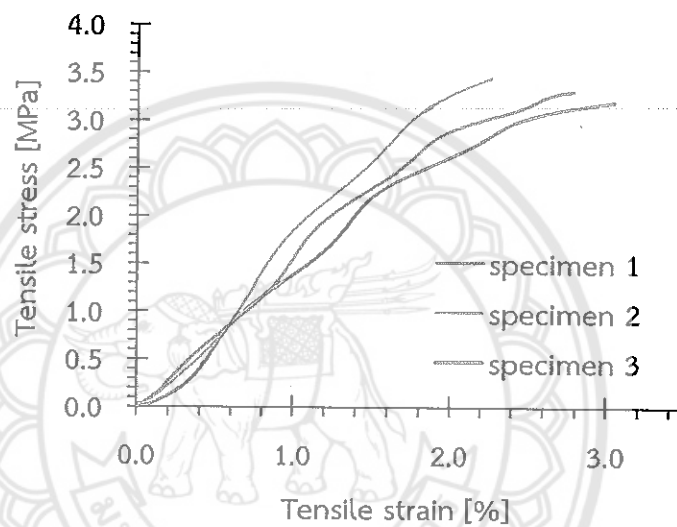
ตารางที่ 4.5 ความเข้มข้นของโปรตีนก่อนและหลังการดูดซับบนพื้นผิวเมมเบรน

เมมเบรน	ที่	ความเข้มข้นของโปรตีน HSA ($\mu\text{g/mL}$)			น้ำหนักการดูดซับ ($\mu\text{g/cm}^2$)	
		ก่อนการดูดซับ	หลังการดูดซับ	น้ำหักสุทธิ	น้ำหนักการดูดซับ	ค่าเฉลี่ย
PES/PLA/PEG-0	1	835.46	777.33	58.13	145.31	158.99
	2	835.46	771.75	63.71	159.27	
	3	835.46	766.50	68.96	172.40	
PES/PLA/PEG-2	1	835.46	821.25	14.21	35.52	52.88
	2	835.46	807.42	28.04	70.10	
	3	835.46	814.25	21.21	53.02	
PES/PLA/PEG-3	1	835.46	808.17	27.29	68.23	90.24
	2	835.46	797.50	37.96	94.90	
	3	835.46	792.42	43.04	107.60	
PES/PLA/PEG-4	1	835.46	803.00	32.46	81.15	60.10
	2	835.46	808.00	27.46	68.65	
	3	835.46	823.25	12.21	30.52	
PES/PLA/PEG-5	1	835.46	817.50	17.96	44.90	37.88
	2	835.46	819.67	15.79	39.48	
	3	835.46	823.75	11.71	29.27	

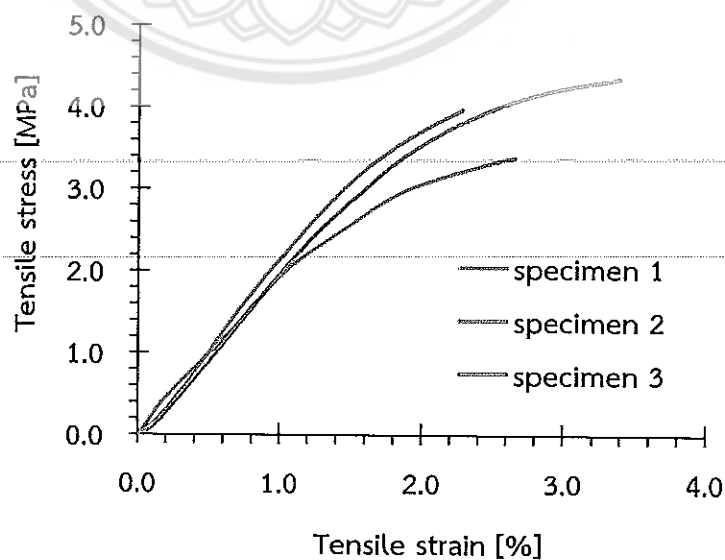
4.2.4 สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

สมบัติเชิงกลของเมมเบรนสามารถวัดได้จากการทดสอบแรงดึง (Tensile Testing) โดยการรายงานค่า Tensile stress at break Tensile strain at break และ Modulus จากรูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tensile stress และ ค่า Tensile strain ของเมมเบรน ซึ่งเมมเบรนทั้งหมดแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tensile stress และ ค่า Tensile strain ที่มีรูปแบบเหมือนกับความสัมพันธ์ของ

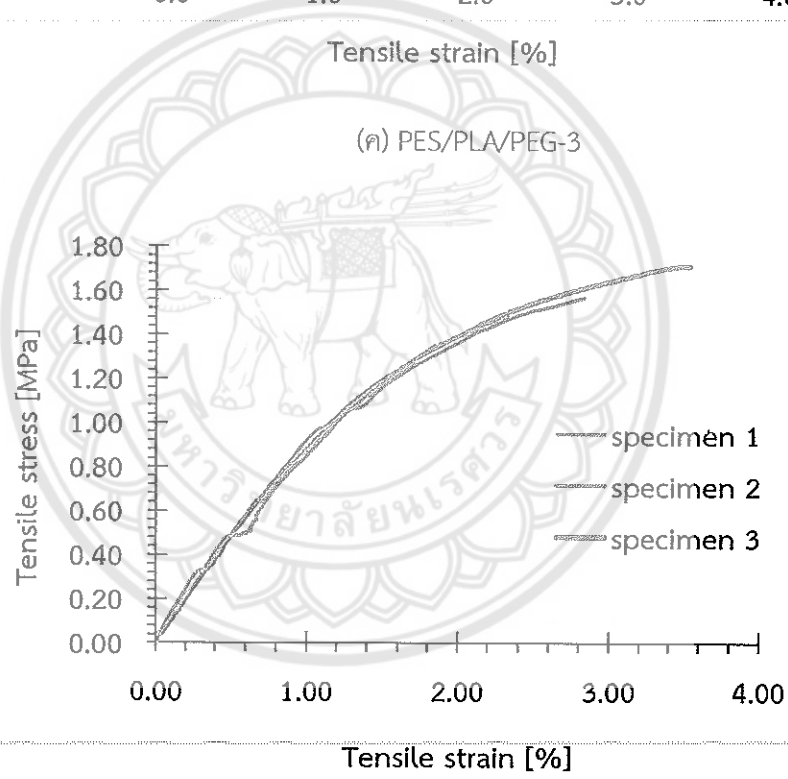
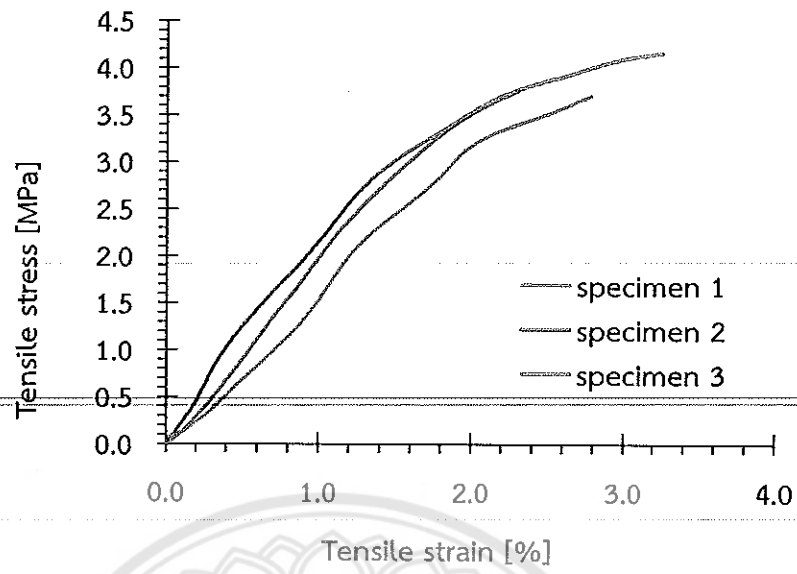
วัสดุที่มีสมบัติแข็งและเปราะ ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าเมมเบรนที่ได้จากการเตรียมนั้นมีสมบัติแข็งและเปราะ เช่นเดียวกัน สมบัติเชิงกลของเมมเบรนที่มีการปรับปรุงสมบัติ มีการรายงานในงานวิจัยของ A. Rahimpour และ S.S. Madaeni [30] จากวิจัยดังกล่าวพบว่าเมมเบรน PES ที่ผสมพอลิเมอร์ที่มีสมบัติความชอบน้ำเพื่อปรับปรุงสมบัติความชอบน้ำนั้น มีสมบัติเชิงกลลดลง ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติเชิงกลของเมมเบรน PES/PLA/PEG-4 และ PES/PLA/PEG-5 ที่มีสมบัติเชิงกลน้อยกว่าเมมเบรนที่ไม่ผสม PLA/PEG ดังแสดงในตาราง 4.6 โดยมีค่า Tensile stress at Break เท่ากับ 1.56 และ 2.66 ตามลำดับ จากผลการทดลองข้างต้นกล่าวได้ว่าการผสม PLA/PEG มีส่วนทำให้สมบัติเชิงกลของเมมเบรนลดลงซึ่งสวนทางกับสมบัติความชอบน้ำและการดูดซับโปรตีนของเมมเบรน



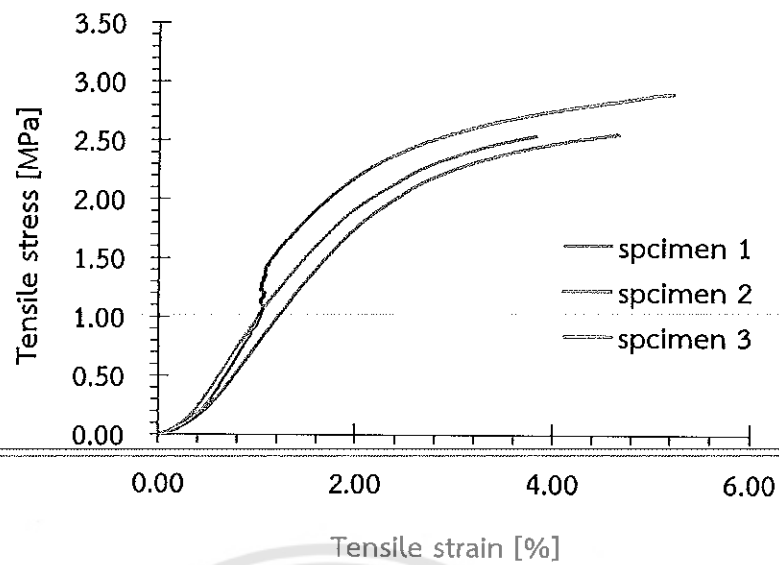
(ก) PES/PLA/PEG-0



(ข) PES/PLA/PEG-2



(จ) PES/PLA/PEG-4



(จ) PES/PLA/PEG-5

รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tensile stress และ ค่า Tensile strain ของ:

(ก) PES/PLA/PEG-0 (ข) PES/PLA/PEG-2 (ค) PES/PLA/PEG-3 (ง) PES/PLA/PEG-4 และ (จ) PES/PLA/PEG-5.

ตารางที่ 4.6 สมบัติเชิงกลของของเมมเบรน PES ที่ไม่ผสม PLA/PEG และเมมเบรนที่ผสม PLA/PEG

เมมเบรน	ความหนาเมมเบรน (mm)	Tensile strenght (MPa)	Elongation at Break (%)	Modulus (MPa)
PES/PLA/PEG-0	0.252	4.10	9.39	213.67
PES/PLA/PEG-2	0.203	4.54	10.04	225.33
PES/PLA/PEG-3	0.189	4.42	6.11	234.67
PES/PLA/PEG-4	0.349	1.56	2.96	100.73
PES/PLA/PEG-5	0.273	2.66	4.61	226.67

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้สนใจที่จะสังเคราะห์ PLA-PEG-PLA block copolymer โดยทำการศึกษาอัตราส่วนและวิธีการที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ PLA-PEG-PLA ซึ่งมีการใช้ PEG ที่มีความยาวสายโซ่ที่แตกต่างกัน จากนั้นนำมาเปรียบเทียบกับน้ำหนักโมเลกุลและสมบัติทางความร้อน จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค ^1H NMR และเทคนิค ^{13}C NMR พบสเปกตรัมของ PLA และ PEG ใน copolymer แต่ด้วยเทคนิค HMBC ไม่พบความสัมพันธ์ระหว่างสเปกตรัมทั้ง 2 ชนิด ในตำแหน่ง (C_1, H_4), (C_7, H_5), (C_3, H_4) และ (C_6, H_5) ที่แสดงการเกิด copolymer จึงสามารถสรุปได้ว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไม่เป็น copolymers ซึ่งไม่เป็นไปตามวัตถุประสงค์ที่วางไว้ ซึ่งพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่มีความยาวสายโซ่และน้ำหนักโมเลกุลมากที่สุดคือ PLEG306 โดยยืนยันได้จากผลของเทคนิค ^1H NMR ในส่วนของเทคนิค DSC พบค่า T_g ของ PLA-PEG-PLA ที่ลดลงแสดงให้เห็นถึงควมมีคุณสมบัติเป็น Plasticizers และร้อยละการเกิดผลึกที่เพิ่มขึ้นของ PLA-PEG-PLA แสดงให้เห็นถึงควมมีคุณสมบัติเป็นสารก่อผลึก ซึ่งผลึกของ PLA ที่ได้มีทั้งหมด 2 รูปแบบ จากการทดลองสรุปได้ว่า PLA-PEG-PLA ที่สังเคราะห์ได้ไม่มีความเป็น Copolymer แต่เป็นเพียงของผสม PLA และ PEG ที่มีคุณสมบัติความเป็น Amphiphilic Plasticizers และมีความเป็นสารก่อผลึกอีกด้วย

เมมเบรน PES ได้รับการปรับปรุงสมบัติความชอบน้ำโดยการผสมกับ PLA/PEG ที่ทำหน้าที่เป็นสารเติมแต่ง โดยเมมเบรนที่ผสม PLA/PEG มีรูพรุนแบบฟองน้ำหลายขนาดกระจายอยู่ทั่วเนื้อเมมเบรนเป็นผลมาจากการแยกออกจากกัน (Delayed demixing) ที่ล่าช้าในการขึ้นรูปรูพรุน การเติม PLA/PEG ลงในเมมเบรนทำให้รูพรุนมีขนาดเพิ่มขึ้นเพราะสารเติมแต่งดังกล่าวทำหน้าที่ขยายขนาดของรูพรุน โดยเฉพาะ PEG ที่เป็นสารที่ทำให้เกิดรูพรุน (Pore forming agent) สอดคล้องกับผลการทดลองที่ว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณ PLA/PEG ขนาดของรูพรุนจะเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ในทางกลับกันปริมาณของ PLA/PEG ที่มากเกินไปอาจส่งผลให้ขนาดของรูพรุนเล็กลง แต่มีปริมาณรูพรุนขนาดเล็กมากขึ้น ดังปรากฏในเมมเบรน PES/PLA/PEG-4 และ PES/PLA/PEG-5 การเพิ่มขึ้นของขนาดรูพรุนและจำนวนของรูพรุนเกี่ยวข้องกับสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรน การเติม PLA/PEG ประสบความสำเร็จในการเพิ่มสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรน สามารถยืนยันได้จากการลดลงของมุมสัมผัสของน้ำและการดูดซับน้ำที่เพิ่มขึ้น โดยเมมเบรนที่ผสม PLA/PEG 5% มีมุมสัมผัสของน้ำเท่ากับ 65.1° ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำที่สุดและมีการดูดซับน้ำเท่ากับ 4.94 mL/g ซึ่งเป็นค่าที่มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนชนิดอื่น ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับลักษณะพื้นฐานของเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก ส่งผลให้เมมเบรนที่ผสม PLA/PEG 5% เป็นเมมเบรนที่สมบัติความชอบน้ำมากที่สุด อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรนที่ผสม PLA/PEG มีผลอย่างชัดเจนการดูดซับโปรตีนที่ลดลง ซึ่งการดูดซับโปรตีนที่น้อยที่สุดมีค่าเท่ากับ $37.88 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ เป็นผลที่มาจากเมมเบรนที่ผสม PLA/PEG 5% ในทางตรงกันข้ามสมบัติเชิงกลของเมมเบรนไม่มีความสอดคล้องกับสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรนอย่างสิ้นเชิง สังเกตได้จากการที่เมมเบรน

PES/PLA/PEG-4 และ PES/PLA/PEG-5 มีสมบัติเชิงกลที่น้อยกว่าเมมเบรนที่ไม่ผสม PLA/PEG จึงกล่าวได้ว่าการเติม PLA/PEG ในเมมเบรนมีผลต่อการลดลงของสมบัติเชิงกลซึ่งสวนทางกับสมบัติความชอบน้ำและการดูดซับโปรตีนของเมมเบรน

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าขนาดของรูพรุนที่เพิ่มขึ้นมีผลในการปรับปรุงสมบัติความชอบน้ำให้ดีขึ้นโดยยืนยันจากการลดลงของมุมสัมผัสของน้ำและการเพิ่มขึ้นของการดูดซับน้ำ ส่งผลให้มีการดูดซับโปรตีนลดลงซึ่งเปรียบเสมือนลดการอุดตันจากการดูดซับด้วยเช่นกัน และเมมเบรนที่ผสม PLA/PEG 5% เป็นเมมเบรนที่มีได้รับการปรับปรุงให้มีสมบัติที่ดีที่สุดในงานวิจัยในครั้งนี้

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการปรับปรุงการสังเคราะห์โดยใช้ระบบที่ควบคุมความชื้นด้วยแก๊สเฉื่อยซึ่งเป็นวิธีที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ PLA-PEG-PLA block copolymer มากกว่าวิธีการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของกรดแลคติกซึ่งใช้เพียงระบบสุญญากาศเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยา
2. เนื่องจากไม่พบค่า T_g ของ PLA-PEG-PLA block copolymer จากเทคนิค DSC จึงควรนำไปทดสอบเพิ่มเติมโดยลดอุณหภูมิในการให้ความร้อนลดลง และนำไปทดสอบน้ำหนักโมเลกุลที่แน่นอนด้วยเทคนิค GPC
3. สมบัติเชิงกลของเมมเบรนไม่สอดคล้องกับสมบัติความชอบน้ำจึงควรหาวิธีในการปรับปรุงสมบัติความชอบน้ำให้เพิ่มสูงขึ้น ในขณะเดียวกันสมบัติเชิงกลควรเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน นอกจากนี้เมมเบรนควรมีความหนาที่ใกล้เคียงกัน เพราะความหนาของเมมเบรนมีผลต่อสมบัติเชิงกลของเมมเบรน
4. การแยกตัวกันอย่างรวดเร็ว (Instantaneous demixing) ในกระบวนการขึ้นรูปเมมเบรน ทำให้เมมเบรนมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่ขึ้นเพื่อเพิ่มสมบัติความชอบน้ำและลดเวลาในการเตรียมเมมเบรน นอกจากนั้นความเข้ากันได้ระหว่าง PES ที่สมบัติความชอบน้ำต่ำกับ PEG ที่มีสมบัติความชอบน้ำสูง อาจส่งผลให้เกิดปัญหาในเตรียมเมมเบรนเช่นเดียวกัน ซึ่งการเลือกใช้โคพอลิเมอร์ที่มีสมบัติแอมฟิฟิลิกเป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถลดปัญหาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดและยังเพิ่มสมบัติความชอบน้ำเช่นเดียวกับวิธีก่อนหน้านี้
5. เมมเบรนที่ได้จากการทดลองมีรูพรุนหลากหลายขนาด จึงควรแบ่งการรายงานขนาดรูพรุนออกเป็น 2 ตารางคือตารางสำหรับรูพรุนขนาดเล็กและตารางสำหรับรูพรุนขนาดใหญ่
6. อัตราการเปลี่ยนแปลงของมุมสัมผัสของน้ำในการทดสอบสมบัติความชอบน้ำควรได้รับการพิจารณาเนื่องจากช่วยให้สามารถยืนยันการเปลี่ยนแปลงของสมบัติความชอบน้ำที่ชัดเจนมากขึ้น

เอกสารอ้างอิง

1. Chaturvedi, B. K. , et al. , *Preparation, characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes*. Desalination, 2001. 133(1): p. 31-40.
2. Boom, R.M., et al., *Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive*. Journal of Membrane Science, 1992. 73(2): p. 277-292.
3. Machado, P.S.T., A.C. Habert, and C.P. Borges, *Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: flat and hollow fiber polysulfone membranes*. Journal of Membrane Science, 1999. 155(2): p. 171-183.
4. Ulbricht, M., M. Riedel, and U. Marx, *Novel photochemical surface functionalization of polysulfone ultrafiltration membranes for covalent immobilization of biomolecules*. Journal of Membrane Science, 1996. 120(2): p. 239-259.
5. Wavhal, D.S. and E.R. Fisher, *Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization*. Journal of Membrane Science, 2002. 209(1): p. 255-269.
6. Nabe, A., E. Staude, and G. Belfort, *Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions*. Journal of Membrane Science, 1997. 133(1): p. 57-72.
7. SpecialChem. *Polyethersulfone (PES) - Complete Guide on High-temperature Engineering Polymer*. Available from: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethersulfone-pes-thermoplastic>.
8. Saeidlou, S., et al., *Poly(lactic acid) crystallization*. Progress in Polymer Science, 2012. 37(12): p. 1657-1677.
9. Susanto, H. and M. Ulbricht, *Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives*. Journal of Membrane Science, 2009. 327(1): p. 125-135.
10. Flynt, J. *Poly(lactic acid) (PLA): The Environment-friendly Plastic*. 2017 [cited 2017 November 9, 2017]; Available from: <https://3dinsider.com/what-is-pla/>.
11. Gupta, B., N. Revagade, and J. Hilborn, *Poly(lactic acid) fiber: An overview*. Progress in Polymer Science, 2007. 32(4): p. 455-482.
12. Shockravi, A., et al., *A new high performance polyamide as an effective additive for modification of antifouling properties and morphology of asymmetric PES blend ultrafiltration membranes*. Microporous and Mesoporous Materials, 2017. 246: p. 24-36.
13. Rana, D. and T. Matsuura, *Surface Modifications for Antifouling Membranes*. Chemical Reviews, 2010. 110: p. 2338-2471.
14. Aiyelabegan, H.T. and E. Sadroddiny, *Fundamentals of protein and cell interactions in biomaterials*. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2017. 88: p. 956-970.

15. Linderfelt, J. and J. Royce, *Chapter 14 - Filtration Principles*, in *Biopharmaceutical Processing*, G. Jagschies, et al., Editors. 2018, Elsevier. p. 279-293.
16. Gao, F., et al., *Improved Antifouling Properties of Poly(Ether Sulfone) Membrane by Incorporating the Amphiphilic Comb Copolymer with Mixed Poly(Ethylene Glycol) and Poly(Dimethylsiloxane) Brushes*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015. 54(35): p. 8789-8800.
17. Liu, D., T. Wang, and C. He, *Antifouling polyethersulfone membrane blended with a dual-mode amphiphilic copolymer*. *Journal of Materials Science*, 2016. 51(16): p. 7383-7394.
18. Yi, Z., et al., *Polysulfone-based amphiphilic polymer for hydrophilicity and fouling-resistant modification of polyethersulfone membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2010. 365(1-2): p. 25-33.
19. Zhao, C., et al., *Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods*. *Progress in Materials Science*, 2013. 58(1): p. 76-150.
20. Hamza, A., et al., *Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications*. *Journal of Membrane Science*, 1997. 131(1): p. 217-227.
21. Ivanova, E.P., K. Bazaka, and R.J. Crawford, *3 - Advanced synthetic polymer biomaterials derived from organic sources*, in *New Functional Biomaterials for Medicine and Healthcare*, E. P. Ivanova, K. Bazaka, and R. J. Crawford, Editors. 2014, Woodhead Publishing. p. 71-99.
22. Dong, X., A. Al-Jumaily, and I.C. Escobar, *Investigation of the Use of a Bio-Derived Solvent for Non-Solvent-Induced Phase Separation (NIPS) Fabrication of Polysulfone Membranes*. *Membranes (Basel)*, 2018. 8(2).
23. Gregory R. Guillen, Y.P., Minghua Li, and Eric M. V. Hoek, *Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011. 50: p. 3798-3817.
24. Yuan, Y. and T.R. Lee, *Contact Angle and Wetting Properties*, in *Surface Science Techniques*, G. Bracco and B. Holst, Editors. 2013, Springer Berlin Heidelberg.
25. Drugbank. *Human Serum Albumin*. 2005; Available from: <https://www.drugbank.ca/drugs/DB00062>.
26. *BCA Protein Assay Reagent (bicinchoninic acid)*. Available from: <http://www.qcbio.com/pierce/BCA%20Protein%20Assay%20Reagent.htm>.
27. *Chapter 15 – Modulus of Elasticity*. *Building Materials 10- Testing Methods*; Available from: <https://tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/BUM1/Chapter15.pdf>.
28. Zhen-Liang Xu, F.A.Q., *Effect of Polyethylene Glycol Molecular Weights and Concentrations on Polyethersulfone Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. 91: p. 3398-3407.

29. Wang, H. , et al. , *Improvement of hydrophilicity and blood compatibility on polyethersulfone membrane by adding polyvinylpyrrolidone*. *Fibers and Polymers*, 2009. 10(1): p. 1-5.
30. Rahimpour, A. and S.S. Madaeni, *Polyethersulfone (PES)/cellulose acetate phthalate (CAP) blend ultrafiltration membranes: Preparation, morphology, performance and antifouling properties*. *Journal of Membrane Science*, 2007. 305(1): p. 299-312.
31. Government, F. *ImageJ*. [cited 2018 November 30]; Available from: <https://imagej.nih.gov/ij/>.





ภาคผนวก ก. การคำนวณอัตราส่วนประกอบของเมมเบรน

การคำนวณน้ำหนักตัวทำละลาย DMAC

DMAC 99.96% assay ความหนาแน่น (Density, d) 0.937g/mL และมวลโมเลกุล (MW) 87.122 g/mol

$$\begin{aligned} \text{จาก } d &= \frac{M}{V} \\ \text{โดยที่ } d &= \text{ความหนาแน่น (g/mL)} \\ M &= \text{น้ำหนัก (g)} \\ V &= \text{ปริมาตร (mL)} \\ \text{จาก } d &= \frac{M}{V} \quad (d=0.937\text{g/mL}, V=2\text{ mL}) \\ 0.937\text{g/mL} &= \frac{M}{2\text{ mL}} \\ M &= (0.937\text{ g/mL})(2\text{mL}) \\ M &= 1.874\text{ g} \end{aligned}$$

DMAC มี 99.96% assay

ถ้าตัวทำละลาย 100 g	มี DMAC	99.96 g	
∴ ตัวทำละลาย 1.874 g	มี DMAC	$\frac{(99.96\text{ g})(1.874\text{g})}{(100\text{g})}$	= 1.8733 g

ดังนั้น DMAC ปริมาตร 2 mL มีน้ำหนักเท่ากับ 1.8733 g

การคำนวณน้ำหนักพอลิเอเทอร์ซัลโฟน (Polyethersulfone, PES)

การเตรียมเมมเบรนใช้ PES 20% ซึ่งคำนวณจากปริมาตรตัวทำละลาย DMAC 2 mL ดังนี้

ถ้า DMAC 100 g	ใช้ PES	20 g	
∴ DMAC 1.8733 g	ใช้ PES	$\frac{(20\text{g})(1.8733\text{g})}{(100\text{g})}$	= 0.3747g

ดังนั้น ใช้ PES 0.3747 g ใน DMAC ปริมาตร 2 mL.

การคำนวณน้ำหนักสารเติมแต่ง

งานวิจัยนี้มีพอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) และพอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) ทำหน้าที่เป็นสารเติมแต่ง โดยเติมสารเติมแต่งทั้งสองชนิดในปริมาณเท่ากัน ในแต่ละเมมเบรน ยกตัวอย่าง

เมมเบรน PES/PLA/PEG-2 เตรียมโดยเติม PLA 2% และ PEG 2% ในสารละลาย Casting ปริมาณสารเติมแต่งดังกล่าวคำนวณจากปริมาตรตัวทำละลาย DMAC ดังแสดงดังต่อไปนี้

จากที่กล่าวข้างต้น DMAC ปริมาตร 2 mL มีน้ำหนัก 1.8733 g

ถ้า DMAC 100 g	ใช้ PLA	2 g	
∴ DMAC 1.8733 g	ใช้ PLA	$\frac{(2\text{g})(1.8733\text{g})}{(100\text{g})}$	= 0.0375 g

ถ้า DMAC 100 g ใช้ PEG 2 g

∴ DMAC 1.8733 g ใช้ PEG $\frac{(2g)(1.8733g)}{(100g)} = 0.0375$ g
 ดังนั้น เมมเบรน PES/PLA/PEG-2 ใช้ PLA หนัก 0.0375 g และ PEG หนัก 0.0375 g.
 ปริมาณส่วนประกอบในแต่ละเมมเบรน แสดงดังตาราง ก.

ตาราง ก. ส่วนประกอบเมมเบรนในแต่ละชนิด

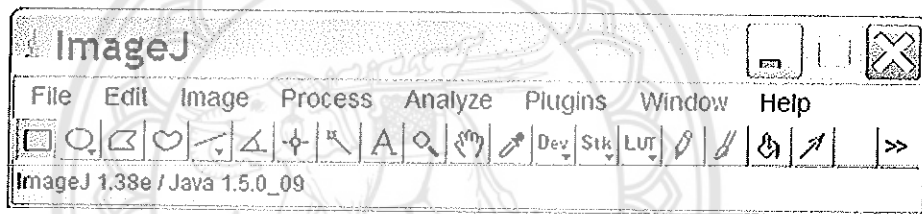
เมมเบรน	PES		PLA		PEG 2000	
	(%)	น้ำหนัก (g)	(%)	น้ำหนัก (g)	(%)	น้ำหนัก (g)
PES/PLA/PEG-0	20	0.3747	0	0	0	0
PES/PLA/PEG-2	20	0.3747	2	0.0375	2	0.0375
PES/PLA/PEG-3	20	0.3747	3	0.0562	3	0.0562
PES/PLA/PEG-4	20	0.3747	4	0.0749	4	0.0749
PES/PLA/PEG-5	20	0.3747	5	0.0937	5	0.0937



ภาคผนวก ข. การศึกษาขนาดรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุน

การศึกษาขนาดรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนจากภาพตัดขวางของเมมเบรนทำได้โดยใช้โปรแกรม ImageJ ซึ่งเป็นโปรแกรมประมวลผลรูปภาพด้วยภาษา Java ที่เป็นสาธารณสมบัติ โดยมีแรงบันดาลใจมาจาก NIH Image for the Macintosh สามารถทำงานบนแอปพลิเคชันออนไลน์และบนคอมพิวเตอร์ที่ติดตั้ง Java 1.4 หรือ Virtual machine โปรแกรมสามารถแสดง แก๊ซ วิเคราะห์ ปริมาณผลบั้นที่กและพิมพ์รูปภาพขนาด 8-bit 16-bit และ 32-bit อีกทั้งยังสามารถอ่านรูปภาพได้หลากหลายสกุลไฟล์ ได้แก่ TIFF GIF JPEG BMP DICOM FITS และข้อมูลดิบ นอกจากนี้ยังรองรับ Stacks ซึ่งเป็นชุดภาพที่แสดงในหน้าต่างเดียว โปรแกรมเป็น Multithreaded ดังนั้นการดำเนินการที่ใช้เวลานาน เช่น การอ่านไฟล์ภาพ สามารถดำเนินการควบคู่ไปกับการดำเนินการอื่น

โปรแกรมสามารถคำนวณสถิติของพื้นที่และค่าพิกเซลที่ผู้ใช้งานเลือกใช้ได้ และยังสามารถวัดระยะทางและมุม สามารถสร้างกราฟ Histogram ของความหนาแน่นและกราฟเส้นตรงได้ โปรแกรมรองรับฟังก์ชันการประมวลผลภาพถ่ายมาตรฐาน เช่น การปรับความคมชัดของภาพ การทำให้ภาพนุ่มนวล การตัดขอบและการกรองข้อมูลภาพโดยใช้ค่านัยฐาน



รูปที่ ก. โปรแกรม ImageJ

ตาราง ข. การกระจายตัวของรูพรุนบนเมมเบรน

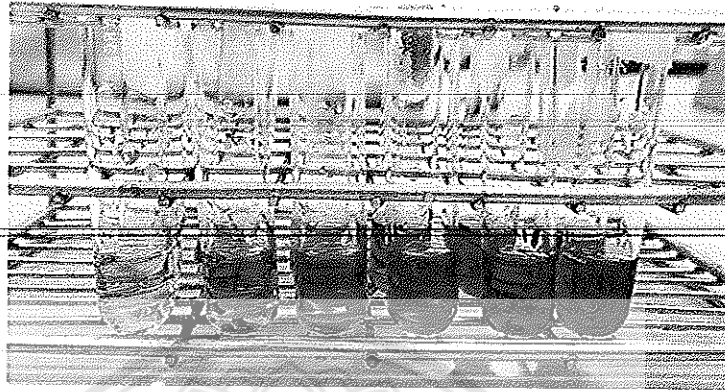
เมมเบรน	การกระจายตัวของรูพรุน (%)			
	1 - 5 μm	6 - 10 μm	11 - 15 μm	> 15 μm
PES/PLA/PEG-0	0	60	20	0
PES/PLA/PEG-2	0	45	55	0
PES/PLA/PEG-3	0	10	30	60
PES/PLA/PEG-4	15	65	15	5
PES/PLA/PEG-5	65	35	0	0

ตาราง ค. ขนาดรูพรุนบนเมมเบรน

No.	ขนาดรูพรุน (μm)				
	PES/PLA/PEG-0	PES/PLA/PEG-2	PES/PLA/PEG-3	PES/PLA/PEG-4	PES/PLA/PEG-5
1	4.833	6.211	8.070	4.722	3.522
2	5.418	6.577	10.684	5.590	3.624
3	5.800	8.497	12.710	5.964	4.225
4	5.855	9.070	12.794	6.264	4.427
5	6.428	9.191	13.627	6.373	4.661
6	7.087	9.717	13.791	6.772	4.910
7	7.161	10.045	14.468	6.960	5.198
8	7.337	10.749	14.994	7.075	5.322
9	7.367	10.980	15.301	7.089	5.463
10	7.527	11.600	15.836	7.129	5.478
11	7.846	11.602	15.962	7.351	5.645
12	8.344	11.795	16.173	7.376	5.914
13	8.662	12.051	16.228	7.805	5.950
14	9.170	12.261	17.472	8.141	6.136
15	9.795	12.818	17.678	9.051	6.486
16	10.459	12.982	22.782	9.239	6.569
17	11.204	13.347	24.972	11.243	6.834
18	12.742	13.458	29.127	11.294	6.845
19	12.777	13.521	29.729	14.873	7.743
20	14.141	14.173	30.097	16.789	7.772

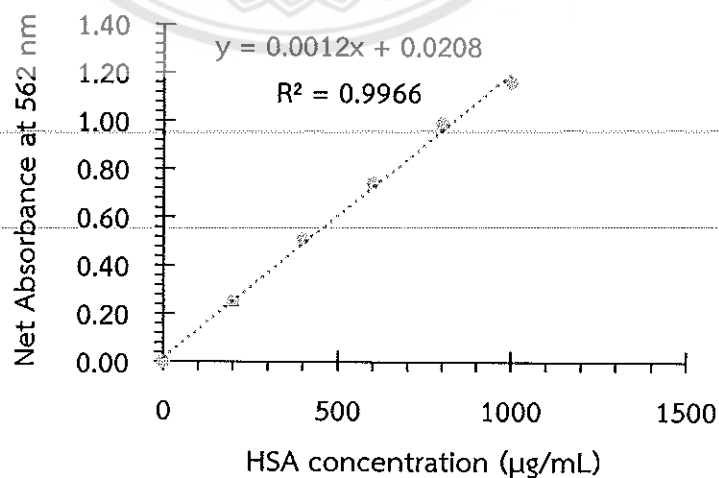
ภาคผนวก ค. การทดสอบความเข้มข้นของโปรตีน

จากรูป ข. แสดงสีของชุดสารละลายมาตรฐาน ซึ่งแสดงถึงสีของการจับกัน (Chelation) ระหว่าง Bicinchoninic acid 2 โมเลกุลและไอออน Cu^+ หลังจากนั้นสารละลายดังกล่าวจะถูกวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายที่ความยาวคลื่น 562 nm โดยใช้ เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer



รูปที่ ข. สีของชุดสารละลายมาตรฐานหลังจากปล่อยให้ทำปฏิกิริยาที่ 37°C เป็นเวลา 30 นาที โดยเรียงความเข้มข้นจากซ้ายไปขวาได้แก่ 0 200 400 600 800 และ 1000 $\mu\text{g/mL}$.

จากข้อมูลค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย นำมาสร้างกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของโปรตีนในตัวอย่าง สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 562 nm และความเข้มข้นของโปรตีนมาตรฐาน ซึ่งค่าการดูดกลืนแสงของโปรตีนมาตรฐานและตัวอย่างแสดงในตาราง ง. ในรูป ค. แสดงกราฟมาตรฐานของโปรตีน HSA ซึ่งเป็นกราฟเส้นตรงที่มีค่า $R^2 = 0.9966$ และมีสมการเส้นตรงคือ $Y = 0.0012X - 0.0208$ โดยที่ Y คือค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 562 nm ในขณะที่ X คือความเข้มข้นของโปรตีน HSA สมการเส้นตรงดังกล่าวและค่าการดูดกลืนแสงในตาราง ง. ได้นำมาใช้ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของโปรตีน HAS ในแต่ละหลอดทดลอง



รูปที่ ค. กราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 562 nm และความเข้มข้นของโปรตีน HSA ($\mu\text{g/mL}$)

ตาราง ง. ค่าการดูดกลืนแสงของเมมเบรนที่ความยาวคลื่น 562 nm

Membrane	Specimen	Absorbance	
		Before adsorption	After adsorption
PES/PLA/PEG-0	1	1.02335	0.9536
	2	1.02335	0.9469
	3	1.02335	0.9406
PES/PLA/PEG-2	1	1.02335	1.0063
	2	1.02335	0.9897
	3	1.02335	0.9979
PES/PLA/PEG-3	1	1.02335	0.9906
	2	1.02335	0.9778
	3	1.02335	0.9717
PES/PLA/PEG-4	1	1.02335	0.9844
	2	1.02335	0.9904
	3	1.02335	1.0087
PES/PLA/PEG-5	1	1.02335	1.0018
	2	1.02335	1.0044
	3	1.02335	1.0093

ภาคผนวก ง. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ อยู่ในฐานข้อมูล scopus (ไม่มีค่า impact factor)

Yupin Phuphuak*, Thidarat Loythaworn, “Antifouling Property and Morphology of Polyethersulfone Membranes Blended with Bio-Based Amphiphilic Polymer Additives” Key Engineering Materials, 2019. (Q3 scopus)



Antifouling Property and Morphology of Polyethersulfone Membranes Blended with Bio-based Amphiphilic Polymer Additives

Yupin Phuphuak^{1,a*}, Thidarat Loythaworn¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

^ayupinp@nu.ac.th

Keywords: Polyethersulfone, Membrane, Amphiphilicity, Antifouling, Bio-based polymers

Abstract. In this work, polyethersulfone (PES) was blended with bio-based polymers, PLA (hydrophobic polymer) and PEG (hydrophilic polymer), in order to improve the antifouling properties of PES membranes. This was done by way of non-solvent induced phase separation. Membrane properties such as morphology, hydrophilicity/hydrophobicity, adsorption fouling and mechanical properties were characterized. All blended membranes displayed higher hydrophilicity than that of pristine PES. This was confirmed by lower water contact angle and higher water adsorption. It was found that membranes with 5 wt% PLA/PEG gave a water contact angle of 65.1° and water adsorption for 4.94. These were the best values obtained. These modifications yielded low protein adsorption leading to reduce membrane fouling. Adding a greater amount of PLA/PEG reduced the membrane pore size, enhanced hydrophilicity and improved the antifouling capability.

Introduction

Polyethersulfone (PES) is considered to be as one of the most important polymeric materials for use in membrane applications. It has high mechanical, thermal and chemical resistances, transparent and amorphous properties, making it ideal for use in preparing asymmetric membranes with different pore sizes and surfaces [1-3]. Due to the inherent hydrophobic characteristics of PES, this material experiences fouling during filtration processes. To prevent this, a modification of the membrane is desired. Various modification techniques had been reported, including addition of hydrophilic polymers to the membrane materials [4, 5] and immobilization of polymers with hydrophilic segments by photo-polymerization or adsorption [6]. The functional groups of hydrophilic monomers such as acrylic acid and N-vinyl-2-pyrrolidone can be grafted onto the PES membrane surface by plasma initiation polymerization [7]. This can modify the surface properties of PES membranes such as hydrophilicity and roughness. Sulfonated polymers are considered to be much more resistant to fouling [8]. Recently, blending PES with a bio-based polymer seems to be a promising approach. Polylactic acid (PLA) tends to be miscible with PES as it has hydrophobic characteristics. Especially, it is derived from renewable resources and has good properties [9, 10]. PLA is used in numerous applications because of its biodegradability. However, its use are constrained due to its hydrophobicity [11].

In many researches, hydrophilic polymers such as polyethylene glycol (PEG) and polyvinylpyrrolidone (PVP) have been used to blend with PES for membrane modification. In 2008, Heru Susanto and Mathias Ulbricht used three different additives consisting of hydrophilic polymers, *i.e.* PVP, PEG and amphiphilic copolymers, *i.e.* poly(ethylene oxide)-*b*-poly(propylene oxide)-*b*-poly(ethylene oxide) (Pluronic) blended with PES to reducing fouling by adsorbed protein [12]. PES membrane blended with PEG (PES/PEG) had significantly lower water contact angle and relative water flux reduction) compared to other membranes [13]. PES-PEG membrane was the most hydrophilic membrane resulting in higher fouling resistance than the membrane without an additive. Not only PES, but also polylactic acid (PLA) gained improved hydrophilic properties by addition of PEG.

In this work, PES membranes were blended with PLA and PEG in order to improve hydrophilicity and decrease fouling on membrane. Membrane compositions ratios (PES/PLA/PEG) were adjusted in a casting solution. Membrane properties, *i.e.* morphology, hydrophilicity, adsorption fouling and

mechanical properties were characterized in order to find the optimum condition for membrane improvement.

Experimental

Materials. Polyethersulfone (PES) pellets (D= 1.37 g/mL at 25°C, T_m = 213°C onset) obtained from Sigma-Aldrich, USA, was used after drying under vacuum for 24 h. The polymeric additive polyethylene glycol (PEG2000, AR grade, MW=1900-2200) was obtained from Merck KGaA (Germany) and commercial PLA, (M_n = 163,500, M_w = 287,900) was bought from NatureWorks LLC, USA). N,N-dimethylacetamide (DMAC, 99.96%, AR grade) was obtained from Fisher Scientific (UK) used as solvent. Human serum albumin (HSA: ≥ 96%) was purchased from Sigma-Aldrich (Singapore) for adsorption fouling experiments. Deionized water was used as nonsolvent in the coagulation bath. Phosphate buffered saline (PBS, 1X, pH 7.4) was purchased from Life Technologies (UK). Bicinchoninic acid solution (BCA or Reagent A, pH 11.25) and copper(II) sulfate pentahydrate (Reagent B, 4%) were a part of Bicinchoninic Acid Kit for protein determination purchased from Sigma-Aldrich (USA).

Membrane Preparation. PES granules 0.4 g were dried in an oven at 75°C for 2 hours and dissolved in 2 mL DMAC for 24 hours at 60°C with stirring. The solution was left at ambient temperature overnight under stirring condition in order to become degassed. Then, PLA and PEG were added to the solution and dissolved for 5 minutes at 60°C with stirring. After both polymers were mixed, the solution was cast on a Petri dish and left to dry at ambient temperature for 24 hours. Finally, the resulting membranes were immersed in deionized water for 24 hours. Membranes were prepared including PES with 0, 2, 3, 4 and 5 wt% of both PLA and PEG, denoted as PES/PLA/PEG-0, PES/PLA/PEG-2, PES/PLA/PEG-3 and PES/PLA/PEG-4, and PES/PLA/PEG-5, respectively.

Membrane Characterization:

Membrane Morphology. The cross-section morphologies of the membranes were observed by scanning electron microscopy (SEM) using a LEO 1455VP scanning microscope. Membranes were cracked in liquid nitrogen. The cross-section side was placed on the stub and sputtered with gold. Then measurement was made with 1000x magnification. After the SEM images were obtained, ImageJ software [14] was used to measure pore diameters and pore distribution in each membrane. In each image, the pore diameters of about 20 pores were measured. Then these diameter values were divided into 4 groups, *i.e.* 1-5 μm, 6-10 μm, 11-15 μm and more than 15 μm. Finally, the percentage of each diameter size was recorded.

Hydrophilicity/hydrophobicity Measurement. The hydrophilicity/hydrophobicity of the membrane surfaces was characterized by using measurements of the water contact angle and the water absorption. The water contact angle was measured by a contact angle goniometer (OCA20, Dataphysics Instruments with GmbH, Germany) at room temperature. 7 μL of deionized water was dropped on the surface of the membrane (1×1 cm). Then the water contact angle was measured after 10 s. At least 3 specimens from each membrane were tested. Water absorption was measured by immersing the membrane (1×1 cm) in deionized water at room temperature for 12 hours. Membrane weights before and after adsorption were denoted as W₁ and W₂. Water absorption was calculated by following Eq. 1. The reported value was the average of at least 3 specimens.

$$\text{Water absorption} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \quad (1)$$

Adsorption Fouling. Protein adsorption testing was used to investigate adsorption fouling. Each membrane (1×1 cm) was immersed in 2.50 mL phosphate buffered saline (PBS) solution containing human serum albumin (HSA) (1 mg/mL) and incubated for 1 hour at room temperature. Concentrations of HSA solution before and after adsorption were measured by using Bicinchoninic Acid Kit for Protein Determination (Sigma-Aldrich, USA). At least 3 specimens from each membrane were tested. The adsorption mass (M) on was calculated by Eq. 2.

$$M = \frac{(C_1 - C_2)V}{S} \quad (2)$$

C_1 and C_2 are the HSA concentration ($\mu\text{g/mL}$) before and after adsorption, respectively, V is the solution volume (L) and S is the membrane area (cm^2).

Mechanical Properties. The mechanical tests of membranes were carried out in the dry state using a universal testing machine (Instron 5965) at room temperature. Membranes were cut into a rectangular shape ($50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$). The gauge length of each specimen was 14 mm. The specimen was fixed between grips and pulled at a speed of 2 mm/min until it fractured, according to ASTM D 638. The reported value was the average of at least 3 specimens.

Results and Discussion

Membrane Morphology. The Morphologies of all membranes obtained from SEM measurement are shown in Fig. 1. All membranes have a sponge-like porous morphology since membrane immersion was delayed in a coagulation bath after casting. The pores consisted of various sizes as presented in Fig. 2.

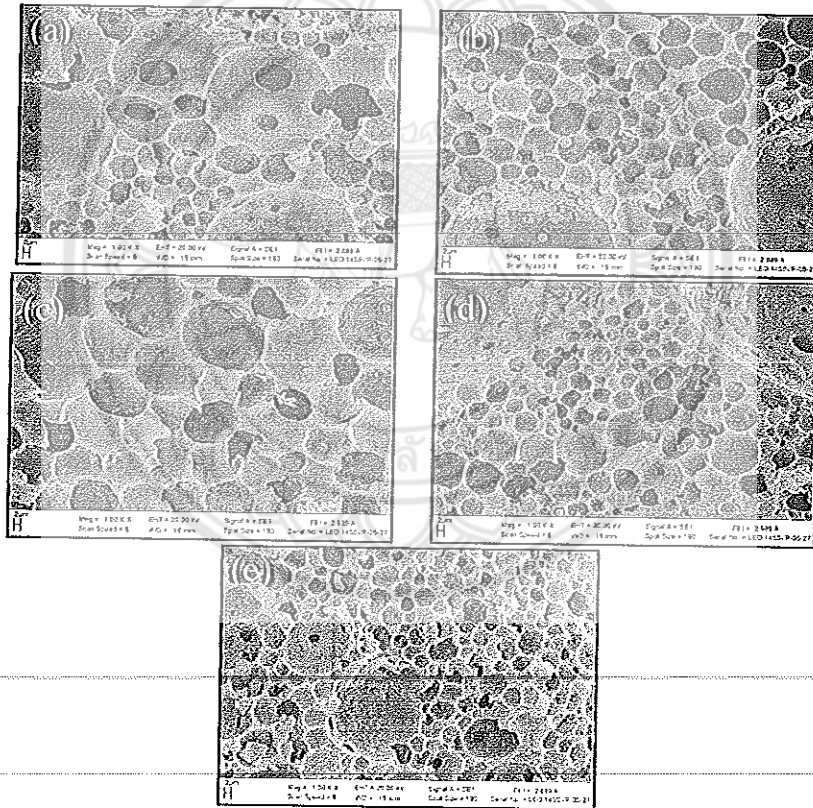


Fig. 1 SEM images with a magnification of 1000x of: (a) PES/PLA/PEG-0, (b) PES/PLA/PEG-2, (c) PES/PLA/PEG-3, (d) PES/PLA/PEG-4, and (e) PES/PLA/PEG-5.

PES/PLA/PEG-0 mainly have pore sizes in the group of 6-10 μm . These can be as high as 60%. After blending with PLA/PEG, PES/PLA/PEG-2 and PES/PLA/PEG-3 pore sizes 11-15 μm at 55% and those more than 15 μm at 60%, respectively. On the other hand, PES/PLA/PEG-4 and PES/PLA/PEG-5 mostly have pore size 6-10 μm and 1-5 μm , respectively. The main pore size is present at 65%. So addition of PLA/PEG in the membrane results in an increasing pore size. That PEG acts as a pore forming agent has been reported previously [15, 16]. In contrast, an excess amount of PLA reduces pore size. The membranes with a higher percentage of small pores as PES/PLA/PEG-4 and PES/PLA/PEG-5 are shown in the figure.

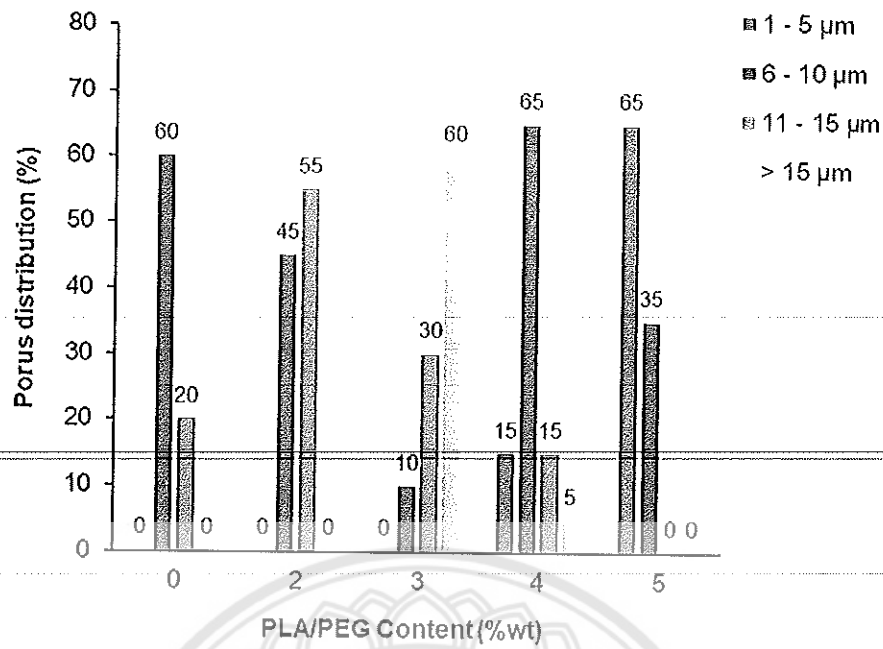


Fig. 2 Pore distributions of pristine PS membrane and blended PES membranes.

Hydrophilicity/hydrophobicity Measurement. One of the most common techniques to characterize membrane hydrophilicity/hydro-phobicity is measurement of the contact angle. Unfortunately, many parameters can affect the contact angle values, including the membrane roughness, the porosity, the pore size, and the pore size distribution. In Fig. 3, water contact angle of all blended membranes were lower than that of the pristine PES membrane. It declines continuously from 105.7° for pristine PES membrane to 65.1° for PES/PLA/PEG-5. Water adsorption has also been employed to demonstrate hydrophilicity. Pristine PES membrane gave water adsorption as low as 1.27. After PLA/PEG addition in membrane, water adsorption tended to increase with PLA/PEG increment. This indicates that increasing PLA/PEG in the casting solution causes a lower water contact angle and higher water adsorption. That is increasing hydrophilicity of the membrane. However, membranes with 4 and 5 %wt PLA/PEG have slightly decreased water contact angle and slightly increased water adsorption. This comes from small pore size and amount (4 and 5 wt%).

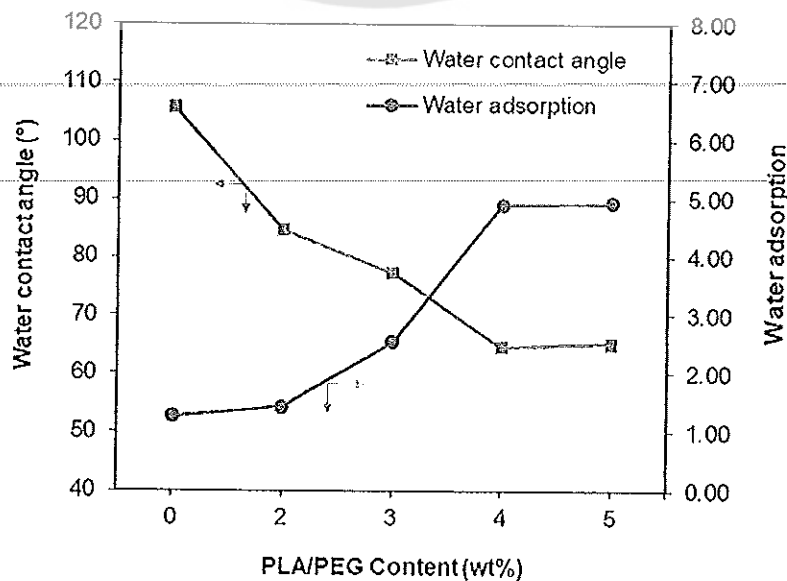


Fig. 3 Water contact angle and water adsorption of all membranes.

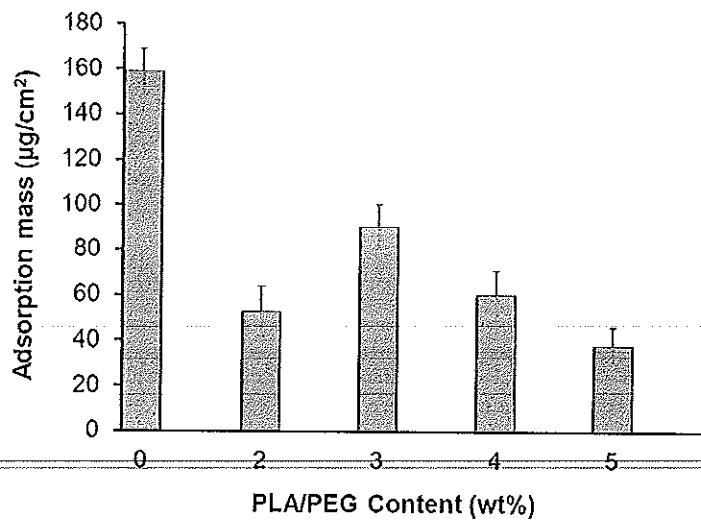


Fig. 4 Adsorptive HSA mass on all membrane.

Adsorption Fouling. Protein adsorption has been ported recently [6-8]. Improved membranes have lower protein adsorption and this value decreases with increasing amount additives. These are often hydrophilic polymers and amphiphilic copolymers. As shown in Fig. 4, all membranes studied herein had lower protein adsorption than neat PES membrane. This decreases continuously with addition of further additives. This is due to increasing hydrophilicity of membrane after blending with PLA/PEG. The best reduction of protein adsorption was obtained from PES/PLA/PEG-5.

Mechanical Properties. Tensile stress-strain curves of all membranes are shown in Fig. 5.

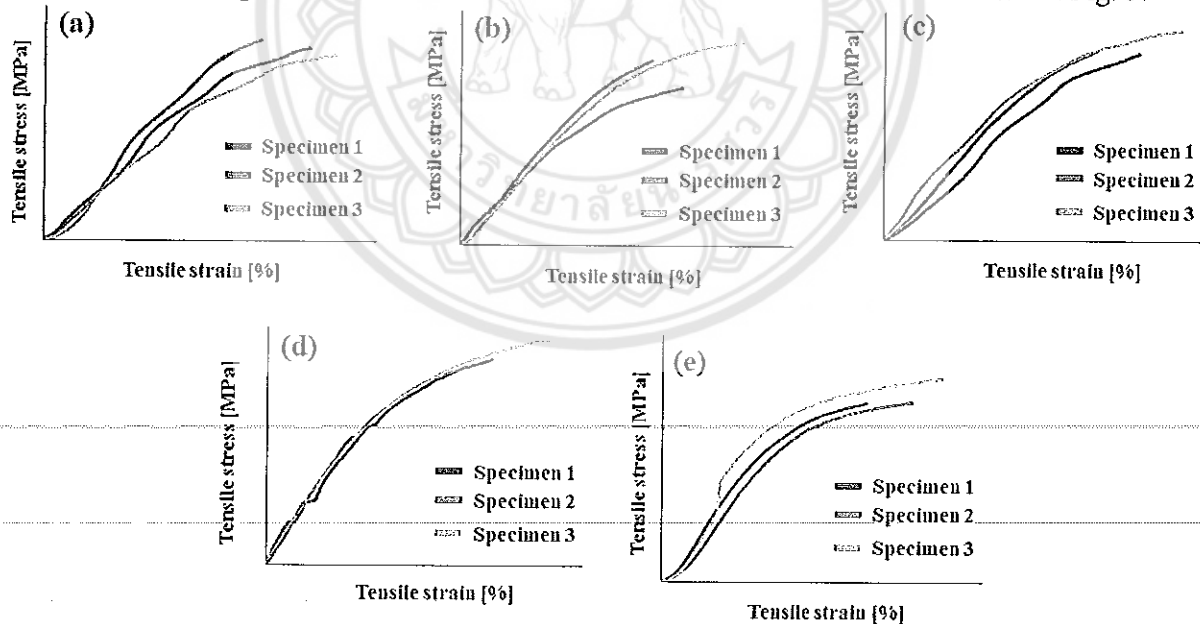


Fig. 5 Tensile stress-strain curve of (a) PES/PLA/PEG-0, (b) PES/PLA/PEG-2, (c) PES/PLA/PEG-3, (d) PES/PLA/PEG-4 and (e) PES/PLA/PEG-5.

These are classified as the curve profiles of hard and brittle polymer. The mechanical properties of all membranes are illustrated in Table 1. PES membranes with 2 wt% PLA/PEG possessed the highest mechanical properties having 4.55 MPa of tensile strength and 225.33 MPa of modulus. That is despite the lowest thickness of 0.203 mm.

Table 1 The mechanical properties of all membranes

Membrane	Membrane thickness (mm)	Tensile strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Modulus (MPa)
PES/PLA/PEG-0	0.252	4.10	9.39	213.67
PES/PLA/PEG-2	0.203	4.54	10.04	225.33
PES/PLA/PEG-3	0.189	4.42	6.11	234.67
PES/PLA/PEG-4	0.349	1.56	2.96	100.73
PES/PLA/PEG-5	0.273	2.66	4.61	226.67

Conclusions

The pristine PES membrane can gain improved hydrophobicity by blending with PLA/PEG, an amphiphilic polymer additives. All membranes have a sponge-like porous morphology and various pore sizes. The variation of pore size is a result of delayed demixing. The smallest pore size was obtained in the PES/PLA/PEG-5 membrane. Addition of PLA/PEG successfully enriches the hydrophilicity of PES membranes as confirmed by the low water contact angle, high water adsorption and low protein adsorption. The thin membrane gave the best mechanical properties, making it the strongest membrane. Therefore, PLA/PEG improve the hydrophilicity of PES membranes. The optimum properties are obtained from PES membrane with 5%wt PLA/PEG.

Acknowledgements

The author (Y.P.) would like to thank the research grant from Naresuan University (No. R2560C163). T.L. wishes to gratefully acknowledge the "Development and Promotion of Science and Technology Talents Project (DPST)" for scholarship.

References

- [1] A. Rahimpour, M. Jahanshahi, S. Khalili, A. Mollahosseini, A. Zirepour, B. Rajaeian, Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane, *Desalination* 286 (2012) 99–107.
- [2] Q. Shi, Y. Su, S. Zhu, C. Li, Y. Zhao, Z. Jiang, A facile method for synthesis of pegylated polyethersulfone and its application in fabrication of antifouling ultrafiltration membrane, *J. Membr. Sci.* 303 (2007) 204–212.
- [3] H. Wang, L. Yang, X. Zhao, T. Yu, Q. Du, Improvement of hydrophilicity and blood compatibility on polyethersulfone membrane by blending sulfonated polyethersulfone, *Chin. J. Chem. Eng.* 17 (2009) 324–329.
- [4] B. K. Chaturvedi, A. K. Ghosh, V. Ramachandhran, M. K. Trivedi, M. S. Hanra and B. M. Misra, Preparation, characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Desalination*. 133(1) (2001) 31-40.
- [5] R. M. Boom, I. M. Wienk, T. van den Boomgaard and C. A. Smolders, Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive, *J. Membrane Sci.* 73(2) (1992) 277-292.
- [6] P. S. T. Machado, A. C. Habert and C. P. Borges, Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: flat and hollow fiber polysulfone membranes, *J. Membrane Sci.* 155(2) (1999) 171-183.
- [7] M. Ulbricht, M. Riedel and U. Marx, Novel photochemical surface functionalization of polysulfone ultrafiltration membranes for covalent immobilization of biomolecules, *J. Membrane Sci.* 120(2) (1996) 239-259.

[8] D. S. Wavhal and E. R. Fisher, Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization, *J. Membrane Sci.* 209(1) (2002) 255-269.

[9] A. Nabe, E. Staude and G. Belfort, Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions, *J. Membrane Sci.* 133(1) (1997) 57-72.

[10] Information on <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethersulfone-pes-thermoplastic>.

[11] S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. Li and C. B. Park, Poly(lactic acid) crystallization, *Prog. Polym. Sci.* 37(12) (2012) 1657-1677.

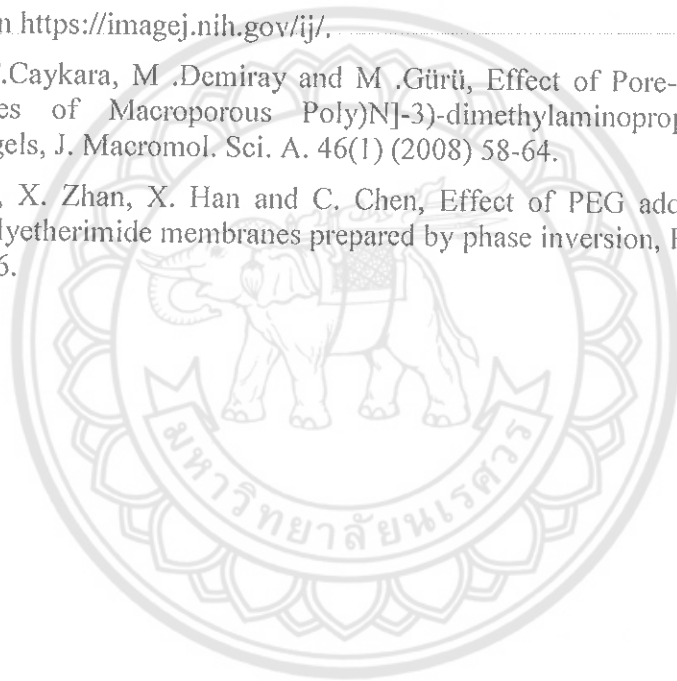
[12] H. Susanto and M. Ulbricht, Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives, *J. Membrane Sci.* 327(1-2) (2009) 125-135.

[13] J. F. Li, Z. L. Xu, H. Yang, C. P. Feng, J. H. Shi, Hydrophilic Microporous PES Membranes Prepared by PES/PEG/DMAc Casting Solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2008), 4100–4108.

[14] Information on <https://imagej.nih.gov/ij/>.

[15] G. Demirel, T. Caykara, M. Demiray and M. Gürti, Effect of Pore-Forming Agent Type on Swelling Properties of Macroporous Poly[N-(3)-dimethylaminopropyl-(methacrylamide-co-acrylamide) Hydrogels, *J. Macromol. Sci. A.* 46(1) (2008) 58-64.

[16] J. Chen, J. Li, X. Zhan, X. Han and C. Chen, Effect of PEG additives on properties and morphologies of polyetherimide membranes prepared by phase inversion, *Front. Chem. Eng. China.* 4(3) (2010) 300–306.



Your paper has been accepted and KEM processing fee

Taweechai Amornsakchai <paccon2019@gmail.com>

Mon 5/13/2019 6:43 AM

To: Yupin Phuphuak <yupinp@nu.ac.th>

Dear Yupin Phuphuak,

I'm pleased to inform you that your article "Antifouling Property and Morphology of Polyethersulfone Membrane Blended with Amphiphilic Polymers" submitted to Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 (PACCON 2019) has been accepted for publication in a special issue of Key Engineering Materials.

Although no further action is required, you can verify the status of your article by logging in to the publisher's website <https://www.scientific.net> and log in using the credentials previously provided. After you log in please select "Author" role near the top of the screen.

Please also be informed that there will be the publication fee of 5500 THB which has to be borne by the authors. Kindly transfer the net amount to the following account before your paper can be processed further:

Account Name: PACCON

Account no: 152-463669-1

Account type: Saving

Bank name: Bangkok Bank

Swift Code: BKKBTHBK

Branch: Siam Square

After successful transfer, please send an email with the evident to this address with the subject "KEM processing fee". Receipt will be issued under the name provided in the PACCON2019 registration system. If you need the receipt with different name, please let us know.

If any further changes in your article become necessary you must notify and obtain a permission from an Editor via E-mail PRIOR to uploading a new version. Thank you very much.

Best regards,

Taweechai Amornsakchai

Taweechai.amo@mahidol.ac.th

Free Author access via scientific.net to Green Convergence on Materials Frontiers II

Trans Tech Publications <authors@scientific.net>

Fri 9/20/2019 3:44 PM

To: Yupin Phuphuak <yupinp@nu.ac.th>

**Materials Science & Engineering**Online periodicalsDear **Yupin Phuphuak**,

Your paper(s) will be published online in our periodical in the next month. You may access (free of charge) your paper(s) online and download a PDF version from <http://www.scientific.net>

As an author, you get the possibility to make your paper OPEN ACCESS or order OFFPRINTS. It permits to upload the full-text to open forums, i.e. Research Gate (license CC-BY 4.0,

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Login: yupinp@nu.ac.th

Password: YkKmW595

choose 'Author','Access Status'

Thank you for supporting our periodical.

Best regards,
The Scientific.net Publishing Team

P.S. Dear author, please be advised that you can order the book with your paper(s), ebook or CD/USB flash-stick with your special discount.

Please also find our new Specialised Collection volume **Membranes and Membrane Technologies** online on www.scientific.net/SC.8/book

TTP has updated its service to be compliant with the GDPR. Any personal data passed to TTP from its customers will continue to be treated lawfully, fairly and in a transparent manner and will be treated in compliance with the GDPR.

Trans Tech Publications Inc.Kapellweg 8, CH-8806 Baech,
Switzerland

Fax: 41 (44) 922 10 33

E-Mail: office@scientific.net

© 2019 Scientific.Net. All rights reserved

Do you want to unsubscribe from this mailing? Follow this [link](#)

Search

AUTHOR HOME

Title: Green Convergence on Materials Frontiers II

Edit period: till

[How to upload a revised manuscript?](#)

[*Status description](#)

Show By:

10

PAPER TITLE	MODIFIED	COMMENTS	STATUS*	REVIEWS
Antifouling Property and Morphology of Polyethersulfone Membranes Blended with Bio-Based Amphiphilic Polymer Additives	2019-09-06 19:40	(2)	Accepted	<u>2/2</u>

Showing 1 to 1 of 1 entries

<< < 1



LOG OFF

Search

Periodicals

Key Engineering Materials

ISSN: 1662-9795

Volumes

My eBooks

Details

Editorial Board



About:

"Key Engineering Materials" is a peer-reviewed periodical which covers entire range of basic and applied aspects of the synthesis and research, modelling, processing and application of advanced engineering materials. "Key Engineering Materials" is one of the largest periodicals in its field.

"Key Engineering Materials" specializes in the publication of thematically complete volumes from international conference proceedings and complete special topic volumes. We do not publish stand-alone papers by individual authors.

Authors retain the right to publish an extended and significantly updated version in another periodical.

All published materials are archived with [PORTICO](#) and [CLOCKSS](#).

Authors can share research paper via KUDOS platform to help broaden your audience. Share your work via

scholarly collaboration networks (like ResearchGate, Academia.edu and Mendeley) in a fully copyrightcompliant way using The Kudos Shareable PDF

Abstracted/Indexed in:

SCOPUS www.scopus.com.

REAXYS www.reaxys.com.

Ei Compendex www.ei.org/.

SCImago Journal & Country Rank (SJR) www.scimagojr.com.

Inspec (IET, Institution of Engineering Technology) www.theiet.org.

Chemical Abstracts Service (CAS) www.cas.org.

Google Scholar scholar.google.com.

GeoRef www.americangeosciences.org/georef.

INIS Atomindex (International Nuclear Information System) <https://inis.iaea.org>.

Cambridge Scientific Abstracts (CSA) www.csa.com.

ProQuest www.proquest.com.

Ulrichsweb www.proquest.com/products-services/Ulrichsweb.html.

EBSCOhost Research Databases www.ebscohost.com/.

CiteSeerX citeseerx.ist.psu.edu.

Zetoc zetoc.jisc.ac.uk.

EVISA <http://www.speciation.net/Public/Linklists/EVISA.html>.

Index Copernicus Journals Master List www.indexcopernicus.com.

WorldCat (OCLC) www.worldcat.org.

ISSN print 1013-9826 ISSN cd 1662-9809 ISSN web 1662-9795

Additional Information:

Please ask for additional information: kem@scientific.net

Subscription

34 volumes per year

Online Subscription Price 2020: EUR 2'660 / US\$ 2'920

- Access January-December 2020 to all Volumes published in 2020
- Published from 1982 - 2019: 826 Volumes
- Access on/via Scientific.net

Benefits to libraries: • Outright purchase • Perpetual access rights • Multiple concurrent users • Long-time preservation • COUNTER-compliant usage statistics • Pick & Choose licensing options as well as package options. • 24/7 access on www.scientific.net • Freedom to use offline or print • Advanced search options

Please contact us for all other subscription options, including access to backvolumes, multisite & archival licensing at subscriptions@scientific.net