

บทที่ 1

บทนำและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ประเทศไทยเป็นประเทศที่มีการผลิตไหมมาหลายชั่วอายุคน ทำให้ไหมไทยเป็นที่รู้จักและยอมรับไปทั่วโลกว่าเป็นไหมที่มีคุณภาพ ไหม (Silk) เป็นเส้นใยโปรตีนธรรมชาติที่เกิดจากหม่อนไหม (*Bombyx mori*) รังไหม (Cocoon) ประกอบด้วยโปรตีน 2 ชนิดคือโปรตีนที่เป็นเส้นไหม (Fibrous protein) เรียกว่าไฟโบรอิน (Fibroin) สองมัด (Bundle) ซึ่งเป็นโปรตีนเส้นใยที่ใช้ในการทอเป็นผืนผ้าประมาณ 70-80% และเมทริกซ์อสัณฐาน (Amorphous matrix) ของโปรตีนทรงกลม (Globular protein) ที่ละลายน้ำ เรียกว่าเซอริซิน (Sericin) ที่ทำหน้าที่เป็นกาวเคลือบเส้นไฟโบรอินสองมัดไม่ให้ติดกันประมาณ 20-30% ในอุตสาหกรรมการผลิตไหม จึงจำเป็นต้องลอกกาวเซอริซินออกก่อน การขจัดเซอริซินออกไปจะเกิดขึ้นในระหว่างการต้มรังไหม (Cocoon cooking) เพื่อสาวไหม (Drawing silk) จากรังไหม (Cocoon) หรือที่เรียกว่า การปั่นเส้นไหม (Reeling) และในระหว่างการลอกกาวไหม (Silk degumming) เส้นไหมก่อนเข้าสู่กระบวนการย้อม เพื่อให้เส้นไหมมีความมันวาว (Shiny) และนุ่ม ปริมาตรของน้ำที่ใช้ในการลอกกาวไหมและล้างไหมอย่างน้อยมีปริมาตร 80 เท่าต่อน้ำหนักไหม 1 กรัม จึงมีน้ำทิ้งที่เกิดจากการต้มรังไหม (Silk cocoon degumming wastewater) และน้ำทิ้งจากการลอกกาวไหม (Silk degumming wastewater) ปริมาณมาก อุตสาหกรรมผลิตไหมในประเทศไทยส่วนใหญ่ได้ทิ้งเซอริซินรวมกับน้ำเสียของการย้อมไหมและอื่น ๆ ซึ่งต้องเสียค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสียเป็นจำนวนมาก ปัจจุบันพบว่า เซอริซินมีคุณค่าเชิงพาณิชย์ในอุตสาหกรรมมากมายรวมทั้งการผลิตเครื่องสำอาง ทางเภสัช อาหารและวัสดุชีวภาพ (Voegeli *et al.*, 1993; Kato *et al.*, 1998; Zhaorigetu *et al.*, 2001; Zhang, 2002; Altman, 2003) เช่น นำไปเป็นส่วนประกอบในแชมพูและผลิตภัณฑ์บำรุงผิว ในทางการแพทย์ใช้ทำคอนแทคเลนส์ และแผ่นฟิล์มสมานแผล เป็นส่วนผสมทำเป็นด้ายเย็บแผลผ่าตัด ผ้าพันหุ้มแผล ใช้ทำผิวหนังเทียมเวลาที่มิได้ประสบอุบัติเหตุจากการโดนไฟลวก น้ำร้อนลวก และยังใช้ทำหลอดเลือด ใช้ในการต่อไขกระดูก เป็นต้น ดังนั้นการได้เซอริซินกลับคืนจากน้ำทิ้งการลอกกาวไหม (Sericin recovery) เพื่อนำเซอริซินไปประยุกต์ใช้ นอกจากเป็นการเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์ที่สำคัญแล้วยังสามารถลดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ลดและลดค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำทิ้งจากการลอกกาวอีกด้วย

ขั้นตอนการลอกกาวไหมจากไหมดิบประกอบด้วยกระบวนการลอกกาวด้วยสบู่ การลอกกาวด้วยสบู่-โซดา การลอกกาวด้วยเอนไซม์ และการลอกกาวโดยวิธีอื่น ๆ จึงทำให้การนำเซอริซินกลับคืนหรือออกจากน้ำลอกกาวไหมมีค่าใช้จ่ายสูง เนื่องจากกระบวนการที่ยุ่งยาก ซับซ้อน กระบวนการแยกสารด้วยเมมเบรนเป็นกระบวนการหนึ่งที่นักวิจัยให้ความสนใจศึกษาเนื่องจากเป็นกระบวนการที่ง่าย ไม่ยุ่งยาก เพราะไม่ต้องใช้ความร้อนในกระบวนการแยก อีกทั้งยังมีข้อดีมากมาย เช่น ประหยัดพลังงาน เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แทนที่

กระบวนการแยกแบบดั้งเดิม ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพดีและสามารถออกแบบกระบวนการแยกได้หลากหลาย

วิธีการผกผันของวัฏภาค (phase inversion process) เป็นวิธีการที่นิยมใช้เตรียมเมมเบรนพอลิเมอร์อสมมาตร (Asymmetric polymeric membranes) มากที่สุด เป็นการเตรียมเมมเบรนจากการตกตะกอนหรือการแข็งตัวของพอลิเมอร์จากสารละลายพอลิเมอร์ที่ใช้เตรียมเมมเบรนด้วยตัวทำละลายที่ไม่ละลายพอลิเมอร์ ตัวทำละลายที่ไม่ละลายพอลิเมอร์แต่ต้องละลายตัวละลายที่ใช้เตรียมสารละลายพอลิเมอร์ได้ดีจะชะตัวทำละลายออกจากสารละลายพอลิเมอร์ จึงทำให้พอลิเมอร์ผกผันจากวัฏภาคสารละลายเป็นวัฏภาคของแข็งจากการที่ตัวทำละลายถูกชะออกกลายเป็นแผ่นเมมเบรนที่มีความพรุน (Porous) แบบอสมมาตรคือชั้นผิวหรือชั้นบน (ด้านที่สัมผัสกับอากาศ) (Top layer) มีความพรุนน้อยกว่า (Dense) ชั้นย่อย (Sub-layer) (Mulder, 1996; Kim *et al.*, 2005) นั่นคือ โครงสร้างและสมบัติของเมมเบรนที่เตรียมได้จากวิธีผกผันของวัฏภาคจึงขึ้นอยู่กับพอลิเมอร์ที่เลือกมาจัดทำเมมเบรน ตัวทำละลายที่ใช้เตรียมสารละลายพอลิเมอร์และเป็นตัวสร้างความพรุน ตัวทำละลายที่ไม่ละลายพอลิเมอร์ (Nonsolvent) เพื่อใช้ชะตัวทำละลาย และสารเติมแต่ง (Additives) ที่ใส่ในสารละลายพอลิเมอร์นอกเหนือจากตัวทำละลายและพอลิเมอร์ ซึ่งจะถูกระบายออกพร้อมกับตัวทำละลายเพื่อสร้างความพรุนเพิ่มเติม ทำให้การประยุกต์ใช้กระบวนการคัดแยกองค์ประกอบหนึ่งออกจากองค์ประกอบหนึ่งของสารละลายตัวอย่างด้วยเมมเบรนที่ใช้หลักการของความพรุนของเมมเบรนมีความสัมพันธ์กับความดันหรือแรงขับเคลื่อนที่ใช้ในกระบวนการแยก เมมเบรนที่มีขนาดรูพรุนเล็กจะต้องใช้ความดันสูงในกระบวนการ ดังแสดงในตารางที่ 1 ส่วนที่สามารถผ่านเมมเบรนออกไปได้เรียกว่า ส่วนซึมผ่าน (Permeate) ส่วนที่ถูกกัก (Retentate) คือส่วนที่ไม่สามารถซึมผ่านเมมเบรนออกไปได้ซึ่งประกอบไปด้วยองค์ประกอบที่ต้องการแยกหรือกักไว้

พอลิซัลโฟน (Polysulfone, PSF) เป็นพอลิเมอร์ที่นิยมนำมาจัดทำเมมเบรนเพราะมีความเหมาะสมต่อการประยุกต์ได้หลากหลาย เนื่องจากมีความต้านทานต่อความร้อน สารเคมีได้ดี มีความแข็งแรงเชิงกล และมีความเสถียรต่อการแตกสลายด้วยน้ำและทางชีวภาพสูง (Harris *et al.*, 1988) จึงได้คัดเลือกมาจัดทำเมมเบรนในการวิจัยนี้ จากการสืบค้นข้อมูล พบว่าโครงสร้างและสมบัติของเมมเบรนมีผลจากการเลือกใช้สารเติมแต่งโดยตรง (Han, 1999; Lee *et al.*, 2002) เพราะว่าพอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) มีความสามารถในการรวมตัว (miscibility) ได้เป็นอย่างดีกับสารละลายพอลิซัลโฟน และน้ำที่ใช้เป็นตัวทำละลายที่ไม่ละลายพอลิซัลโฟน จึงเป็นสารเติมแต่งที่นิยมใช้มากที่สุดในการเตรียมเมมเบรน

Chakrabarty *et al.* (2008) ทำการศึกษาสมบัติของเมมเบรนที่เตรียมจาก PSF ด้วยตัวทำละลายสองชนิดคือ N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) และ dimethylacetamide (DMAC) และใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน (400Da, 6000Da และ 20,000Da) เป็นสารเติมแต่งด้วยวิธีการผกผันของวัฏภาค ด้วยวิธีกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และ

ขนาดรูพรุนของเมมเบรนด้วยวิธีการแทนที่ด้วยของเหลว (Liquid displacement method) ด้วยสารละลาย bovine serum albumin (BSA) ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 68,000Da พบว่า เมมเบรนมีความพรุนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของสารเติมแต่ง เช่นเดียวกัน ฟลักซ์ซึมผ่านของเมมเบรนเพิ่มขึ้นเมื่อกรองผ่านเมมเบรนที่เติมสารเติมแต่งที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงทั้งเมมเบรนที่เตรียมจากตัวทำละลาย NMP และ DMAC นอกจากนี้ เมมเบรนที่เตรียมจากสารเติมแต่งที่มีน้ำหนักโมเลกุล 6000 Da ทั้งสองตัวทำละลายยังมีการกักโปรตีน BSA ได้สูงสุดคือ 56.4% สำหรับตัวทำละลาย NMP และ 42.4% สำหรับตัวทำละลาย DMAC

ตารางที่1 กระบวนการแยกด้วยเมมเบรน แรงขับเคลื่อนที่ใช้ในกระบวนการและการประยุกต์ใช้

Process	Membrane Type and Pore Radius	Process Driving Force	Applications
Microfiltration	Symmetric microporous, 10^{-1} - $10\ \mu\text{m}$	Hydrostatic pressure difference at approx. $\leq 5\ \text{bar}$	Sterile filtration, Clarification
Ultrafiltration	Asymmetric microporous, 10^{-2} - $10^{-1}\ \mu\text{m}$	Hydrostatic pressure difference at approx. $\leq 10\ \text{bar}$	Separation of macromolecular solutions
Nanofiltration	Thin-film membranes, 10^{-3} - $10^{-2}\ \mu\text{m}$	Hydrostatic pressure difference at approx. $\leq 50\ \text{bar}$	Removal of hardness and desalting
Reverse osmosis	Asymmetric skin-type, 10^{-4} - $10^{-3}\ \mu\text{m}$	Hydrostatic pressure difference at approx. $\leq 100\ \text{bar}$	Separation of salts and microsolute from solutions
Electrodialysis	Cation and anion exchange membrane	Electrical potential gradients	Desalting of Ionic solutions
Gas separation	Asymmetric homogeneous polymer	Hydrostatic pressure ($\leq 80\ \text{bar}$) and concentration gradients	Separation of gas mixtures
Pervaporation	Asymmetric homogeneous polymer (non porous membrane)	Vapor pressure gradient	Separation of azeotropic mixtures

Chakrabarty *et al.* (2008) ได้ทำการศึกษาสมบัติของเมมเบรนที่เตรียมจาก PSF ด้วยตัวทำละลายสองชนิดคือ N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) และ dimethylacetamide (DMAC) เติมเติม แต่ใช้ Polyvinyl pyrrolidone (PVP) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน (24,000Da, 40,000Da และ 36,000Da)

เป็นสารเติมแต่ง พบว่าฟลักซ์ซึมผ่านลดลง ในขณะที่การกักโปรตีน BSA เพิ่มขึ้นเมื่อกรองผ่านเมมเบรนที่เติมสารเติมแต่งที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจากตัวทำละลายทั้งสอง และยังพบว่าสามารถกักโปรตีนได้สูงสุดถึง 76% เมื่อกรองผ่านเมมเบรนที่เตรียมจากตัวทำละลาย DMAC ด้วยสารเติมแต่ง PVP ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 360,000 Da

ได้มีการศึกษาอิทธิพลทางด้านความเสถียรเชิงอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic stability) และอัตราทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic rate) การแข็งตัวของพอลิเมอร์จากสารละลายด้วยการใช้ PEG เป็นสารเติมแต่งในการเตรียมเมมเบรน (Kim and Lee, 1998; Kim *et al.*, 2005; Zheng *et al.*, 2006a,b; Chakrabarty *et al.*, 2008a-c) พบว่าความทึบของชั้นบนของเมมเบรนและโครงสร้างความพรุนที่มีลักษณะคล้ายนิ้วมือ (Finger-like macrovoids) ของเมมเบรนพอลิเมอร์ออสโมมาตร มีความสัมพันธ์โดยตรงกับความสามารถในการละลายและการแพร่ (Diffusivity) ของสารเติมแต่งและพอลิเมอร์ ผลการวิจัยยังแสดงให้เห็นว่าทั้งความเข้มข้นและน้ำหนักโมเลกุลของ PEG มีอิทธิพลอย่างมีนัยสำคัญต่อสัณฐานวิทยาและสมบัติการซึมผ่านของเมมเบรนที่เตรียมได้ โดยความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ที่ใช้เตรียมเมมเบรนเพิ่มขึ้นแปรตามความเข้มข้นและน้ำหนักโมเลกุลของ PEG และความหนืดที่เพิ่มขึ้นนี้มีผลต่ออัตราการแพร่ของตัวทำละลาย (Solvent) และตัวทำละลายที่ไม่ละลายพอลิเมอร์ (Nonsolvent) ทำให้อัตราการแข็งตัวของเมมเบรนช้าลง ซึ่งจะทำให้การเกิดความพรุนในชั้นย่อย (Sub-layer) ของเมมเบรนช้าลงและลดน้อยลงไปด้วย ในขณะที่เดียวกันจะทำให้ชั้นบนมีความหนาเพิ่มขึ้น (Jung *et al.*, 2004) เพราะโมเลกุลพอลิเมอร์จะใช้เวลานานขึ้นในการเดินทางไปสู่พื้นผิวของเมมเบรน ทำให้พอลิเมอร์มีเวลารวมมวล (Agglomerate) มากขึ้น จึงทำให้ความทึบเพิ่มขึ้น การเตรียมเมมเบรนพอลิเมอร์ออสโมมาตรนอกจากขึ้นอยู่กับตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic parameters) แล้ว ยังขึ้นอยู่กับตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic parameter) ด้วย (Boom *et al.*, 1992; Mulder, 1996; Han and Nam, 2002; Jung *et al.*, 2004) จากการที่การละลายของ PEG เป็นสัดส่วนผกผันกับน้ำหนักโมเลกุลของ PEG นั่นคือสารละลายพอลิเมอร์ที่ใช้เตรียมเมมเบรนเสถียรน้อยลงเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของสารเติมแต่ง PEG เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นที่ทราบกันว่าระบบการเตรียมเมมเบรนที่เสถียรน้อยลงทางอุณหพลศาสตร์จะทำให้สามารถสร้างเมมเบรนที่มีโครงสร้างที่มีความพรุนมากขึ้น (Kim and Lee, 1998) ดังนั้น เมมเบรนมีขนาดรูพรุน (pore size) ใหญ่ขึ้น และความพรุน (porosity) มากขึ้นที่ชั้นผิว (Top layer) ถ้าใช้สารเติมแต่งที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง การละลายของ PEG จึงมีความสำคัญ ถ้าเพิ่มหมู่ที่ละลายน้ำได้น้อยลงเข้าไปในสายโซ่ PEG เช่น พอลิไดออกซิเลน (Polydioxolane, PDXL, $-(O-CH_2-CH_2)_m-(O-CH_2)_n-$) เป็นการเพิ่มหมู่เมทิลเข้าไป PEG กลายเป็นโคพอลิเมอร์สลับที่ประกอบพอลิเอทิลีนออกไซด์ (Polyethylene oxide) สลับกับพอลิเมทิลีนออกไซด์ (Polymethylene oxide) การละลายของ PDXL จึงน้อยกว่า PEG เนื่องจากมีหมู่เมทิลีนที่เพิ่มเติมขึ้น PDXL จึงไม่ละลายน้ำที่อุณหภูมิห้อง ขณะที่ PEG ละลายได้เป็นสารละลายใส แต่การละลายของ

PDXL จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากเกิดจากสามารถทำลายการรวมกลุ่ม (Aggregation) จนถึงอุณหภูมิการละลายวิกฤตลดลง (Lower critical solubility temperature, LCST) หรือจุดที่สารละลายเกิดความขุ่นหรือแยกวัฏภาค (cloud point) การแยกวัฏภาคของ PDXL และ PEG อยู่ที่ 70°C ($\text{LCST} = 70^{\circ}\text{C}$) และ 100°C ($\text{LCST} = 100^{\circ}\text{C}$) ตามลำดับ (Benkhira *et al.*, 1992)

มวลรวมการผลิตรังไหม (cocoon) ทั่วโลกอยู่ที่ประมาณหนึ่งล้านเมตริกตันต่อปี ซึ่งนำไปผลิตเป็นไหมดิบราว ๆ 125,000 เมตริกตัน (Baker, 2004) เท่ากับว่าคงเหลือรังไหมแห้งอีก 400,000 เมตริกตันและเซอรินที่เกิดจากกระบวนการการลอกกาไหม (degumming processing) ในลักษณะของน้ำทิ้งจากการลอกกาไหมประมาณ 50,000 เมตริกตันต่อปี (Zhang, 2002) ปัจจุบันเซอรินจากน้ำทิ้งการลอกกาไหมนี้จะถูกนำกลับคืนจากน้ำทิ้งการลอกกาไหม (Wu *et al.*, 2007; Vaithanomsat and Kitpreechavanich, 2008) มากกว่าที่จะนำกลับคืนมารังไหมแห้งแม้ว่ามีเซอรินมากกว่าก็ตาม (Capar *et al.*, 2008) ประเทศไทยผลิตไหมประมาณ 1,500 เมตริกตันต่อปี (Baker, 2004) ซึ่งหมายความว่ามีการทิ้งเซอรินไปอย่างน้อย 300 เมตริกตันต่อปี ดังนั้น โครงการวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียมเมมเบรนแผ่นเรียบอสมาตรจากสารละลายเอกพันธ์ของพอลิซิลโฟนในเมทิลไพโรลิโดนด้วยวิธีการผกผันของวัฏภาค ที่อุณหภูมิห้อง และ ที่ 70°C ด้วยการแปรเปลี่ยนความเข้มข้นและน้ำหนักโมเลกุลของสารเติมแต่งพอลิเอทิลีนไกลคอล (น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน=300, 2000, 4600 และ 10,000 ดาลตัน) และ พอลิไดออกไซเลน (น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน= 10,000 และ 200,000 ดาลตัน) และตรวจสอบสัณฐานวิทยาผิวของเมมเบรนที่เตรียมได้ เพื่อใช้สมรรถนะของเมมเบรนที่เตรียมในการได้เซอรินกลับคืนจากน้ำทิ้งการลอกกาไหม โดยศึกษาผลของสารเติมแต่งทั้งสองชนิด อุณหภูมิในการเปลี่ยนวัฏภาคของเมมเบรน และความดันส่งผ่านเมมเบรน (200, 300 และ 400 kPa) ที่มีต่อฟลักซ์ซึมผ่าน การกักโปรตีนและการคัดแยกขนาดตามน้ำหนักโมเลกุลของเซอริน การนำเซอรินกลับคืนมาจากอุตสาหกรรมการผลิตไหมนอกจากสามารถเพิ่มมูลค่าจากน้ำทิ้งการลอกกาไหมแล้ว ยังก่อประโยชน์ต่อประเทศไทยโดยรวม