



การเตรียมและสมบัติทางไฟฟ้าของเมมเบรนผสมที่ได้จาก
ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์และไคโตซาน

**Preparation and Electrical Properties of Epoxidized Natural Rubber - Chitosan
Blended Membrane**

อนุชิต วิเชียรชม

Anuchit Wichianchom

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Science in Polymer Science and Technology
Prince of Songkla University**

2556

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การเตรียมและสมบัติทางไฟฟ้าของเมมเบรนผสมที่ได้จาก
 ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์และไคโตซาน
 ผู้เขียน นายอนุชิต วิเชียรชม
 สาขาวิชา วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....

.....ประธานกรรมการ

(ดร.วิรัช ทวีปรีดา)

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิชิตา ชินผา)

.....กรรมการ

(ดร.วิรัช ทวีปรีดา)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิทธิพงษ์ อำนวยพานิชย์)

.....กรรมการ

(ดร.ณัฐธิดา รักกะเปา)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้
 เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา
 วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

.....
 (รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระพล ศรีชนะ)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้เป็นผลมาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และขอแสดงความ
ขอบคุณบุคคลที่มีส่วนเกี่ยวข้อง

ลงชื่อ.....

(ดร.วิรัช ทวีปรีดา)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นายอนุชิต วิเชียรชม)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน
และไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นายอนุชิต วิเชียรชม)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและสมบัติทางไฟฟ้าของเมมเบรนผสมที่ได้จาก ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์และไคโตซาน
ผู้เขียน	นายอนุชิต วิเชียรชม
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
ปีการศึกษา	2555

บทคัดย่อ

เมมเบรนผสมที่เตรียมจากยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์และไคโตซาน โดยการเติมสารละลายไคโตซานลงไประหว่างการตัดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติเป็นยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ ที่สัดส่วนไคโตซานต่อยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ 0:100 3:97 5:95 8:92 10:90 100:0 แล้วทำการศึกษาสมบัติต่างๆของเมมเบรนเช่น สมบัติทางเคมี สมบัติเชิงกลพลวัต สมบัติทางไฟฟ้า การดูดซับน้ำและเมทานอล ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออน สมบัติด้านสัญญาณวิทยาและสมบัติด้านการนำโปรตอนของเมมเบรน จากการศึกษาด้วยเทคนิค SEM พบว่าเป็นเมมเบรนเนื้อแน่น โดยการเติมไคโตซานลงไปเป็นยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ทำให้ค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้น การดูดซับน้ำ สมบัติทางไฟฟ้า ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนและสมบัติการนำโปรตอนจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณไคโตซานเพิ่มขึ้น และพบว่าการแช่ เมมเบรนในกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตร ทำให้เมมเบรนเกิดการเชื่อมขวางซึ่งทำให้สมบัติต่างๆลดลง ทั้งนี้พบว่าเมมเบรนไคโตซานที่ผ่านการแช่กรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตร เป็นเวลา 5 นาที มีค่าการนำโปรตอนสูงสุด ซึ่งใกล้เคียงกับเมมเบรนเนฟิออนที่เป็นเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิงในเชิงพาณิชย์

Thesis Title	Preparation and Electrical Properties of Epoxidized Natural Rubber - Chitosan Blended Membrane
Author	Mr. Anuchit Wichachom
Major Program	Polymer Science and Technology
Academic Year	2012

ABSTRACT

Epoxidized natural rubber - Chitosan blended membrane was prepared by in-situ epoxidation. Chitosan solution were added to mixture during reaction for mass ratio of ENR:CS are 0:100, 3:97, 5:95, 8:92 and 100:0 respectively. After that, membranes were immersed in 10% v/v of sulfuric acid solution for protonation and crosslinking. Chemical properties, Morphology, Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), Electrical properties, water uptake, methanol uptake, Ion exchange capacity (IEC) and Proton conductivity of various membranes were determined. From the SEM result, it was found that blended membranes are dense membrane and increase T_g with chitosan and cross linking. Proton conductivity of membranes increase with chitosan but decrease with crosslinked. Expect, chitosan membrane which protonation with sulfuric acid for 5 minutes, it was found that highest proton conductivity was close to that of Nafion membrane.

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ดร.วิรัช ทวีปรีดา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์เป็น
อย่างสูงที่กรุณาชี้แนะแนวทางในการทำวิจัยและให้คำปรึกษาที่ดีตลอดมา จนงานวิจัยสำเร็จ
ลุล่วงได้ด้วยดี ตลอดจนตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์จนเสร็จสิ้นสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิชิตา ชินผา ที่กรุณารับเป็นประธาน
กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิทธิพงษ์ อำนวยพานิชย์
และ ดร.ณัฐธิดา รักกะเปา ที่กรุณารับเป็นกรรมการสอบและตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้มีความ
สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณทุนมหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ทุน
สนับสนุนงานวิจัยในครั้งนี้ ขอขอบพระคุณสาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ คณะ-
วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่เอื้อเพื่อวัสดุอุปกรณ์และสถานที่วิจัย รวมทั้ง
ขอขอบคุณสถานวิจัยความเป็นเลิศด้านนาโนเทคโนโลยีเพื่อการพลังงานที่ให้คำแนะนำและ
อนุเคราะห์เครื่องทดสอบการนำโปรตอนตลอดระยะเวลาในการทำวิจัย และขอขอบพระคุณ
ดร.ประจักษ์ แซ่อึ้ง ที่อนุเคราะห์แผ่นเมมเบรนเนฟิออน เพื่อใช้ในการทดสอบเปรียบเทียบกับ
เมมเบรนที่ได้จากงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่และครอบครัว ที่ให้โอกาสและสนับสนุนด้าน
การศึกษาของข้าพเจ้าอย่างสมบูรณ์เต็มที่ ขอขอบคุณคุณพรสุดา อักษรพันธ์ ที่เป็นกำลังใจและให้
ข้อคิดที่ดีเสมอในทุกๆเวลา ขอขอบคุณพี่ๆเพื่อนๆน้องๆ และเจ้าหน้าที่ทุกๆท่านในสาขา
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ ที่เป็นกำลังใจให้กันและกันเสมอ รวมทั้งให้การแนะนำ
และช่วยเหลือในด้านต่างๆเป็นอย่างดีตลอดมา

อนุชิต วิเชียรชม

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
กิตติกรรมประกาศ	(4)
สารบัญ	(5)
รายการตาราง	(8)
รายการภาพประกอบ	(9)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(14)
บทที่	
1. บทนำ	
1.1 บทนำ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตและวิธีดำเนินงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับยางธรรมชาติ	4
2.1.1 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ	4
2.1.2 ความเสถียรของน้ำยางธรรมชาติ	7
2.2.3 ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์	8
2.2 ไคโตซาน	10
2.2.1 การผลิตไคโตซาน	11
2.2.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไคโตซาน	12
2.2.3 การประยุกต์ใช้งานไคโตซาน	13
2.3 เซลล์เชื้อเพลิง	13
2.4 กลไกการนำโปรตอน	18
2.5 สมบัติทางไฟฟ้าของพอลิเมอร์	22
2.6 การตรวจสอบเอกสาร	25
2.6.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผสมระหว่างไคโตซานกับพอลิเมอร์อื่นๆ	25
2.6.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผสมไคโตซานกับยาง	26
2.6.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้ไคโตซานเป็นเซลล์เชื้อเพลิง	27

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3. วิธีการวิจัย	
3.1 สารเคมี	29
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย	30
3.3 วิธีการดำเนินการทดลอง	
3.3.1 การเตรียมเมมเบรนไคโตซาน	35
3.3.2 การเตรียมน้ำยางและเมมเบรน ENR	35
3.3.3 การเตรียมสารผสมระหว่างไคโตซานกับยาง ENR	36
3.3.4 การเตรียมเมมเบรนระหว่างไคโตซานกับยาง ENR	36
3.4 การทดสอบคุณลักษณะเมมเบรน	
3.4.1 การทดสอบสมบัติทางเคมี	37
3.4.2 การทดสอบสมบัติด้านสัณฐานวิทยา	37
3.4.3 การทดสอบสมบัติทางกลเชิงพลวัต	38
3.4.4 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า	38
3.4.5 การทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำ	39
3.4.6 การทดสอบสมบัติการดูดซับเมทานอล	39
3.4.7 การหาค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออน	40
3.4.8 สมบัติการนำโปรตอน	40
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1 ผลการศึกษาสมบัติกระบวนการเตรียมน้ำยาง ENR และ ENR แทรกสอดด้วยไคโตซาน	41
4.1.1 ผลการศึกษาโครงสร้างของยาง ENR	41
4.1.2 ผลการศึกษาโครงสร้างของยาง ENR ผสมไคโตซาน	44
4.1.3 อิทธิพลของปริมาณไคโตซานต่อปริมาณร้อยละของโมล epoxy	46
4.1.4 ผลของกรดซัลฟิวริกต่อโครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนที่เตรียมได้	47

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 ผลการศึกษาโครงสร้างพื้นฐานวิทยา	49
4.3 ผลการศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัตของเมมเบรน	51
4.4 ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเมมเบรน	54
4.4.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียสภาพไดอิเล็กทริก	54
4.4.2 สมบัติความนำไฟฟ้าของเมมเบรน	56
4.5 ลักษณะความเป็นเมมเบรน	
4.5.1 สมบัติการดูดซับน้ำ	57
4.5.2 สมบัติการดูดซับเมทานอล	59
4.5.3 ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออน	60
4.5.4 สมบัติการนำโปรตอน	62
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปการทดลอง	65
5.2 ข้อเสนอแนะ	66
บรรณานุกรม	67
ภาคผนวก	71
ประวัติผู้เขียน	84

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ส่วนประกอบของยางธรรมชาติ	5
4.1 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนที่ผ่านการแช่กรดที่เวลาต่างๆ	64

รายการภาพประกอบ

รูปที่	หน้า
2.1 สูตรโครงสร้างทางเคมียางธรรมชาติ	4
2.2 ลักษณะที่เป็นไปได้ของอนุภาคยางธรรมชาติ	6
2.3 การเกิดปฏิกิริยาอีพอกซีไดเซชันของยางธรรมชาติ	8
2.4 โครงสร้างทางเคมีของ เซลลูโลส ไคติน และไคโตซาน	11
2.5 แสดงโครงสร้างระดับไมครอนของเนฟลอนที่มีปริมาณน้ำต่ำและสูง	19
2.6 แสดงการเคลื่อนย้ายโปรตอนโดยตรงในสายโซ่เนฟลอน	20
2.7 การเคลื่อนที่ของโปรตอนในน้ำด้วยกลไกแบบมีโมเลกุลพาหะ	20
2.8 แผนผังของการเคลื่อนที่ของโปรตอนในน้ำด้วยกลไกการกระโดด	21
2.9 โพลาริซซ์ของไดอิเล็กทริก	22
2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสสลับกับศักย์ไฟฟ้าในวัสดุไดอิเล็กทริก	25
3.1 ชุดกวนผสมน้ำยากับสารเคมี	30
3.2 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ	30
3.3 ตู้อบอินฟราเรดขนาด 200 ลิตร	31
3.4 เครื่องวัดความหนา	31
3.5 เครื่องอัลตราโซนิก	32
3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	32
3.7 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)	33
3.8 เครื่อง Precision LCR meter	33
3.9 เครื่อง LCR meter รุ่น HEWLETT PACKARD 4263B	34
3.10 เครื่อง DMTA	34
3.11 เมมเบรนก่อนการอบแห้ง (a), หลังอบแห้ง (b) , แช่ในกรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 60 นาที (c) และ 24 ชม. (d)	37
4.1 ATR-FTIR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ (NR) ก่อนการดัดแปรโมเลกุลและ หลังการดัดแปรโมเลกุลเป็นยาง ENR	42
4.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ยาง ENR จากยางธรรมชาติ	42
4.3 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของปริมาณหมู่ epoxy ของยาง ENR ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR	43
4.4 ATR-FTIR สเปกตรัมของยาง ENR, ยาง ENR ผสมไคโตซาน ที่ปริมาณ 3% (ECS1), 5%(ECS2), 8%(ECS3), 10%(ECS4) และไคโตซาน (CS)	45

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 ความเป็นไปได้ของการเกิดพันธะเคมีระหว่างยาง ENR กับไคโตซาน	45
4.6 ความเป็นไปได้ของการเกิดพันธะเคมีระหว่างยาง ENR กับโมเลกุลของ แป้งมันสำปะหลัง	46
4.7 ร้อยละของโมล epoxy ในยาง ENR ที่มีไคโตซานปริมาณต่าง ๆ	46
4.8 ATR-FTIR สเปกตรัมของยาง ENR, ยาง ENR ผสมไคโตซาน ที่ปริมาณ 5% (ECS2), และไคโตซาน (CS) ที่แช่กรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 30 นาที	48
4.9 การเกิดการเชื่อมขวางของโมเลกุลไคโตซานด้วยกรดซัลฟิวริก	48
4.10 ปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน oxirane ในโมเลกุลยาง ENR	49
4.11 ลักษณะของเมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซาน 5% (ECS2)	50
4.12 ลักษณะของเมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซาน 5% (ECS2) โดยผ่านการแช่กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10% เป็นเวลา 15 นาที	51
4.13 DMTA ของเมมเบรนยาง ENR และยาง ENR ผสม ไคโตซานปริมาณ 5% (ECS2)	52
4.14 DMTA ของเมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซาน 5% (ECS2) โดยผ่านการแช่กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10% เป็นเวลา 30 นาที	53
4.15 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซานปริมาณต่าง ๆ	55
4.16 ค่าลอสแทนเจนต์ของเมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซานในปริมาณต่าง ๆ	56
4.17 ค่าความนำไฟฟ้าของเมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซานปริมาณต่าง ๆ	57
4.18 ร้อยละการดูดซับน้ำของเมมเบรนยาง ENR ที่ผ่านการแช่กรดที่เวลาต่าง ๆ	59
4.19 ผลการดูดซับเมทานอลของเมมเบรนยาง ENR ที่ผ่านการแช่กรดที่เวลาต่าง ๆ	60
4.20 ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนที่เตรียมได้จากยาง ENR และยาง ENR ผสมไคโตซานซึ่งแช่กรดซัลฟิวริกในเวลาต่าง ๆ	61
4.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรน ที่เตรียมจากไคโตซานซึ่งแช่กรดในเวลาต่าง ๆ และเมมเบรน Nafion ที่ไม่ได้ปรับปรุงและปรับปรุงสภาพด้วยกรดซัลฟิวริก	62

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

ENR	ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์
ECS1	ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ผสมโคโตะซานในอัตราส่วน 97:3
ECS2	ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ผสมโคโตะซานในอัตราส่วน 95:5
ECS3	ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ผสมโคโตะซานในอัตราส่วน 92:8
ECS4	ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ผสมโคโตะซานในอัตราส่วน 90:10
CS	โคโตะซาน

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

ประเทศไทยเป็นประเทศที่มีการส่งออกยางธรรมชาติเป็นอันดับหนึ่งของโลก โดยจากข้อมูลของธนาคารแห่งประเทศไทย สำนักงานภาคใต้ได้รายงานว่าในปี 2554 ประเทศไทยมีพื้นที่การปลูกยางธรรมชาติประมาณ 12.7 ล้านไร่ และจากข้อมูลของกรมศุลกากรกระทรวงพาณิชย์และสถาบันวิจัยยางได้รายงานว่าปี 2554 ประเทศไทยได้มีการผลิตยางธรรมชาติรวมทั้งหมด 3.57 ล้านตัน โดยมีการส่งออกยางธรรมชาติในรูปของวัตถุดิบ 2.95 ล้านตัน และใช้ในประเทศเพียง 0.49 ล้านตันเท่านั้น จากข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าประเทศไทยยังพึ่งพาการส่งออกยางธรรมชาติอย่างมาก โดยส่วนใหญ่ส่งออกในรูปของวัตถุดิบ ซึ่งส่งผลให้ราคายางพารามีความแปรปรวนอย่างมากตลอดช่วงปีที่ผ่านมา ดังนั้นการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับยางธรรมชาติเพื่อนำมาผลิตใช้ในประเทศหรือส่งออกในรูปของผลิตภัณฑ์จะเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่สามารถเพิ่มมูลค่าของยางธรรมชาติได้ ซึ่งยางธรรมชาตินี้มีสมบัติเด่นในหลายประการเช่นยางธรรมชาติจะมีอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงสภาพแก้วหรือ T_g ที่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้องคือประมาณ -73 องศาเซลเซียส ทำให้มีความยืดหยุ่นสูง ด้านทานต่อแรงดึงที่ดีและเกิดผลึกได้ เมื่อได้รับการดึงยืด มีความทนทานต่อการฉีกขาดสูง และมีความกระด้างกระต่อนสูง ทั้งนี้ยางธรรมชาติจะสามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆได้อย่างหลากหลาย ได้แก่ ยางชิ้นส่วนของยานพาหนะ ยางยืด ถุงมือยาง รองเท้า สายพานและอื่นๆ แต่ทั้งนี้ยางธรรมชาติยังมีข้อด้อยบางประการเช่นการไม่ทนน้ำมันไฮโดรคาร์บอน เนื่องจากโมเลกุลยางธรรมชาตินั้นไม่มีความเป็นขั้ว จึงสามารถละลายได้ในตัวทำละลายไม่มีขั้ว และมีความเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน โอโซน และแสงแดด จึงต้องปรับสภาพขั้วของยางธรรมชาติโดยการดัดแปลงโมเลกุลเป็นยางธรรมชาติ-อิพ็อกไซด์ โดยการเติมหมู่อิพ็อกไซด์ลงบนพันธะคู่ของสายโซ่โมเลกุลยางทำให้ยางมีความทนทานต่อน้ำมันไฮโดรคาร์บอนสูงขึ้น มีการผ่านไต่ของแก๊สและน้ำที่ต่ำ และผสมกับพอลิเมอร์ที่มีขั้วได้ดีขึ้น โดยในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการนำยางธรรมชาติไปใช้งานด้านพลังงาน ซึ่งจะศึกษาความเป็นไปได้ของการนำยางธรรมชาติไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุที่เรียกว่า พอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ เมมเบรน หรือเมมเบรนนำประจุบวก ซึ่งจะนำไปใช้เป็นส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดใช้

เมทานอลโดยตรง จากการศึกษาพบว่าพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติชนิดหนึ่งซึ่งสกัดได้จากเปลือกกุ้ง เปลือกปู หรือกระดองปลาหมึก ที่เรียกว่าไคโตซาน มีสมบัติเป็นเมมเบรนนำโปรตอนได้ ซึ่งถูกนำมาใช้ในการศึกษาเพื่อพัฒนาเป็นเซลล์เชื้อเพลิงทดแทนเมมเบรนนำโปรตอนเชิงพาณิชย์ นั่นคือเมมเบรนเนฟิออนซึ่งมีสมบัติเด่นในแง่ของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีประสิทธิภาพสูง แต่มีข้อจำกัดคือเมมเบรนเนฟิออนมีราคาแพงมาก และเมื่อนำไปใช้ที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ประสิทธิภาพลดลง เนื่องจากเมมเบรนมีความไม่ชอบน้ำ ทำให้น้ำระเหยออกไปจากเมมเบรน ส่วนไคโตซานเป็นเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากไคโตซานมีความชอบน้ำสูงและมีความสามารถในการนำประจุบวกได้ดี จึงถูกนำมาศึกษาอย่างกว้างขวาง ทั้งนี้ข้อจำกัดในการใช้งานเนื่องจากไคโตซานมีความเปราะจึงยากต่อการนำไปใช้งาน ดังนั้นจึงนำไคโตซานมาผสมกับยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์เพื่อจะสามารถปรับปรุงความเปราะของไคโตซานได้ จากการศึกษาพบว่าไคโตซานจะมีหมู่ ไฮดรอกซิลและหมู่อะมิโนในโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ ดังนั้นการใช้ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ ซึ่งมีหมู่อีพอกไซด์ในสายโซ่โมเลกุล น่าจะทำให้มีความเข้ากันได้มากขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่มีหมู่อีพอกไซด์บนสายโซ่โมเลกุล ทำให้เมมเบรนมีความแข็งแรงมากกว่า

วัสดุที่ได้ชนิดใหม่นี้จะถูกนำไปศึกษาสัดส่วนการผสม วิธีการผสม และคุณลักษณะต่าง ๆ เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้งานด้านเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอลโดยตรง

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษาการเตรียมเมมเบรนจากยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ผสมไคโตซาน
2. เพื่อศึกษาสมบัติทางเคมี สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของเมมเบรนยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ผสมไคโตซาน

1.3 ขอบเขตและวิธีดำเนินงานวิจัย

1. เตรียมเมมเบรนผสมระหว่างไคโตซานกับยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ที่สัดส่วน ไคโตซานต่อยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ 0:100, 3:97, 5:95, 8:92, 10:90, 100:0

2. ศึกษาการปรับสภาพเมมเบรนที่เตรียมได้จากข้อ 1 ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10 % โดยปริมาตรซึ่งทำการศึกษาเวลาในการแช่กรดที่ 5, 10, 20, 30, 60 นาทีและ 24 ชม.

3. ศึกษาสมบัติทางเคมี สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงความร้อน สมบัติเชิงกล และสมบัติด้านการนำโปรตอน

4. วิเคราะห์และสรุปผลการวิจัย

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

งานวิจัยนี้เป็นแนวทางในการพัฒนาการผสมยางธรรมชาติกับไคโตซานซึ่งเป็นพอลิ-เมอร์ที่ได้จากธรรมชาติและมีแหล่งวัตถุดิบในประเทศ เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าของวัตถุดิบดังกล่าวซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานด้านเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอลโดยตรงซึ่งจะเป็นพลังงานทางเลือกในอนาคตและเป็นการทดแทนเมมเบรนเชิงพาณิชย์ที่มีราคาแพงมากอีกด้วย

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบของยางธรรมชาติ (Blackley, 1997)

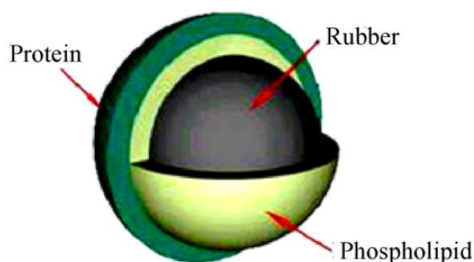
ส่วนประกอบ	% (โดยน้ำหนัก)
สารที่เป็นของแข็งทั้งหมด	27-48
เนื้อยางแห้ง	25-45
สารพวกโปรตีน	1-1.50
สารพวกเรซิน	1-1.25
ขี้เถ้า	สูงกว่า 1
น้ำตาล	1
น้ำ	ส่วนที่เหลือจนครบ 100

สารต่างๆ เหล่านี้ กระจายตัวอยู่ใน 3 ส่วนหลักๆ ของน้ำยางคือ

1. ส่วนของอนุภาคยาง (rubber particles) มีประมาณ 35% โดยน้ำหนัก
2. ส่วนที่เป็นน้ำ (aqueous phase) มีประมาณ 55% โดยน้ำหนัก
3. ส่วนของอนุภาคลูทอยด์ (Lutoid phase) มีประมาณ 10% โดยน้ำหนัก

1. ส่วนของเนื้อยาง มีส่วนประกอบหลักๆ ดังนี้

1.1 อนุภาคยาง ถูกห่อหุ้มด้วยสารจำพวกไขมันและโปรตีน โดยโปรตีนที่ห่อหุ้มอยู่ตรงผิวรอบนอกอนุภาคยางมีอยู่ประมาณ 25% ของโปรตีนทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำยาง ส่วนที่เหลือประมาณ 50% จะอยู่ในชั้นน้ำ และอีก 25% จะอยู่ในส่วนของสารลูทอยด์ ส่วนชั้นไขมัน (Lipid) อยู่ระหว่างผิวอนุภาคยางและโปรตีน ส่วนใหญ่เป็นสารพวกฟอสโฟไลปิด ชนิด α -Lecithin (แอลฟา เลซิทีน) และอาจมีโลหะบางชนิด เช่น แมกนีเซียม โปแตสเซียม และทองแดง ปะปนอยู่ปริมาณเล็กน้อยประมาณ 0.5% โดยปกติอนุภาคยางจะแขวนลอยในน้ำ มีความหนาแน่นเท่ากับ 0.92 กรัมต่อมิลลิลิตร ลักษณะอนุภาคยางเป็นรูปค่อนข้างกลมหรือคล้ายลูกแพร์ มีขนาดอนุภาคแตกต่างกันมากอยู่ระหว่าง 0.04-4 ไมโครเมตร (ธนิตพร, 2549) แสดงดังรูปที่ 2.2 โดยอนุภาคยางส่วนใหญ่จะมีขนาดไม่เกิน 0.05-3 ไมโครเมตร



รูปที่ 2.2 ลักษณะที่เป็นไปได้ของอนุภาคยางธรรมชาติ (Nawamawat, 2011)

2. ส่วนที่ไม่ใช่น้ำยาง (จิตต์ลัดดา, 2553) มีส่วนประกอบหลัก ๆ ดังนี้

2.1 ส่วนที่เป็นน้ำหรือซีรัม (Serum)

จะประกอบด้วยสารที่สามารถละลายน้ำได้ซึ่งซีรัมของน้ำยางมีความหนาแน่นประมาณ 1.02 กรัมต่อมิลลิลิตร ประกอบด้วยสารชนิดต่างๆ คือ

ก. โปรตีนและกรดอะมิโน สำหรับโปรตีนและกรดอะมิโนจะมีหลายชนิดเช่น แอลฟา-โกลบูลิน (α -globulin) ฮีวิน (hevein) และกรดกลูตามิก (glutamic acid) ซึ่งสารกลุ่มนี้จะมีผลต่อสมบัติของยางธรรมชาติคือทำให้ความเหนียวติดกัน (stiffening) ความแข็งแรงต่อการฉีกขาด (tear strength) การเกิดความร้อนสะสม (heat build-up) และความต้านทานต่อการแตกเมื่อได้รับแรงเชิงพลวัต (dynamic crack growth) ของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น อีกทั้งมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการคงรูปและดูดความชื้นทำให้การคืบและการคลายตัวของความเค้นมีค่าสูง

ข. คาร์โบไฮเดรต ที่พบมากในยางธรรมชาติคือน้ำตาลมีอยู่ในประมาณ 1% ซึ่งน้ำตาลส่วนใหญ่เป็นชนิดคิวบาซิทอล (Quebrachitol) ซึ่งมีชื่อทางเคมีว่า 2-o-methyl-L-inositol นอกจากนี้ยังพบน้ำตาลซูโครส (sucrose) กลูโคส (glucose) กาแลกโตส (galactose) ฟรุคโตส (fructose) แรฟฟิโนส (raffinose) และเพนโตส (pentose) โดยน้ำตาลเหล่านี้จะถูกแบคทีเรียใช้เป็นอาหารเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายตัวให้กรดโมเลกุลขนาดเล็กๆ ทำให้น้ำยางเกิดการสูญเสียสภาพและรวมตัวเป็นก้อน กรดเหล่านี้เป็นกรดที่ระเหยง่าย (volatile fatty acid, VFA) ประกอบด้วย กรดฟอร์มิก กรดอะซิติก และกรดโพรไพโอนิก เป็นต้น ดังนั้นค่า VFA จึงเป็นตัวเลขวที่บ่งบอกถึงความสามารถในการรักษาสภาพของน้ำยาง โดยมาตรฐานสากลของน้ำยางชั้นกำหนดให้มีค่า VFA ไม่เกิน 0.2 หน่วย

2.2 ส่วนของลูทอยด์และสารอื่นๆ

ลูทอยด์ (Lutoids) เป็นอนุภาคที่ค่อนข้างกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.5-3 ไมโครเมตร ห่อหุ้มด้วยเยื่อบางๆ ภายในเยื่อบางๆ นี้มีทั้งสารละลายและสารที่แขวนลอยมีค่า pH เท่ากับ 5.5 ส่วนใหญ่ประกอบด้วยโปรตีน โดยมีโปรตีนที่ละลายน้ำอยู่ประมาณ 3% และมีโปรตีนที่ไม่ละลายน้ำอยู่ประมาณ 2 % นอกจากนี้ยังมีส่วนของสารพวกฟอสโฟไลปิดแขวนลอยอยู่ประมาณ 0.5% และมีสารโพลีฟีนอลออกซิเดส ซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้ยางมีสีเหลืองหรือสีคล้ำเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ ลูทอยด์ถูกห่อหุ้มด้วยเนื้อเยื่อชั้นเดียวสามารถเกิดการออสโมซิสได้ง่าย ดังนั้นการเติมน้ำลงในน้ำยางสดจะทำให้ลูทอยด์บวมและแตกง่าย ขณะที่ลูทอยด์เกิดการพองตัวมีผลทำให้น้ำยางมีความหนืดเพิ่มขึ้นและจะลดลงเมื่อลูทอยด์แตก

อนุภาคเฟรย์-วิสลิง (Frey wysling) เป็นสารที่ไม่ใช่ยางมีอนุภาคใหญ่กว่ายาง แต่ความหนาแน่นน้อยกว่า มีรูปร่างค่อนข้างกลม มีผนังล้อมรอบสองชั้น มีปริมาณไม่มากนัก ประกอบด้วย สารเม็ดสีพวกคาโรทีนอยด์ ซึ่งทำให้ยางมีสีเข้ม สามารถรวมตัวกับแอมโมเนียและแยกตัวออกจากยาง มาอยู่ในส่วนของซีรัม

2.1.2. ความเสถียรของน้ำยางธรรมชาติ

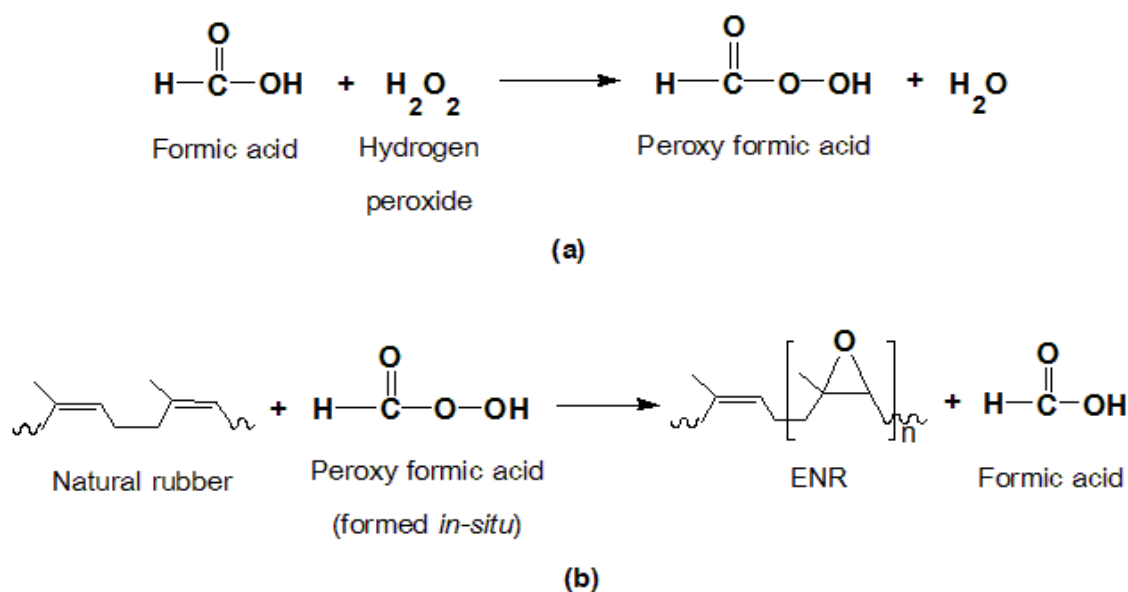
น้ำยางสดเป็นสารแขวนลอยที่มีอนุภาคยาง (rubber particles) แขวนลอยอยู่ในตัวกลางที่เรียกว่าซีรัม (serum) โดยน้ำยางธรรมชาติสามารถคงสภาพเป็นของเหลวอยู่ได้ด้วยปัจจัยสำคัญ 2 ประการ

1. ชั้นโปรตีนที่ห่อหุ้มอนุภาคยาง โดยโปรตีนจะเคลือบอยู่รอบผิวอนุภาคยาง พอร์มตัวห่อหุ้ม (hydrated protein envelop) อนุภาคยางไว้ ชั้นหุ้มนี้มีความสำคัญต่อความเสถียรของน้ำยาง โดยป้องกันไม่ให้แต่ละอนุภาคมารวมตัวกันและจับตัวเป็นก้อน (coagulation)
2. อนุมูลลบของคาร์บอกซิเลต (carboxylate, RCOO^-) ซึ่งก่อให้เกิดการผลักรันระหว่างอนุภาคยาง โดยสามารถเพิ่มความเสถียรของน้ำยางธรรมชาติด้วยการเติมสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ซึ่งโดยปกติในการเตรียมน้ำยางผสมสารเคมี จะเติมสารลดแรงตึงผิวเป็นอันดับแรก เพื่อเพิ่มความเสถียรให้กับน้ำยาง ทำให้สามารถเติมสารอื่นๆ ได้ โดยที่น้ำยางไม่เสียสภาพจับตัวเป็นเม็ดหรือเป็นก้อน ไม่เหมาะแก่การนำมาใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางในอุตสาหกรรม อีกทั้งน้ำยางสดยังมีความเสถียรต่ำ จึงต้องมีการนำน้ำยางสดไปผ่านกระบวนการ

แยกน้ำออกบางส่วนเพื่อให้มีความเข้มข้นมากขึ้นและเติมสารเคมีเพื่อรักษาความเสถียรของน้ำยางซึ่งจะเรียกว่ากระบวนการผลิตน้ำยางข้นซึ่งน้ำยางที่ได้มีปริมาณเนื้อยาง 60% โดยน้ำหนัก และมีความเสถียรมากขึ้น

2.1.3 ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์

ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ได้จากการดัดแปลงโมเลกุลของยางธรรมชาติที่มีชื่อทางเคมีคือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) มาปรับโครงสร้างโดยใช้สารเคมีจำพวกกรดเปอร์ออกซี (peroxy acid) โดยจะทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของโมเลกุลยางธรรมชาติให้เกิดเป็นวงแหวนที่มีออกซิเจนอยู่แทนที่ โดยปฏิกิริยาการเกิดยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 โดยเริ่มแรกนั้นกรดที่ใช้เช่นกรดฟอร์มิกเข้าทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แล้วเกิดเป็นกรดเปอร์ออกซีฟอร์มิกและน้ำดังรูปที่ 3(a) จากนั้นกรดเปอร์ออกซีฟอร์มิกจะเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของยางธรรมชาติแล้วเกิดการจัดเรียงตัวเป็นวงแหวนอีพ็อกไซด์ และได้กรดฟอร์มิกกลับมาดังรูปที่ 2.3(b)



รูปที่ 2.3 การเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ

ซึ่งยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์นั้นสามารถเตรียมได้ทั้งในรูปของน้ำยางและยางแห้ง เพื่อปรับปรุงสมบัติบางประการของยางธรรมชาติให้ดีขึ้นเช่น ทำให้ยางมีความเป็นขั้วมากยิ่งขึ้นสามารถทนทานต่อน้ำมันและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วได้ดียิ่งขึ้นเมื่อระดับอีพอกซิเดชันเพิ่มขึ้น

ความสามารถทนต่อโอโซน และการซึมผ่านของอากาศได้ดีเพราะพันธะคู่ในโครงสร้างยางธรรมชาติลดน้อยลง และพบว่าที่อุณหภูมิห้อง (25 องศาเซลเซียส) ยังคงมีความสามารถในการหักงอได้ และมีความยืดหยุ่นมากกว่าพลาสติกอื่นๆ ทั้งนี้เพราะอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วจะมีค่าเป็นลบ แต่ทั้งนี้พบว่าเมื่อปริมาณอีพ็อกไซด์เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่า Tg สูงกว่ายางธรรมชาติ

2.1.3.1 การเตรียมน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์

1. น้ำยางที่ใช้เพื่อปรับโครงสร้างต้องมีการเติมสารปรับสภาพผิวอนุภาคน้ำยางก่อนเพื่อให้อนุภาคยางมีความเสถียร ไม่รวมตัวกันเป็นก้อน เช่น สารเพิ่มความเสถียรชนิดที่ไม่มีประจุ (non-ionic surfactant) ประเภทเอทิลีนออกไซด์ ซึ่งสารนี้จะสูญเสียสภาพความเสถียรที่อุณหภูมิสูงขึ้นประมาณ 40-50 องศาเซลเซียส

2. เตรียมสารละลายกรดเปอร์ออกซีฟอร์มิก (peroxyformic acid) เพื่อใช้ในการอีพอกซิไดซ์โมเลกุลยางธรรมชาติ ตรงตำแหน่งพันธะคู่ซึ่งมีความไม่อิ่มตัว

3. เติมสารละลายกรดเปอร์ออกซีฟอร์มิก ลงไปในน้ำยางที่ทำการปรับสภาพผิวแล้ว กรดเปอร์ออกซีฟอร์มิกที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันกับยางธรรมชาติตรงพันธะคู่ที่อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส เกิดเป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างของยางธรรมชาติและได้กรดฟอร์มิกกลับคืนมา

2.1.3.2 สมบัติของยางธรรมชาติอีพอกไซด์

1. สภาพความเป็นขั้วของยางธรรมชาติอีพอกไซด์จะเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจะทำให้ความต้านทานต่อน้ำมันและตัวทำละลายเปลี่ยนแปลงไป ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีระดับของการอีพอกซิเดชันสูง จะเป็นวัสดุที่ทนทานต่อสารไฮโดรคาร์บอน แต่ความทนทานต่อตัวทำละลายที่มีขั้วจะลดลง ยาง ENR-50 จะทนทานต่อน้ำมันใกล้เคียงกับยางไนไตรล์ที่มีปริมาณอะคริโลไนไตรล์ปานกลาง (medium NBR, 34% acrylonitrile) และจะทนทานกว่ายางคลอโรพรีน (CR) จึงสามารถใช้ ENR-50 แทนพอลิเมอรัเหล่านี้ได้ในงานที่ต้องการสมบัติด้านทนทานต่อน้ำมัน แต่ ENR-50 จะทนทานต่อน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีแอลกอฮอล์เป็นองค์ประกอบ (alcohol-containing fuels) ต่ำกว่ายางไนไตรล์

2. การซึมผ่านของก๊าซ (Air Permeability) การเกิดอีพอกซิเดชันจะทำให้ก๊าซซึมผ่านยางได้ลดลง ตัวอย่างของการซึมผ่านของก๊าซในยางธรรมชาติอีพอกไซด์เกรดต่างๆ ที่

อุณหภูมิต่างๆ เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางบิวไทล์ พบว่า ENR-50 มีการซึมผ่านของก๊าซใกล้เคียงกับยางบิวไทล์ซึ่งสามารถใช้ในงานที่ต้องการให้มีการซึมผ่านของก๊าซต่ำได้ นอกจากนี้ยาง ENR-70 มีความสามารถในการป้องกันการซึมผ่านของก๊าซสูงกว่ายางบิวไทล์

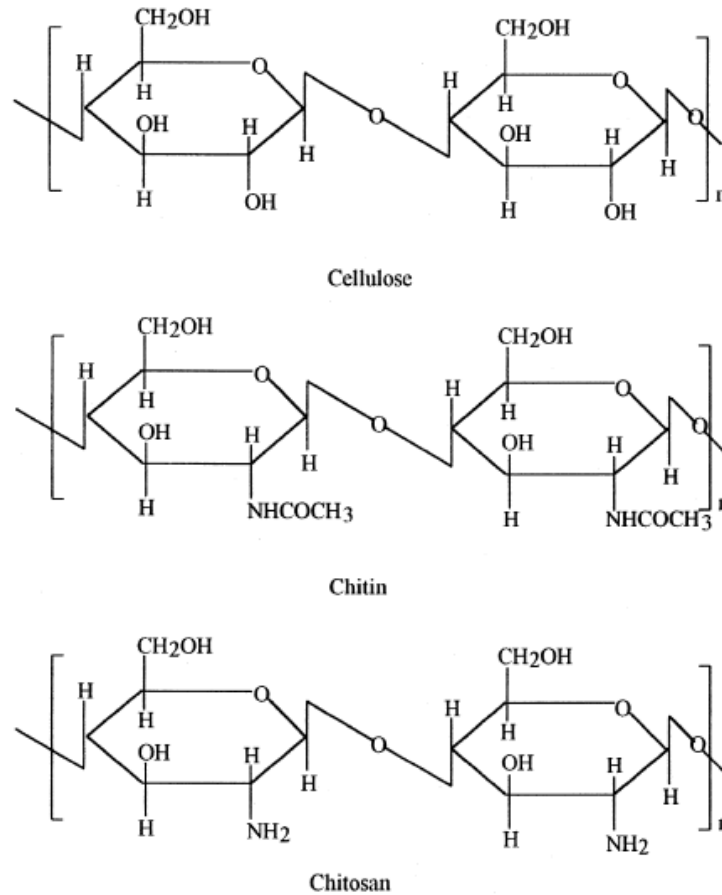
3. ผลิตภัณฑ์ยางที่เชื่อมโยงโมเลกุลด้วยกำมะถัน มีความต้านทานต่อความร้อนไม่ดี ยางจะมีความแข็งเพิ่มขึ้น เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลยางตรงตำแหน่งที่มีออกซิเจนมารวมตัวกันเป็นวงแหวนไม่แข็งแรง วงแหวนจะเปิดออกและเกิดการเชื่อมโยงแบบพันธะอีเทอร์เกิดขึ้น (ether crosslink)

2.1.3.3 การใช้งาน

- ใช้ในอุตสาหกรรมรองเท้า โดยทำหน้าที่เป็นกาวหรือสารยึดติด
- ใช้ในอุตสาหกรรมการทำสี ทำให้เกิดการยึดติดดี
- ใช้ในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ ทำให้ทนทานต่อการซึมผ่านของอากาศได้ดี

2.2 ไคโตซาน

ไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ที่มีอยู่ในธรรมชาติมีชื่อทางเคมีคือ poly[β -(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranoses] ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ซึ่งเตรียมได้จากการกำจัดหมู่อะซิทิล (deacetylation) ของไคตินซึ่งมีปริมาณเป็นอันดับสองรองจากเซลลูโลส โดยพบมากในเปลือกกุ้ง เปลือกปูและกระดองปลาหมึก ด้วยด่างเข้มข้น ทำให้โครงสร้างทางเคมีของไคตินเปลี่ยนแปลงไป โดยหมู่อะซิทิลเปลี่ยนแปลงไปเป็นหมู่อะซิตามิโด (NHCOCH_3) และเปลี่ยนเป็นหมู่อะมิโน ($-\text{NH}_2$)



รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส ไคตินและไคโตซาน (N.V., 2000)

2.2.1 การผลิตไคโตซาน

การผลิตไคโตซานจากไคตินสามารถทำได้ 2 วิธีคือวิธีทางเคมีและวิธีทางชีวภาพ โดยวิธีทางชีวภาพนั้นเป็นการใช้เอ็นไซม์ในการดึงหมู่อะซิทิลออกจากไคตินซึ่งยังอยู่ในระดับห้องปฏิบัติการ ส่วนวิธีทางเคมีเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน แต่มีข้อเสียในเรื่องของคุณภาพในการผลิตที่ควบคุมยาก เครื่องมือที่ใช้ถูกกัดกร่อนอันเนื่องมาจากสารเคมีที่เข้มข้นและที่สำคัญคือเรื่องปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม

การสกัดไคโตซานจากไคตินด้วยวิธีทางเคมีสามารถทำได้ดังนี้

1. กระบวนการแยกโปรตีน โดยการแช่เปลือกกุ้งใน 4% NaOH ปริมาตร 270 ลิตร ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. กระบวนการแยกแร่ธาตุ หลังจากที่ผ่านมากระบวนการแยกโปรตีนแล้ว จะเข้าสู่กระบวนการแยกแร่ธาตุโดยการแช่ใน 4% HCl ปริมาตร 270 ลิตร ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 18

ชั่วโมง จากนั้นล้างน้ำจนได้ pH เป็นกลาง จะได้ไคตินซึ่งมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.4 ข ซึ่งอาจนำไปกำจัดสีด้วย KMnO_4

3. กระบวนการกำจัดหมู่อะซิทิล ในโครงสร้างของไคตินโดยการแช่ไคตินในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น (40-50%) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส หรือสูงกว่า ทำให้หมู่อะซิทิลบางส่วนหรือทั้งหมดจะถูกเปลี่ยนไปเป็นหมู่อะมิโน

2.2.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไคโตซาน

1. การละลาย (Solubility) ไคโตซานไม่ละลายในน้ำ ด่าง และตัวทำละลายอินทรีย์ แต่สามารถละลายได้ในกรดอินทรีย์เกือบทุกชนิดที่มี pH น้อยกว่า 6 โดยทั่วไปจะนิยมใช้กรดอะซิติกและกรดฟอร์มิกในการนำมาละลายไคโตซาน สารละลายไคโตซานจะมีลักษณะใสและเหนียว มีพฤติกรรมแบบนอนนิวโทเนียน ในสารละลายหมู่อะมิโนของไคโตซานจะแตกตัวโดยมีค่าสัมประสิทธิ์การแตกตัว (pKa) ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของประจุของพอลิเมอร์โดยค่า pKa ของไคโตซานมีค่าอยู่ในช่วง 6.2-6.8

2. ค่าระดับการกำจัดหมู่อะซิทิล (Degree of deacetylation) เป็นตัวบ่งชี้ความเป็นไคตินและไคโตซาน เนื่องจากไคตินและไคโตซานเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างสองมอนอเมอร์ของ N-acetyl-D-glucosamine และ D-glycosamine ถ้าสัดส่วนที่อยู่ร่วมกันของมอนอเมอร์แรกมากกว่าจะมีค่าการกำจัดหมู่อะซิทิลต่ำ จะแสดงสมบัติเด่นของไคติน แต่ถ้าสัดส่วนของมอนอเมอร์ที่สองมากกว่าจะมีระดับการกำจัดหมู่อะซิทิลสูง จะแสดงสมบัติเด่นของไคโตซาน

3. ความหนืด (Viscosity) ความหนืดของสารละลายไคโตซานขึ้นอยู่กับ ค่าการกำจัดหมู่อะซิทิล น้ำหนักโมเลกุล ความเป็นกรด-เบสของตัวทำละลาย อุณหภูมิ ซึ่งโดยทั่วไปหากอุณหภูมิสูงขึ้นความหนืดของสารละลายไคโตซานก็จะลดลง และหากความเข้มข้นของกรดที่ใช้เป็นตัวทำละลายมากขึ้นจะทำให้ความหนืดของไคโตซานสูงขึ้นด้วย แต่ในกรณีของการใช้กรดไฮโดรคลอริก (HCl) หากกรดมีความเข้มข้นมากขึ้นจะทำให้ความหนืดลดลงเนื่องจากกรดจะตัดสายโซ่โมเลกุลของไคโตซานให้ขาด ทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง ความหนืดจึงลดลง

4. ความสามารถในการตกตะกอน (Coagulation ability) การที่ไคโตซานมีหมู่อะมิโนในสายโซ่โมเลกุลจำนวนมาก จึงเกิดการแตกตัวกลายเป็นประจุบวกซึ่งจะจับสารที่มีประจุลบเช่นโปรตีน สีย้อมและพอลิเมอร์อื่นๆ ได้ดี ไคโตซานจึงเป็นตัวสร้างและตัวตกตะกอน (Flocculent and Coagulating agent) ที่ดี นอกจากนี้พบว่าหมู่อะมิโนในไคโตซานมีประสิทธิภาพในการจับกับไอออนของโลหะได้ดีกว่าหมู่อะซิทิลในไคติน ดังนั้นไคโตซานที่มีค่าระดับการกำจัดหมู่อะซิทิลสูงจะมีอัตราการดูดซับหรือความสามารถในการจับกับไอออนของโลหะสูง

5. โครงสร้างโมเลกุล (Molecule conformation) ไคโตซานเป็นพอลิอิเล็กโตรไลต์ประเภทบวก (Cationic polyelectrolyte) เนื่องจากในสารละลายไคโตซานที่ละลายในกรด

หมู่อะมิโนจะรับโปรตอนและอยู่ในรูป $-NH_3^+$ โครงสร้างของสารละลายไคโตซานนั้นจะแตกต่างกันทั้งขึ้นอยู่กับความแรงของไอออน ค่า pH อุณหภูมิ น้ำหนักโมเลกุลและค่าระดับการกำจัดหมู่อะซิทิล

6. การเสื่อมสลาย (Degradation) ไคโตซานมีการสลายตัวเหมือนกับพอลิเมอร์หรือพอลิแซคคาไรด์อื่นๆทั่วไปคือ เมื่อเกิดการเสื่อมสลายจะทำให้สายโซ่โมเลกุลขาดและสั้นลงกลายเป็นโอลิโกเมอร์ หรือโอลิโกแซคคาไรด์ และเป็นหน่วยย่อยที่เล็กที่สุดที่เรียกว่ามอนอเมอร์หรือมอนอแซคคาไรด์ของไคโตซานคือ Chitooligosaccharides ส่วนมอนอเมอร์หรือมอนอแซคคาไรด์ของไคโตซานคือ D-glucosamine

2.2.3 การประยุกต์ใช้งานไคโตซาน

1. ด้านการแพทย์และเภสัชกรรม เนื่องจากไคโตซานสามารถย่อยสลายได้ภายในร่างกายมนุษย์ จึงใช้เป็นระบบนำส่งยา วัสดุปิดแผล วัสดุทดแทนกระดูก

2. ด้านเครื่องสำอางค์ ไคโตซานเป็น non-toxic polyelectrolyte ที่มีประจุบวกซึ่งสามารถจับกับโปรตีนและไขมันในผิวหนังและเส้นผมได้ดีจึงได้มีการนำมาผสมในเครื่องสำอางเพื่อรักษาความชุ่มชื้นให้กับผิวและเส้นผมได้เป็นอย่างดี ทั้งนี้ไคโตซานยังมีคุณสมบัติในการยับยั้งแบคทีเรียและเชื้อราได้อีกด้วย

3. ด้านการเกษตร ไคโตซานช่วยลดความเสี่ยงของผู้บริโภคและเกษตรกรต่อการได้รับสารพิษจากปุ๋ยและยาปราบศัตรูพืช อีกทั้งยังสามารถเพิ่มผลผลิตได้และยืดอายุการเก็บเกี่ยวผลผลิตทางการเกษตรได้อีกด้วย

4. การบำบัดน้ำเสีย การนำไคโตซานมาใช้ในการบำบัดน้ำเสียโดยใช้เป็นสารตกตะกอนชีวภาพในการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมอาหาร และยังสามารถจับไอออนของโลหะเช่น ไอออนของปรอท ทองแดง แคดเมียม และตะกั่ว

5. ด้านพลังงาน ได้มีการนำไคโตซานมาผลิตเป็นเมมเบรนแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากมีเทนซึ่งเป็นแก๊สที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง และปัจจุบันยังมีการวิจัยเมมเบรนไคโตซานเพื่อผลิตเป็นเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิงเพราะไคโตซานเป็นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยยอมให้โปรตอนเคลื่อนที่ผ่านได้แต่ไม่ยอมให้อิเล็กตรอนผ่าน ซึ่งอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอกเกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้น

2.3 เซลล์เชื้อเพลิง

2.3.1 ความหมายของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงคืออุปกรณ์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี-ไฟฟ้า ระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจนซึ่งสามารถเปลี่ยนแปลงพลังงานของเชื้อเพลิง ไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง ไม่ต้อง

ผ่านการเผาไหม้จึงไม่ก่อมลพิษ ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง และชนิดของเชื้อเพลิงที่ใช้ เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายแบบขึ้นอยู่กับสารที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง เช่นเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน ไฮโดรเจน-ไฮโดรคาร์บอน โพรเพน-ออกซิเจน เป็นต้น เซลล์เชื้อเพลิงจะให้กระแสไฟฟ้า ความร้อน และน้ำตราบเท่าที่เชื้อเพลิงและออกซิเจนยังถูกป้อนให้กับเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งในระบบเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีส่วนประกอบค่อนข้างซับซ้อน และแตกต่างกันตามชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง แต่มีองค์ประกอบพื้นฐาน 4 อย่างคือ

2.3.1.1 ตัวแปรรูปเชื้อเพลิง

ตัวแปรรูปเชื้อเพลิง ทำหน้าที่แปลงเชื้อเพลิงให้อยู่ในรูปที่สามารถนำไปใช้ได้ หากกรณีป้อนไฮโดรเจนเข้าสู่ระบบ ตัวแปรรูปเชื้อเพลิงอาจไม่จำเป็นต้องใช้ ซึ่งอาจต้องการเพียงตัวกรองเพื่อกรองสิ่งเจือปนออกจากก๊าซไฮโดรเจน แต่ถ้าเชื้อเพลิงของระบบเป็นเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเข้มข้นที่ใช้กันทั่วไป เช่น เมทิลแอลกอฮอล์ แก๊สโซลีน ดีเซล หรือแก๊ส ชีวมวล จะต้องใช้ตัวปรับปรุง (Reformer) เพื่อแปลงเชื้อเพลิงเป็นแก๊สผสมของไฮโดรเจนและสารประกอบคาร์บอน ในหลายกรณีจะส่งแก๊สผสมจากตัวปรับปรุงไปแยกสิ่งเจือปนเช่น คาร์บอนไดออกไซด์ หรือซัลเฟอร์ ที่เตาปฏิกรณ์อีกเตาหนึ่ง ก่อนที่จะส่งไปยังชุดเซลล์เชื้อเพลิง เพื่อป้องกันสิ่งเจือปนในก๊าซไปรวมตัวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ลดประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง แต่ในเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิดเช่น เกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten carbonate) และออกไซด์แข็ง (Solid oxide) ซึ่งทำงานที่อุณหภูมิสูงเพียงพอที่เชื้อเพลิงจะถูกปรับปรุงภายในตัวเซลล์เชื้อเพลิงเอง เรียกว่าการปรับปรุงภายใน เซลล์เชื้อเพลิงซึ่งใช้การปรับปรุงภายในยังคงต้องการตัวตัดเพื่อเอาสิ่งเจือปนออกจากเชื้อเพลิงที่ยังไม่ได้ปรับปรุงก่อนที่เชื้อเพลิงจะเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง การปรับปรุงเชื้อเพลิงทั้งแบบภายในและภายนอกได้ปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา แต่น้อยกว่าจำนวนที่ปล่อยออกมาจากเครื่องยนต์สันดาปภายใน เช่น เครื่องยนต์ที่ใช้ก๊าซโซลีนเป็นเชื้อเพลิง

2.3.1.2 อุปกรณ์แปลงพลังงาน – ชุดเซลล์เชื้อเพลิง

ชุดเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์แปลงพลังงาน ซึ่งจะผลิตพลังงานไฟฟ้าในรูปของไฟฟ้ากระแสตรง (DC) จากปฏิกิริยาเคมีซึ่งเกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์โดยปกติให้แรงดันไฟฟ้าน้อยกว่า 1 โวลต์ เพื่อให้ได้กระแสและแรงดันไฟฟ้าสูงเพียงพอต่อการใช้งาน จะต้องนำเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์มาต่อกันแบบอนุกรมเป็นชุดเซลล์เชื้อเพลิง แรงดันไฟฟ้าที่ได้จากชุดเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นอยู่กับจำนวนเซลล์ กระแสไฟฟ้าขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวทั้งหมดของแต่ละเซลล์

2.3.1.3 ตัวแปลงและปรับแต่งกระแสไฟฟ้า

ตัวแปลงและปรับแต่งกระแสไฟฟ้าเพื่อปรับกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงให้เหมาะสมกับกระแสไฟฟ้าที่ใช้กับเครื่องใช้ไฟฟ้าที่ต้องการ ซึ่งโดยปกติแล้วเซลล์เชื้อเพลิงจะผลิตพลังงานไฟฟ้าในรูปไฟฟ้ากระแสตรง (DC) แต่อุปกรณ์ไฟฟ้าที่ใช้กันตามบ้านและสำนักงานส่วนใหญ่นิยมใช้กับไฟฟ้ากระแสสลับ (AC) ซึ่งกระแสไฟฟ้าไหลทั้งสองทิศทางสลับกันเป็นวัฏจักร ถ้าต้องใช้เซลล์เชื้อเพลิงกับอุปกรณ์ไฟฟ้ากระแสสลับ จึงต้องแปลงไฟฟ้ากระแสตรงให้เป็นไฟฟ้ากระแสสลับก่อน ทั้งไฟฟ้ากระแสสลับและกระแสตรงต้องมีการปรับแต่งกำลังไฟฟ้า รวมถึงการควบคุมการไหลของกระแส (แอมแปร์) แรงดัน (โวลต์) ความถี่ และคุณลักษณะอื่น ๆ ของกระแสไฟฟ้าที่อุปกรณ์ไฟฟ้าต้องการ การแปลงและปรับแต่งกระแสไฟฟ้าจะทำให้ประสิทธิภาพของระบบลดลงเล็กน้อย ประมาณ 2 ถึง 6 เปอร์เซ็นต์

2.3.1.4 ระบบนำความร้อนกลับมาใช้ใหม่

ระบบเซลล์เชื้อเพลิงในปัจจุบันไม่ได้ใช้เพื่อการผลิตความร้อน อย่างไรก็ตาม เซลล์เชื้อเพลิงบางระบบได้ผลิตความร้อนออกมาจำนวนมาก โดยเฉพาะเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูง เช่น ระบบเกลือคาร์บอนเนตหลอมเหลว และระบบออกไซด์แข็ง พลังงานความร้อนส่วนเกินนี้สามารถนำไปใช้ผลิตไอน้ำ น้ำร้อน หรือกระแสไฟฟ้าโดยผ่านกังหันก๊าซหรือเทคโนโลยีอื่น ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพโดยรวมทั้งหมดของระบบ

2.3.2 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง

โดยทั่วไปสามารถจำแนกเซลล์เชื้อเพลิงได้ 5 ชนิดตามสารที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ได้แก่

2.3.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells : PEMFC)

องค์ประกอบที่สำคัญอีกส่วนหนึ่งของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรนในการขับเคลื่อนให้เซลล์ทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพคือ ส่วนของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรนที่ยึดติดกับขั้วแพลทินัม ซึ่งโดยทั่วไปแล้วสารอิเล็กโทรไลต์คือสารที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ออออนบวกและไอออนลบ แต่สำหรับอิเล็กโทรไลต์เมมเบรนแล้วเมื่อมีการดูดซับน้ำขึ้นก็จะเกิดการแตกตัวเช่นกัน เพียงแต่ไอออนลบที่เกิดขึ้นจะอยู่บนเมทริกซ์ของเมมเบรน ดังนั้นถ้าเป็นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรนก็มักจะหมายถึง เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange Membrane) นั่นเอง

การใช้แผ่นเมมเบรนพอลิเมอร์ในเซลล์เชื้อเพลิงเริ่มมาตั้งแต่ปี 1950 ซึ่งเป็นแผ่นเมมเบรนที่เป็นเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออนบวก นอกจากนี้ยังรวมไปถึงแผ่นเมมเบรนที่เป็นพวกไฮโดรคาร์บอนพอลิเมอร์ เช่นพอลิสไตรีนที่ทำให้เกิดโครงสร้างร่างแหกับไดไวนิลเบน -

ซีนัลโฟนิกเอซิด (Divinylbenzene Sulfonic Acid) หรืออาจจะเป็นพวกซัลโฟเนตฟีนอลฟอร์ - มัลดีไฮด์ (Sulfonate Phenol- Formaldehyde) เป็นต้น

พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรนจะทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้โมเลกุลไฮโดรเจนสัมผัสกับออกซิเจน เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาขึ้นโดยตรง พอลิเมอร์เมมเบรนจะยอมให้ประจุบวก (ไฮโดรเจนไอออนหรือโปรตอน) บนเมมเบรนเคลื่อนที่ผ่านจากแอโนดไปยังแคโทดเท่านั้น นอกจากนี้พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรนจะแสดงสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าเนื่องจากเป็นพอลิ - เมอร์อินทรีย์ ดังนั้นอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ผ่านเส้นลวดโลหะไปยังอีกด้านหนึ่งของเซลล์ เพื่อให้ครบวงจรนั่นเอง สิ่งเจือปนโดยเฉพาะพวกไอออนของโลหะมักจะมีผลต่อการนำไฟฟ้าของเมมเบรน ถ้าไอออนของโลหะเคลื่อนที่ไปยังเมมเบรนไอออนเหล่านั้นจะทำหน้าที่เป็นประจุที่เคลื่อนที่แทนโปรตอนมีผลทำให้สภาพนาของเมมเบรนลดลง

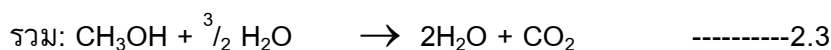
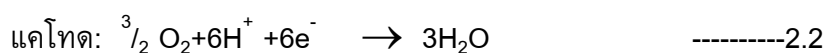
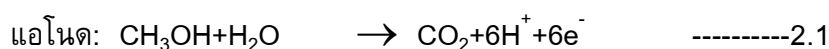
ลักษณะทั่วไปของเมมเบรนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีสภาพนำที่สูง มีสมบัติขวางกั้น (Barrier Property) ที่ดี มีความแข็งแรงทางกลที่ดี มีความทนทานต่อความร้อนและสารเคมี และเป็นฉนวนทางไฟฟ้า เมมเบรนจะต้องมีอันตรกิริยากับน้ำ และให้เกิดสภาพนำที่ดีในสถานะไฮเดรชัน และต้องยอมให้มีการส่งผ่านน้ำที่เพียงพอเพื่อป้องกันการเกิดโพลาริเซชันซึ่งเหล่านี้จะมีผลต่อประสิทธิภาพของการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

สำหรับในเซลล์เชื้อเพลิง การส่งผ่านของโปรตอนจะเกิดได้อย่างมีประสิทธิภาพด้วยโมเลกุลของน้ำที่ขับเคลื่อนไปในระหว่างสายโซ่ในเมมเบรน ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงาน โมเลกุลของไฮโดรเจนจะถูกทำให้แตกตัวออกที่ขั้วแพลทินัมและทำให้เกิดเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน (ปฏิกิริยาออกซิเดชัน) เมื่อโปรตอนไหลผ่านเมมเบรน และอิเล็กตรอนไหลไปตามวงจรทำให้เกิดความต่างศักย์และนำไปสู่กระแสไฟฟ้าในที่สุด ดังนั้นในเมมเบรนต้องมีน้ำเพื่อที่จะให้เกิดไฮโดรเจนไอออนในการพาประจุผ่านเมมเบรนไปได้ ข้อจำกัดนี้ทำให้เมมเบรนชนิดนี้ไม่สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของน้ำได้ เนื่องจากน้ำจะระเหยออกไปทำให้สภาพนำของโปรตอนลดลง ในทางตรงกันข้ามถ้ามีน้ำมากเกินไปจะทำให้น้ำท่วมเซลล์ ซึ่งเหล่านี้จะเป็นปัญหาต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้

2.3.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ แบบใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cells : DMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์แบบใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงจะใช้การส่งผ่านเมทานอลบริสุทธิ์ผสมกับไอน้ำเข้าไปโดยตรง ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่จะใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง ซึ่งอาจมาในรูปแบบแก๊สบริสุทธิ์หรือจากอุปกรณ์แปรรูปจากเมทานอล เอทานอลและเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้จะมีข้อดีตรงที่การเก็บกักเมทานอลทำได้ง่ายกว่าการเก็บกักแก๊สไฮโดรเจน อีกทั้งเมทานอลยัง

ขนส่งได้โดยง่ายและสะดวกต่อการจ่ายสู่ผู้บริโภคเนื่องจากเป็นของเหลวเหมือนกับน้ำมันที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน จึงทำให้สามารถปรับปรุงโครงสร้างพื้นฐานของสถานีจ่ายน้ำมันที่มีอยู่ให้สามารถจ่ายเมทานอลได้ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์แบบใช้ เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงนั้นเป็นเทคโนโลยีที่ถูกพัฒนาควบคู่กับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์แบบใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง และยังมีการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ให้สามารถใช้เมทานอลแทนแก๊สไฮโดรเจนได้อีกด้วย ซึ่งปฏิกิริยาภายในเซลล์เชื้อเพลิงที่ขั้วแอโนดและแคโทดจะเกิดขึ้นตามปฏิกิริยาดังนี้



2.3.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cells : AFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์เป็นหนึ่งในเทคโนโลยียุคแรกๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งถูกใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมอวกาศของสหรัฐอเมริกา เพื่อใช้ในการสร้างพลังงานและน้ำให้แก่ยานอวกาศ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในน้ำเป็นอิเล็กโทรไลต์และตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้โลหะอื่นๆ ที่ไม่ใช่โลหะมีสกุลได้ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอุณหภูมิการทำงานอยู่ที่ 100 องศาเซลเซียส ถึง 250 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามในปัจจุบันสามารถออกแบบให้มีช่วงอุณหภูมิการทำงานต่ำลงที่ 23 องศาเซลเซียส ถึง 70 องศาเซลเซียส ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้คือหากมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แม้ในปริมาณน้อยก็สามารถเกิดปฏิกิริยาลดความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา(poisoning) ได้ทำให้ลดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลงได้ จึงทำให้ต้องเพิ่มต้นทุนในการทำก๊าซเชื้อเพลิงให้บริสุทธิ์ทั้งก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจน

2.3.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cells : PAFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก ใช้กรดฟอสฟอริกซึ่งเป็นของเหลวเป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งกรดฟอสฟอริกจะถูกบรรจุอยู่ในซิลิกอนคาร์ไบด์บุด้วยเทฟลอน และใช้แพลตินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกอิเล็กโทรไลต์เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ถูกพัฒนาจนสมบูรณ์ สามารถใช้งานทางธุรกิจได้ เซลล์ชนิดนี้จะถูกใช้ในรูปแบบสถานีจ่าย

พลังงานโดยมีเซลล์เรียงต่อกันมากกว่า 200 เซลล์ แต่ก็มี การนำไปใช้ในยานพาหนะขนาดใหญ่ เช่น รถบัส อีกด้วย เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกสามารถทนต่อสารปนเปื้อนภายในก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งได้จากการแปรรูปของเชื้อเพลิงปิโตรเลียมได้ดี ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะสูงถึง 85 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้ในรูปแบบของอุปกรณ์รวมในการผลิตกระแสไฟฟ้า แต่ประสิทธิภาพจะลดลงมาอยู่ที่ 37 - 42 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกอย่างเดียวซึ่งมีประสิทธิภาพมากกว่าโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยระบบการเผาไหม้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังให้พลังงานที่ต่ำเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ทำให้ตัวเซลล์มีขนาดและน้ำหนักมากและมีราคาแพง

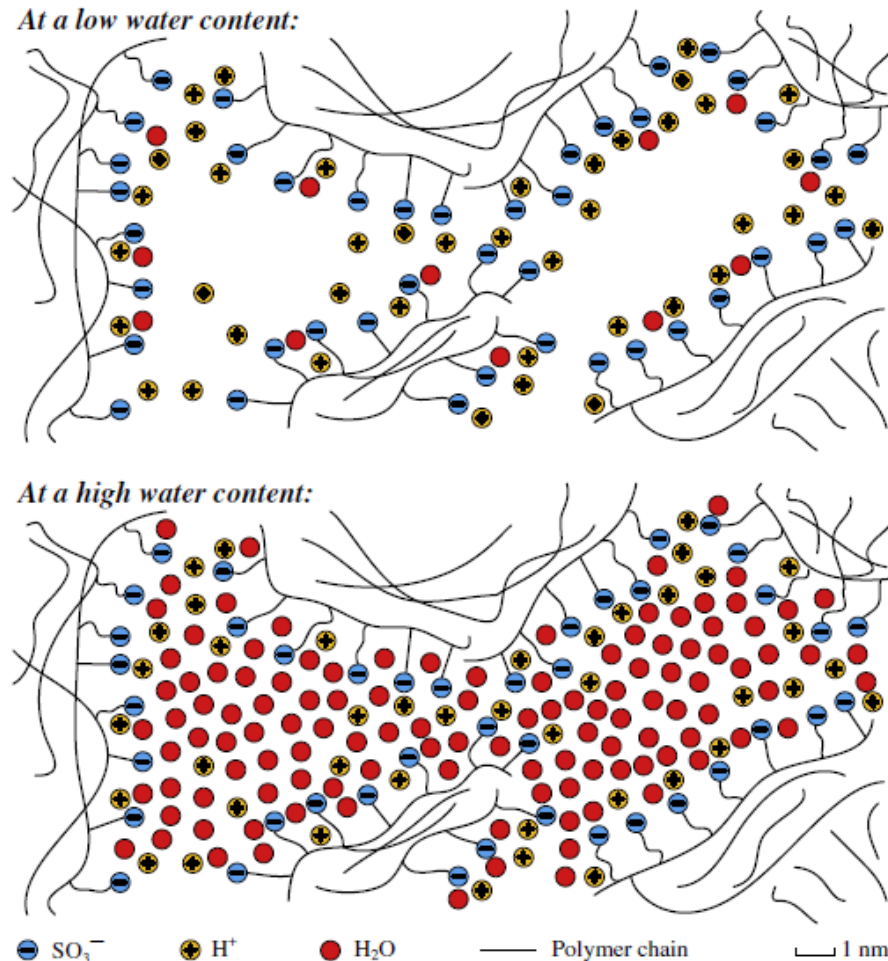
2.3.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cells :MCFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลวถูกพัฒนาเพื่อใช้กับโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าจากการเผาไหม้ก๊าซธรรมชาติและถ่านหิน โรงงานอุตสาหกรรมและกิจกรรมทางการทหาร เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 650 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่จำเป็นต้องใช้โลหะมีสกุล อิเล็กโทรไลต์มีส่วนประกอบเป็นเกลือคาร์บอเนต-หลอมเหลวบรรจุอยู่ในลิเธียมอลูมิเนียมออกไซด์เซรามิก ซึ่งมีลักษณะเป็นรูพรุนประสิทธิภาพที่มากกว่าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว (ประมาณ 60 เปอร์เซ็นต์) เป็นข้อได้เปรียบเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก และเมื่อมีการนำความร้อนสูญเสียกลับมาใช้จะทำให้ประสิทธิภาพรวมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สูงถึง 85 เปอร์เซ็นต์ความแตกต่างระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ คือไม่จำเป็นต้องมีอุปกรณ์ในการแปรสภาพสารให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนเนื่องจากอุณหภูมิการทำงานที่สูงทำให้ตัวเซลล์เชื้อเพลิงสามารถแปรสภาพเชื้อเพลิงให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนได้ด้วยตัวเอง

2.4 กลไกการนำโปรตอน

การนำโปรตอนของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์นั้นแบ่งออกเป็น 2 แบบคือกลไกการกระโดด (Hopping or Jumping Mechanism) และกลไกที่มีโมเลกุลของสารที่เป็นพาหนะ (Vehicle Mechanism) ซึ่งแผ่นเมมเบรนที่มีค่าการดูดน้ำสูงนั้นพบว่ากลไกการนำโปรตอนในแผ่นเมมเบรนจะเกิดได้ทั้งสองแบบ แต่ในกรณีที่เมมเบรนมีการดูดซับน้ำต่ำกลไกการส่งผ่านโปรตอนจะเกิดแบบกลไกที่มีโมเลกุลของสารเป็นพาหนะ เนื่องจากกลไกการกระโดดจะเกิดขึ้นได้ยากเพราะการขนส่งโปรตอนไปยังฝั่งแคโทดจะเกิดขึ้นได้ช้า

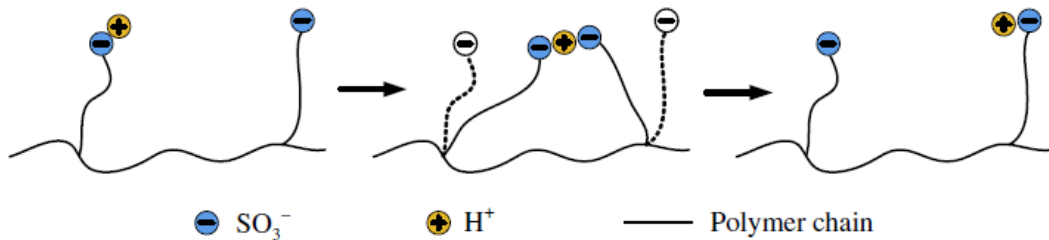
2.4.1 กลไกที่มีโมเลกุลของสารเป็นพาหนะ (Vehicle mechanism)



รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างระดับไมครอนของเนฟิออนที่มีปริมาณน้ำต่ำและสูง (Jiao, 2011)

จากรูปที่ 2.5 ที่ปริมาณน้ำในเมมเบรนต่ำนั้น น้ำจะไปเกาะอยู่ที่สายโซ่กิ่งและยึดติดกับหมู่ SO_3^- ในสถานการณ์นี้โปรตอนจะถูกถ่ายโอนผ่านทางช่องว่างจากประจุหนึ่งไปยังอีกประจุหนึ่ง โดยโปรตอนจะเกิดการยึดเหนี่ยวอย่างหลวมๆกับหมู่ SO_3^- ซึ่งเป็นไปได้ว่าจะเกิดการถ่ายโอนจากสายโซ่หนึ่งไปยังอีกสายโซ่หนึ่งดังรูปที่ 2.6 ซึ่งอธิบายได้ว่าสายโซ่กิ่งของพอลิเมอร์นั้นเกิดการสั่นขึ้นในปริมาตรอิสระและเมื่อทิศทางการสั่นที่เหมาะสมทำให้สายโซ่ทั้งสองเคลื่อนที่มาใกล้กันระยะทางในการเคลื่อนย้ายโปรตอนลดลงทำให้โปรตอนเกิดการถ่ายโอนจากสายโซ่หนึ่งไปยังอีกสายโซ่หนึ่งได้ การสั่นของสายโซ่พอลิเมอร์นี้จะทำให้การเคลื่อนที่ของโปรตอนเกิด

ได้ดีขึ้น ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงยืนยันถึงเหตุผลที่พอลิเมอร์สามารถเหนี่ยวนำโปรตอนได้มากกว่าวัสดุเหนี่ยวนำโปรตอนชนิดแข็งอื่นๆ เช่น เซรามิกส์



รูปที่ 2.6 แสดงการเคลื่อนย้ายโปรตอนโดยตรงในสายโซ่เนฟิออน (Jiao, 2011)

การถ่ายโอนโปรตอนโดยการยึดติดกับโมเลกุลของน้ำโดยการเกิดไอออนไฮโดรเจน-น้ำขึ้นเช่น H_3O^+ , H_5O_2^+ การแพร่ผ่านของ H_3O^+ เกิดขึ้นจากบริเวณที่มีความเข้มข้นของโปรตอนสูงไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นของโปรตอนต่ำ ทำให้การเคลื่อนที่ของโปรตอนเกิดได้สะดวกขึ้น ซึ่งเรียกว่ากลไกการนำโปรตอนแบบมีพาหนะ (vehicle mechanism) แต่หาก H_3O^+ เกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำอาจจะทำให้เกิดการหน่วงการเคลื่อนย้ายโปรตอนได้เช่นกัน

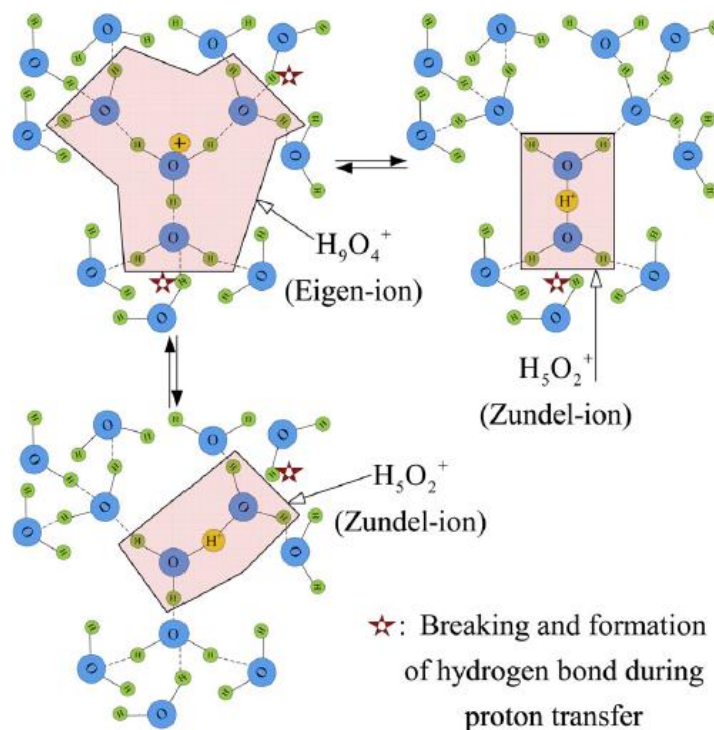


รูปที่ 2.7 การเคลื่อนที่ของโปรตอนในน้ำด้วยกลไกแบบมีโมเลกุลพาหนะ (Jiao, 2011)

จากรูปที่ 2.7 ซึ่งเป็นแผนผังแสดงการเคลื่อนที่ของโปรตอนโดยมีโมเลกุลของน้ำเป็นพาหนะ แสดงให้เห็นว่าโปรตอนจะเกิดการยึดเกาะกับโมเลกุลของน้ำด้วยพันธะไฮโดรเจน เป็นไฮโดรเนียมไอออนขึ้น และโมเลกุลของน้ำนั้นจะเคลื่อนที่จากตำแหน่งหนึ่งไปยังตำแหน่งหนึ่ง ดังรูปทางขวามือ ซึ่งทำให้โปรตอนที่ยึดเกาะอยู่นั้นเคลื่อนที่ไปด้วยเช่นกัน ดังนั้นการเคลื่อนที่แบบนี้จึงต้องใช้โมเลกุลของน้ำเป็นพาหนะในการเคลื่อนที่ของโปรตอน

2.4.2 กลไกการกระโดด (Proton Tunneling or Hopping)

สำหรับเมมเบรนที่มีปริมาณน้ำในเมมเบรนที่สูงดังแสดงในรูปที่ 2.5 นั้นการเคลื่อนที่ของโปรตอนที่อยู่ในรูปของ H_3O^+ จะเคลื่อนที่จากโมเลกุลของน้ำโมเลกุลหนึ่งไปยังโมเลกุลอื่นๆ ของน้ำได้โดยตรง ซึ่งไม่ได้ยึดเกาะกับโมเลกุลของน้ำโมเลกุลใดโมเลกุลหนึ่งโดยเฉพาะ แต่เปลี่ยนแปลงการยึดเกาะไปเรื่อยๆ ซึ่งเรียกกลไกการเคลื่อนที่แบบนี้ว่ากลไกการกระโดด (hopping mechanism) ดังรูปที่ 2.8 ซึ่งแสดงแผนผังของการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านโมเลกุลของน้ำโมเลกุลต่างๆ โดยการเปลี่ยนตำแหน่งของโปรตอนจะทำให้เกิดการฟอร์มตัวเป็นไอออนที่แตกต่างกัน คือในกรณีที่ไฮโดรเนียมไอออนยึดเกาะกับโมเลกุลของน้ำโมเลกุลข้างเคียง 3 โมเลกุลจะเกิดการฟอร์มตัวเป็น H_9O_4^+ (Eigen-ion) แต่เมื่อเกิดการเปลี่ยนตำแหน่งของไฮโดรเนียมไอออนไปจากเดิม และเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลน้ำข้างเคียง 2 โมเลกุลจะเกิดการฟอร์มตัวเป็น H_5O_2^+ (Zundel-ion) ซึ่งการเกิดการเปลี่ยนไปมาระหว่าง H_9O_4^+ (Eigen-ion) และ H_5O_2^+ (Zundel-ion) นั้นเกิดจากการแตกของพันธะไฮโดรเจนและการฟอร์มตัวของพันธะไฮโดรเจนของโมเลกุลของน้ำที่อยู่ข้างเคียงไฮโดรเนียมไอออน



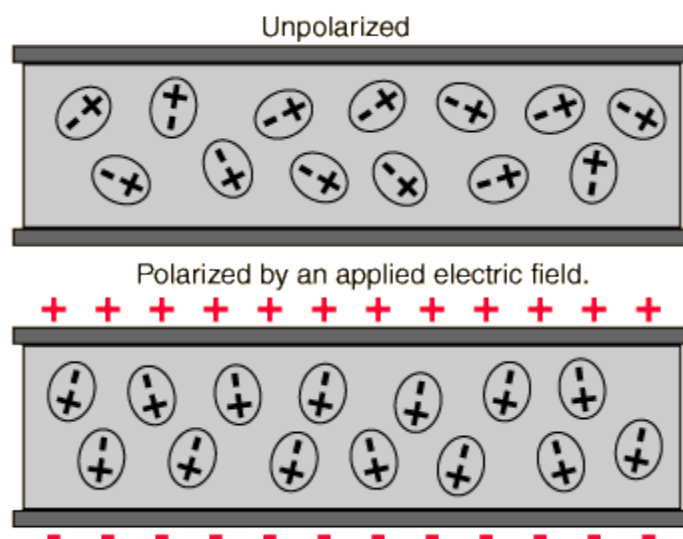
รูปที่ 2.8 แผนผังของการเคลื่อนที่ของโปรตอนในน้ำด้วยกลไกการกระโดด (Jiao, 2011)

2.5 สมบัติทางไฟฟ้าของพอลิเมอร์ (Elias, H-G., 1997)

พอลิเมอร์ส่วนใหญ่จะมีสมบัติต้านทานการไหลผ่านของกระแสไฟฟ้าซึ่งเรียกว่าความเป็นฉนวน (หรือไดอิเล็กทริก) โดยมีค่าความเหนี่ยวนำไฟฟ้า (electrical conductivity, σ) น้อยกว่า 10^{-9} S cm⁻¹ แต่หากมีการผสมระหว่างพอลิเมอร์กับสารเคมีบางชนิด จะทำให้พอลิเมอร์มีสมบัติทางไฟฟ้าเปลี่ยนจากความเป็นฉนวนไปเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductors) ซึ่งมีค่าความเหนี่ยวนำไฟฟ้ามากกว่า 10^{-9} S cm⁻¹ แต่ต่ำกว่า 10^{-2} S cm⁻¹ และบางชนิดอาจจะกลายเป็นตัวนำไฟฟ้า (conductors) ซึ่งมีค่าการเหนี่ยวนำมากกว่าหรือเท่ากับ 10^2 S cm⁻¹ โดยทั่วไปแล้วสมบัติทางไฟฟ้าของพอลิเมอร์สามารถแบ่งย่อยออกได้หลายอย่างได้แก่

2.5.1 สมบัติไดอิเล็กทริกหรือสภาพพินยอมสัมพัทธ์

ในกรณีของพอลิเมอร์ไม่มีประจุที่อิเล็กตรอนจะอยู่รวมกันตรงจุดศูนย์กลางของอะตอมหรือนิวเคลียสซึ่งในพันธะโควาเลนต์ส่วนใหญ่คู่อิเล็กตรอนที่สัมพันธ์กันจะค่อนข้างอยู่ใกล้กับนิวเคลียสมากกว่า ซึ่งนิวเคลียสหนึ่งจะกลายเป็นลบมากกว่าหรือบวกมากกว่านั้นอยู่ที่ไดโพลถาวรที่ถูกสร้างขึ้น แต่เมื่อมีการใช้สนามไฟฟ้าส่งผลให้ไดโพลเกิดการหมุนตามทิศทางของสนามไฟฟ้านั้น ซึ่งจะทำให้กลุ่มประจุบวกถูกผลักไปในทิศทางของสนามไฟฟ้าส่วนกลุ่มประจุลบจะถูกผลักไปในทิศทางตรงกันข้าม ทำให้โมเลกุลของสารเกิดไดโพลโมเมนต์ขึ้นดังรูป 2.9



รูปที่ 2.9 โพลารไรซ์ของไดอิเล็กทริก

สภาพยอมของวัสดุ (permittivity, ϵ) ที่จะใช้วัดความสามารถในการเกิดโพลาไรซ์ของวัสดุในสนามไฟฟ้านั้นมีความสัมพันธ์กับค่าความจุในการเก็บประจุของพอลิเมอร์ซึ่งค่าความจุในการเก็บประจุคือความสามารถในการเก็บประจุของวัสดุเมื่อให้ความต่างศักย์แก่วัสดุนั้น

ความสามารถในการเก็บประจุของตัวเก็บประจุ คือปริมาณประจุไฟฟ้าที่ทำให้ตัวนำมีค่าศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นหรือลดลง 1 หน่วย ตัวนำใดมีความจุไฟฟ้ามาก แสดงว่า จะต้องใช้ประจุไฟฟ้าจำนวนมากในการทำให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น แต่ตัวนำใดมีความจุไฟฟ้าน้อย ศักย์ไฟฟ้าก็จะเพิ่มขึ้นจากเดิมมาก ถ้าให้ความต่างศักย์กับตัวเก็บประจุ C แล้ว ประจุ Q จะเป็นสัดส่วนโดยตรงต่อความต่างศักย์ V ที่ใช้ และเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเก็บประจุ C ซึ่งเป็นสัดส่วนคงที่ นั่นคือ

$$Q = CV \quad 2.4$$

เมื่อ Q คือ จำนวนประจุไฟฟ้าที่ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้า มีหน่วยเป็นคูลอมบ์ (C)
 V คือ ศักย์ไฟฟ้าของตัวนำ มีหน่วยเป็นโวลต์ (V)
 C คือ ความจุไฟฟ้าของตัวนำ มีหน่วยเป็น คูลอมบ์/โวลต์ (C/V) หรือ ฟารัด (F)

ค่าความเก็บประจุของตัวเก็บประจุขึ้นอยู่กับสภาพยอม (permittivity, ϵ) ของวัสดุไดอิเล็กทริก พื้นที่ของตัวเก็บประจุ (A) และระยะห่างของแผ่นเหนี่ยวนำ (d) ดังนั้นค่าสภาพยอมกับความเก็บประจุจะสัมพันธ์กันตามสมการ

$$C = \epsilon(A/d) \quad 2.5$$

แต่หากไดอิเล็กทริกที่ใช้เป็นสุญญากาศความเก็บประจุจะเท่ากับ

$$C_0 = \epsilon_0(A/d) \quad 2.6$$

เมื่อ ϵ_0 คือสภาพยอมของสุญญากาศ (มีค่าเท่ากับ 8.85×10^{-12} F/m)

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (k) จะเป็นอัตราส่วนของสภาพยอมของวัสดุ (ϵ) ต่อสภาพยอมของสุญญากาศ (ϵ_0) คือ

$$k = \epsilon/\epsilon_0 \quad 2.7$$

เมื่อ ϵ_0 คือสภาพยอมของสุญญากาศ (มีค่าเท่ากับ 8.85×10^{-12} F/m)

ดังนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสูญญากาศมีค่าเท่ากับ 1 วัสดุทุกชนิดที่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้มากกว่าสูญญากาศค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะมากกว่า 1 เสมอ แต่ทั้งนี้ทั้งนั้น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุบางชนิดจะขึ้นอยู่กับความถี่ เช่นพอลิเมอร์เนื่องจากสามารถเกิดการโพลาริเซชันโดยความถี่ได้

วัสดุใดที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำ จะมีสภาพยอมทางไฟฟ้าต่ำด้วยหรือมีความสามารถในการเกิดโพลาริเซชันต่ำและเก็บประจุได้น้อย โดยวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำนั้นจะมีสมบัติความเป็นฉนวนที่ดี ส่วนวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงจะมีสภาพยอมมากและจะเก็บประจุไว้ได้สูง ซึ่งเหมาะสมในการทำเป็นตัวเก็บประจุ หรือมักถูกใช้ในหน่วยความจำซึ่งเก็บข้อมูลดิจิทัลในรูปแบบของประจุ

สำหรับค่าพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วเช่น พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) และ พอลิเอทิลีน (PE) นั้นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากระยะห่างของอะตอมระหว่างโมเลกุลมากขึ้น

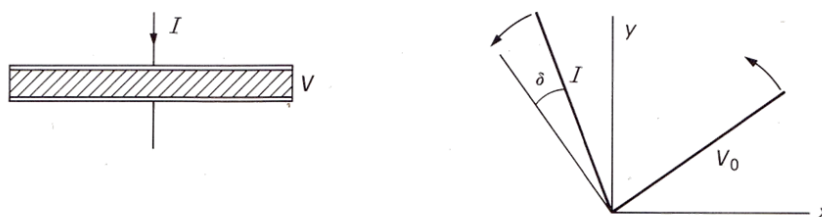
แต่สำหรับพอลิเมอร์มีขั้วนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เพราะไดโพลจะเกิดการเคลื่อนที่ได้มากขึ้น โดยเฉพาะที่ใกล้กับอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว หรือ T_g ทั้งนี้หากมีการเติมสารที่มีขั้วลงไปในพอลิเมอร์จะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงขึ้นด้วย เช่นในกรณีของไนลอนที่เปียกชื้นซึ่งมีน้ำอยู่ในพอลิเมอร์ หรือกรณีของการเติมขี้ผึ้งดำในยางไอโซพรีนที่เชื่อมขวางแล้ว หรือในกรณีการเติมผงโลหะในเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Elias, H-G., 1997)

2.5.2 แฟกเตอร์การสูญเสีย (Dissipation Factor)

ไดโพลของไดอิเล็กตริกนั้นพยายามที่จะหมุนตัวเองในสนามไฟฟ้ากระแสสลับ แต่เมื่อการเปลี่ยนแปลงทิศทางของสนามไฟฟ้าเร็วขึ้น (ที่ความถี่สูงๆนั้น) การหมุนของไดโพลเพื่อให้ทันต่อการเปลี่ยนแปลงทิศทางของสนามไฟฟ้าย่อมยากขึ้น และพลังงานบางส่วนจะถูกเปลี่ยนไปเป็นความร้อน (สูญเสียพลังงาน) และสูญเสียไปเท่าๆกับพลังงานสะสม สัดส่วนสัมพันธ์ของพลังงานสูญเสียกับพลังงานสะสมนั้นหาได้จากมุมวิถีภาคไดอิเล็กตริก (dielectric phase angle) $\phi = 90^\circ - \delta$ ระหว่างกระแสและศักย์ไฟฟ้า เมื่อ $\delta = \text{loss angle}$ พลังงานสูญเสีย (P_1) จะเป็น 0 เมื่อมุมวิถีภาคไดอิเล็กตริกเท่ากับ 90° ส่วนค่าพลังงานสะสม (P_a) จะเป็น 0 ถ้ากระแสและศักย์ไฟฟ้าอยู่ในวิถีภาคหมายถึงพลังงานไฟฟ้าทั้งหมดถูกเปลี่ยนเป็นความร้อนดังรูปที่ 2.10

อัตราส่วนของพลังงานสูญเสียต่อพลังงานสะสมคือแฟกเตอร์การสูญเสีย (dissipation factor หรือ loss tangent) แสดงดังสมการ

$$\frac{P_1}{P_a} = \frac{UI \cos (90^\circ - \delta)}{UI \sin (90^\circ - \delta)} = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \tan \delta \quad 2.8$$



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสลัดกับศักย์ไฟฟ้าในวัสดุไดอิเล็กทริก (Mills, 1993)

2.6 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.6.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผสมระหว่างไคโตซานกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ

Minfeng *et al.*, (2008) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติของปริมาณอิสระและความเข้ากันได้ของเมมเบรนผสมไคโตซาน/พอลิเมอร์มีขั้ว พบว่า CS/Polyvinyl pyrrolidene (PVP) และ CS/Poly (ethylene glycol) (PEG) จะเข้ากันได้ดีในสถานะสารละลายมากกว่าแบบของแข็ง เนื่องจากอันตรกิริยาไฮโดรเจนระหว่างหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ ส่วนการผสมในระบบของแข็งพบว่า CS/PVP เข้ากันได้ดีกว่าระบบ CS/PEG ซึ่งความแตกต่างของความเข้ากันได้ นั้นถูกแสดงโดยวิธี PALS (positron annihilation life time spectroscopy)

Yin *et al.*, (2006) ได้เตรียมแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์โดยการผสม Chitosan กับอีเทอร์ เซลลูโลส 2 ชนิดคือ Hydroxypropylmethylcellulose และ methylcellulose พบว่าเกิดพันธะไฮโดรเจนอย่างหลวมๆระหว่างหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันไม่สมบูรณ์เมื่อแห้ง ก่อนหน้านี้มีการศึกษาการผสมของ Hydroxypropylmethylcellulose กับ poly(vinyl methyl ether) ซึ่งมีการแสดงถึงพันธะไฮโดรเจนระหว่างมาโครโมเลกุลที่ไม่สามารถทำให้เกิดการเข้ากันได้ที่สมบูรณ์ ทั้งนี้ถ้าพันธะไฮโดรเจนระหว่างพอลิเมอร์ผสมมีน้อย การเข้ากันได้อย่างสมบูรณ์ก็จะไม่

เกิดขึ้น อย่างไรก็ตามความเข้ากันได้ระหว่าง Chitosan กับ cellulose ethers ยังดีกว่าความเข้ากันได้ของ Hydroxypropylmethylcellulose กับ poly(sodium acrylate)

Tuspon *et al.*, (2006) ได้ทำการเตรียมและศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของ Polyaniline (PANI)/chitosan ในสภาวะสารละลายแล้วทำการเทปาดเป็นแผ่นฟิล์มบาง พบว่าจะได้แผ่นที่แข็งแรงเมื่อผสม PANI ที่สัดส่วนต่ำกว่า 50% และเมื่อโอบแผ่นฟิล์มด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2-6 โมลาร์เป็นเวลา 15-24 ชั่วโมง จะทำให้การเหนียวนำไฟฟ้าลดลง และสมบัติเชิงกลก็ลดลงด้วย เนื่องจากกรดไฮโดรคลอริกจะตัดสายโซ่โมเลกุลของไคโตซาน

2.6.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับพอลิเมอร์ผสมระหว่างไคโตซานกับยาง

จุฬารัตน์ และคณะ (2010) ได้เตรียมเมมเบรนผสมของไคโตซานกับยางธรรมชาติ ทั้งนี้เนื่องจากความแตกต่างระหว่างความเป็นขั้วของพอลิเมอร์ทั้งสองจึงทำให้การผสมไม่สามารถเข้ากันได้เพราะไคโตซานมีความเป็นขั้วสูงในขณะที่ยางธรรมชาติมีความเป็นขั้วต่ำ ดังนั้นผู้วิจัยได้ทำการปรับปรุงความเป็นขั้วของไคโตซานให้ลดลง โดยการกราฟที่ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต บนสายโซ่ไคโตซานทำให้ผสมกับยางธรรมชาติได้ดีขึ้น แล้วจึงทำการเชื่อมขวางไคโตซานด้วยกลูตารัลดีไฮด์ ซึ่งวัสดุชนิดใหม่ที่ได้จะแสดงสมบัติเด่นของวัสดุทั้งสองคือสามารถยืดหยุ่นได้ดี แข็งแรง มีการเกิดความร้อนต่ำ และกันเชื้อราได้

Jones and Rao (2009) ได้ศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมยางธรรมชาติกับไคโตซานที่ใช้ Maleic anhydride (MA) เป็นสารช่วยให้เข้ากันได้ พบว่าการใส่ MA ลงไปใน NR/CS เบลนด์จะปรับปรุง tensile strength (TS) ให้เพิ่มขึ้นที่ CS 15% ในการผสม หากเกินกว่า 15% จะทำให้ค่า TS ลดลง ส่วนค่า elongation at break (EB) เมื่อใช้ MA พบว่าจะลดลงแต่ความแข็งแรงจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก การศึกษา Interfacial reactivity (adhesion) ของ NR/CS เช่น การศึกษาปัจจัยของการใช้ compatibiliser โดยการประมาณค่าน้ำหนักที่สูญหาย พบว่า interfacial adhesion ที่เพิ่มขึ้นระหว่าง NR/CS ส่งผลต่อการปรับปรุง gel fraction (%) ในการเบลนด์ให้เพิ่มขึ้น ซึ่งให้เห็นว่า MA สามารถใช้เป็น compatibiliser ใน NR/CS ได้

Johns and Rao (2009) ได้ศึกษาพฤติกรรมเชิงความร้อน สัณฐานวิทยา และ XRD ของการผสมระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซาน ที่ใช้ระบบไดนามิกส์วัลคาไนเซชันโดยใช้ Dicumyl peroxide (DCP) เป็นสารในการเชื่อมขวาง จากการวิเคราะห์ด้วย TGA พบว่า Peroxide-cured NR/CS blends ทั้งหมดจะแสดงสมบัติเชิงความร้อนที่ดีมาก การวัลคาไนซ์ของเฟสของยางในส่วนผสมจะทำให้พลังงานก่อกัมมันต์เพิ่มขึ้น ซึ่งพลังงานก่อกัมมันต์ของการเสื่อมสลายจะถูกวิเคราะห์โดยใช้สมการ Horowitz-Metzger จากค่าพลังงานก่อกัมมันต์พบว่า

ชุดของการผสมที่สัดส่วน $NR_{85}CS_{15}$ ที่วัลคาไนซ์โดยใช้ DCP 3 pphr จะมีความเสถียรเชิงความร้อนที่ดีกว่า การยึดติดที่ดีกว่าระหว่างเฟสทั้งสอง เมื่อวัลคาไนซ์ด้วย DCP จะทำให้ความเสถียรเชิงความร้อนดีขึ้น การวิเคราะห์ DSC แสดงให้เห็นค่า Tg ของ CS เมื่อวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์จะเพิ่มขึ้นเป็น 242 องศาเซลเซียส ส่วนการศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมที่ถูกรวัลคาไนซ์โดยใช้ SEM พบว่ามีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอมากขึ้น เมื่อมีการวัลคาไนซ์ของเฟสยางในพอลิเมอร์ผสมและการศึกษาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) แสดงให้เห็นว่าการวัลคาไนซ์ทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดผลึกเพิ่มขึ้นด้วย

Rao and Johns (2009) ได้ศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของ CS/น้ำยางธรรมชาติ (NRL) พฤติกรรมสลายตัวของ CS ที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเติม NRL จากการศึกษาด้วยเทคนิค TG และ DSC พบว่าการเบลนด์จะช่วยปรับปรุงให้สมบัติเชิงความร้อนของ CS ดีขึ้น การสูญหายของมวลของพอลิเมอร์เบลนด์จะต่ำ ถ้ามีแต่ CS อย่างเดียว และพบว่าสัดส่วน $CS_{15}NRL_{85}$ จะให้ความเสถียรเชิงความร้อนที่ดีกว่าสัดส่วนอื่นๆ การศึกษาด้วยเทคนิค DSC พบว่า Tg ของพอลิเมอร์เบลนด์จะมี 2 ค่า และ CS/NRL จะไม่เข้ากันในเชิง thermodynamics

Ismail *et al.*, (2011) ได้ศึกษาผลของปริมาณไคโตซานที่ใช้เป็นสารตัวเติม ต่อคุณลักษณะการวัลคาไนซ์ สมบัติเชิงกล และสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติ (STR 5L) ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ (ENR-25) และยางสไตรีนบิวตะไดอิน (SBR) โดยทำการผสมยางคอมปาวนด์ด้วยเครื่องผสมสองลูกกลิ้ง พบว่าเมื่อผสมไคโตซานปริมาณมากขึ้นจะทำให้ค่า scorch time (t_{s2}), cure time (t_{90}), tensile strength และ elongation at break (Eb) ลดลง แต่ในทางตรงกันข้ามค่า torque (MH) สูงสุดและค่ามอดูลัส (M100 และ M300) จะเพิ่มขึ้นในทางทั้งสามชนิด โดยที่ปริมาณไคโตซานเท่ากับค่าการวัลคาไนซ์ (t_{s2} และ t_{90}) ของ SBR จะมากกว่าของ STR 5L และ ENR-25 ส่วนสมบัติด้านการดึงของ SBR ที่มีปริมาณไคโตซานเท่ากับ พบว่าจะต่ำที่สุดในทางสามชนิด ผลการทดลองพบอีกว่า เมื่อปริมาณไคโตซานเพิ่มมากขึ้น อันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมจะลดลง และจากการศึกษาสัณฐานวิทยาของผิวตัวอย่างที่เกิดการดึงขาด พบว่าอันตรกิริยาของไคโตซานกับยาง SBR จะน้อยกว่าของ STR 5L และ ENR-25

2.6.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับไคโตซานและไคโตซานผสมกับพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ เพื่อใช้เป็นเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอลโดยตรง

Osifo and Masala. (2010) ได้ปรับปรุงสภาพ (modified) ของไคโตซานโดยใช้กรดซัลฟิวริก แล้วนำไปศึกษาคุณลักษณะเฉพาะ พบว่าไคโตซานที่ถูกปรับสภาพด้วยกรดซัลฟิวริก

จะมีสมบัติเชิงความร้อนต่ำกว่าเนฟิออน โดยไคโตซานจะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ขณะที่เนฟิออนจะสลายตัวที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส แต่ผลการทดสอบการบวมตัวในน้ำ พบว่าไคโตซานมีความสามารถในการบวมตัวในน้ำได้มากกว่าเนฟิออนถึง 3 เท่า ทั้งนี้เพราะเนฟิออนมีความไม่ชอบน้ำจึงบวมตัวในน้ำได้น้อยกว่า และการผ่านได้ของเมทานอลในไคโตซานจะน้อยกว่าเนฟิออนเช่นกัน แต่จากการศึกษาพบว่าเนฟิออนนั้น ยังคงมีประสิทธิภาพในแง่ของความหนาแน่นของกำลัง (power density) ที่มากกว่าของเมมเบรนไคโตซาน

Cui *et al.*, (2007) ได้ทำการศึกษาเมมเบรนเหนียวนำโปรตอนจากไคโตซานและกรดฟอสโฟทังสติก เพื่อใช้เป็นเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอลโดยตรง พบว่าการดฟอสโฟทังสติกนั้น สามารถเกิดอันตรกิริยาเชิงซ้อนกับเมมเบรนได้ด้วยพันธะไฮโดรเจน ทำให้เมมเบรนมีความเสถียรเชิงความร้อนที่ดีถึง 210 องศาเซลเซียส และพบว่าเมมเบรนนี้มีสมบัติการบวมตัวในน้ำที่ดีและการผ่านได้ของเมทานอลต่ำ ส่วนการนำโปรตอนพบว่าจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่สูงขึ้น ซึ่งเหมาะแก่การนำไปใช้เป็นเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอลโดยตรง

Jiang *et al.*, (2008) ได้ทำการศึกษาเมมเบรนนำโปรตอนผสมระหว่างไคโตซานกับ P(AA-AMPS) ที่ลดการผ่านได้ของเมทานอลสำหรับการใช้งานเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอลโดยตรง พบว่าการนำไคโตซานที่เป็นพอลิเมอร์อิลคโตรไลต์ประจุบวกมาผสมเข้ากับ P(AA-AMPS) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์อิลคโตรไลต์ประจุลบ ไคโตซานมีสมบัติเด่นในเรื่องการกักกันเมทานอลที่ดีและ P(AA-AMPS) เป็นสารประกอบที่เหนียวนำโปรตอนนั้น พอลิเมอร์ทั้งสองจะเกิดการเชื่อมขวางแบบแทรกสอดทำให้การผ่านได้ของเมทานอลลดลง ขณะที่การนำโปรตอนจะเพิ่มขึ้นเมื่อมี P(AA-AMPS) มากขึ้น แต่เมื่อเทียบเนฟิออน 117 แล้วพบว่า พอลิเมอร์ผสมดังกล่าวยังมีค่าการนำโปรตอนที่ต่ำกว่าประมาณ 15 เท่า แต่มีการเลือกผ่านเมทานอลที่สูงกว่าเนฟิออน 117 ถึง 8 เท่า

Smitha *et al.*, (2006) ได้ศึกษาเมมเบรนผสมระหว่างไคโตซานกับพอลิไวนิลไพโรลิโดนที่เชื่อมขวางด้วยกลูตาร์ลดีไฮด์ และกรดซัลฟิวริก เพื่อใช้เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอลโดยตรงพบว่าการเชื่อมขวางทำให้การผ่านได้ของเมทานอลในเมมเบรนลดลง และเพิ่มการเหนียวนำโปรตอนเพิ่มขึ้น แต่ทั้งนี้เมื่อเทียบกับเนฟิออน 117 พบว่าเมมเบรนที่เตรียมได้ยังมีประสิทธิภาพต่ำกว่ามากจึงต้องทำการพัฒนาต่อไป

บทที่ 3

วิธีการวิจัย

3.1 สารเคมี

1. น้ำยางข้น ชนิดแอมโมเนียสูงซึ่งมีปริมาณเนื้อยางแห้ง 60% ผลิตโดยบริษัท ฉลองอุตสาหกรรมน้ำยางข้น จำกัด
2. ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุล 500,000 กรัมต่อโมล มีระดับดีอะซิทิลเลชัน 85 % ผลิตโดยบริษัท seafresh industry public company limited
3. กรดฟอร์มิก (CHOOH) เข้มข้นร้อยละ 94 ใช้ในขั้นตอนการสังเคราะห์ยาง ENR ผลิตโดยบริษัท BASF-YPC Company Limited
4. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เข้มข้นร้อยละ 50 ใช้ในขั้นตอนการสังเคราะห์ยาง ENR ผลิตโดยบริษัท Thai Peroxide Co., LTD.
5. กรดเทอริริก 16A 16 เป็นสารรักษาความเสถียรให้น้ำยางธรรมชาติในการสังเคราะห์ยาง ENR ผลิตโดยบริษัท CCM Chemicals Sdn. Bhd.
6. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เข้มข้นร้อยละ 95-98 เป็นสารที่ใช้แช่เมมเบรนเพื่อให้เกิดกระบวนการ Protonation ซึ่งจะเป็นการเพิ่มโปรตอนให้แก่เมมเบรน ผลิตโดยบริษัท J.T. Baker Neutrasorb.
7. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) บริสุทธิ์ร้อยละ 99 ใช้เป็นสารมาตรฐานในการทดสอบการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรน ผลิตโดยบริษัท Merk KGaA, Germany
8. เมทานอล (CH_3OH) เข้มข้นร้อยละ 94 ใช้ในการทดสอบการดูดซับเมทานอลของเมมเบรนจัดจำหน่ายโดยบริษัท เอสเอ็นพี ไซแอนติฟิค จำกัด
9. กรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้นร้อยละ 94 ใช้ไทเทรตกับสารละลาย NaOH ที่ผ่านการแช่เมมเบรนเพื่อหาค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออน ผลิตโดยบริษัท J.T. Baker Neutrasorb.
10. น้ำปราศจากไอออน ใช้ในการเตรียมแผ่นเมมเบรนเพื่อทดสอบหาค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุ และสมบัติการนำโปรตอน ซึ่งผลิตโดยศูนย์วิจัยความเป็นเลิศทางด้านนาโนเทคโนโลยีเพื่อการพลังงาน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

1. จานแก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 ซม. ใช้ในการเตรียมแผ่นเมมเบรน
2. บีกเกอร์ขนาด 4000 มล.
3. ชุดกวนผสมรุ่น RW20 ผลิตโดยบริษัท IKA Labortechnik



รูปที่ 3.1 ชุดกวนผสมน้ำยางกับสารเคมี

4. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath) ใช้สำหรับควบคุมอุณหภูมิในการเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ ผลิตโดยบริษัท Merit Tech CO.,LTD.



รูปที่ 3.2 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ

5. ตู้อบความร้อนอินฟราเรด ขนาด 200 ลิตร ใช้สำหรับอบแห้งเมมเบรน



รูปที่ 3.3 ตู้อบอินฟราเรดขนาด 200 ลิตร

6. เครื่องวัดความหนา (Thickness meter) ความละเอียด 0.01 มม. ใช้วัดความหนาของเมมเบรนที่เตรียมได้ก่อนการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า



รูปที่ 3.4 เครื่องวัดความหนา

7. เครื่องอัลตราโซนิก ยี่ห้อ Elma รุ่น E30H ใช้ไลฟองอากาศในน้ำอย่างก่อนเตรียมแผ่นเมมเบรนผลิตโดยบริษัท Elma-Hans Schmidbauer GmbH & Co. KG



รูปที่ 3.5 เครื่องอัลตราโซนิก

8. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น FEI Quanta400 ใช้ทดสอบลักษณะทางด้านสัณฐานวิทยาของเมมเบรน



รูปที่ 3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

9. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) ยี่ห้อ Bruker รุ่น Tensor 27 ทดสอบด้วยเทคนิค ATR โดยทดสอบในช่วงเลขคลื่น $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ใช้ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของเมมเบรน



รูปที่ 3.7 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

10. เครื่อง Precision LCR meter รุ่น Agilent 4285A ใช้วัดสมบัติทางไฟฟ้าของเมมเบรน



รูปที่ 3.8 เครื่อง Precision LCR meter

11. เครื่อง LCR meter รุ่น HEWLETT PACKARD 4263B ใช้วัดสมบัติด้านการนำ
โปรตอนของเมมเบรน



รูปที่ 3.9 เครื่อง LCR meter รุ่น HEWLETT PACKARD 4263B

13. เครื่อง DMTA รุ่น Rheometric Scientific DMTA V, USA ใช้ทดสอบสมบัติเชิงกล
แบบพลวัตของเมมเบรน



รูปที่ 3.10 เครื่อง DMTA

3.3 วิธีการดำเนินการทดลอง

3.3.1 การเตรียมเมมเบรนไคโตซาน

1. เตรียมสารละลายไคโตซานเข้มข้น 2% w/v ในกรดฟอร์มิกเข้มข้น 10% v/v โดยกวนทิ้งไว้ 1 คืนแล้วนำมากรองแยกส่วนที่ไม่ละลายออก

2. เทสารละลายไคโตซานใส่แผ่นกระจกปริมาณ 15 กรัม

3. นำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง

4. แช่ในสารละลาย NaOH เข้มข้น 10% w/v เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

5. ล้างเมมเบรนด้วยน้ำกลั่นจน น้ำที่ล้างมีค่าเป็นกลางแล้ววางให้แห้ง

6. นำไปแช่ในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10 %v/v เป็นเวลา 5, 10, 20, 30, 60 นาทีและ 24

ชม.

7. ล้างเมมเบรนด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH เป็นกลาง

8. นำไปอบให้แห้งอีกครั้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสประมาณ 1 ชั่วโมง

9. เก็บเมมเบรนไว้ในเดซิเคเตอร์จนกว่าจะนำไปใช้ต่อไป

3.3.2 เตรียมน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์และเมมเบรนยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์

1. นำน้ำยางธรรมชาติที่มีปริมาณเนื้อยางแห้งร้อยละ 60 มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาณเนื้อยางแห้งร้อยละ 20 แล้วเติมสารรักษาสภาพลงไป

2. นำน้ำยางที่เตรียมจากข้อ 1 ไปกวนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

3. เติมกรดฟอร์มิกเข้มข้น 10%v/v ลงไปในน้ำยางโดยใช้เวลาในการเติมประมาณ 1 ชั่วโมง

4. เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงในปฏิกิริยาโดยใช้เวลาหยุดประมาณ 3 ชั่วโมง

5. ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาต่อไปอีก 1 ชั่วโมง จากนั้นหยุดปฏิกิริยา แล้วลดอุณหภูมิ น้ำยางที่เตรียมได้จนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วแบ่งเป็น 2 ส่วนโดยส่วนหนึ่งเก็บไว้ในตู้เย็น 1 คืนก่อนนำมาใช้ อีกส่วนหนึ่งนำไปจับตัวด้วยเมทานอลแล้วรีดเป็นแผ่นบางจากนั้นนำไปอบที่ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชม. แล้วเก็บไว้เพื่อนำไปทดสอบสมบัติอื่นๆเปรียบเทียบต่อไป

6. นำน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ที่แช่ในตู้เย็นจากข้อ 5 มาเทใส่แผ่นกระจกแล้วอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชม. จากนั้นนำไปปรับสภาพด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10 %v/v เป็นเวลา 5, 10, 20, 30, 60 นาทีและ 24 ชม.

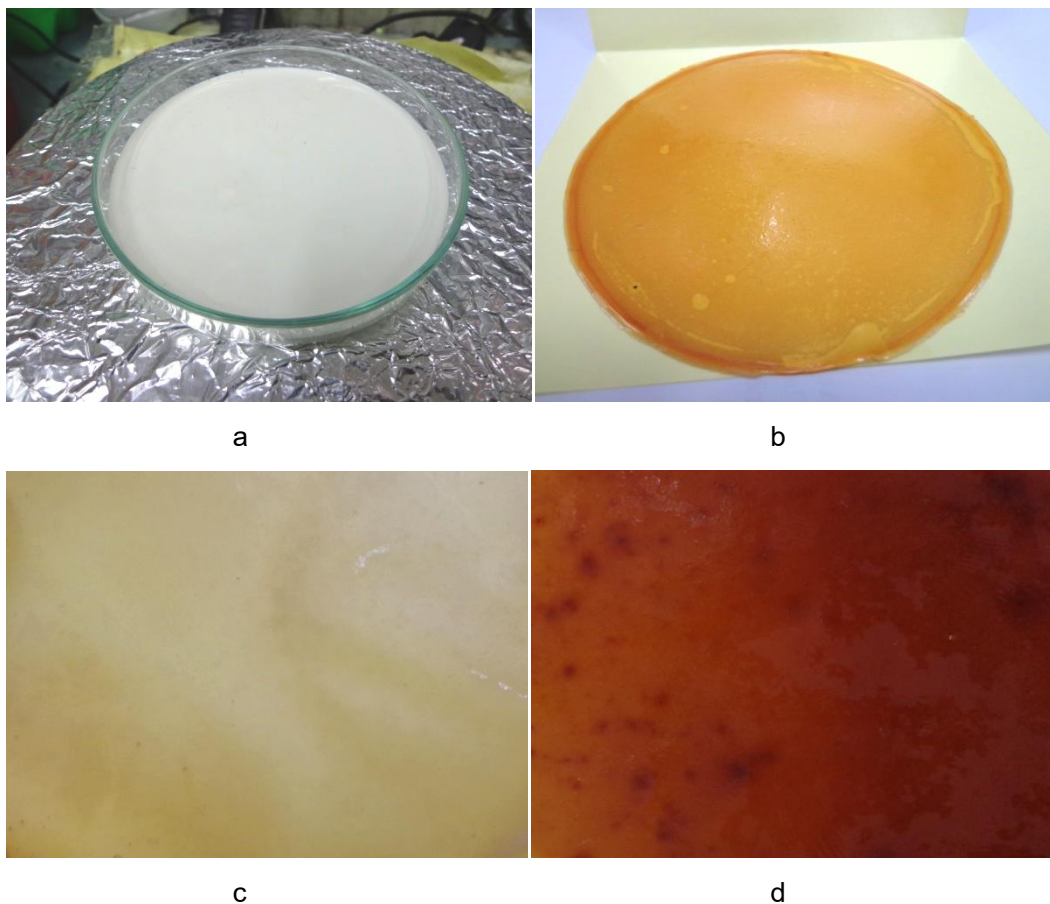
7. ล้างเมมเบรนด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH เป็นกลาง
8. นำไปอบให้แห้งอีกครั้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ประมาณ 1 ชั่วโมง
9. เก็บเมมเบรนไว้ในเดซิเคเตอร์จนกว่าจะนำไปใช้ต่อไป

3.3.3 เตรียมสารผสมระหว่างโคโตซานกับยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์

1. เตรียมสารละลายโคโตซานเข้มข้น 1, 2, 3, 4 % w/v ในกรดฟอร์มิกเข้มข้น 10%v/v โดยกวนทิ้งไว้ 1 คืนแล้วนำมากรองแยกส่วนที่ไม่ละลายออก
2. นำน้ำยางธรรมชาติที่มีปริมาณเนื้อยางแห้งร้อยละ 60 มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาณเนื้อยางแห้งร้อยละ 20 แล้วเติมสารรักษาสภาพลงไป
3. นำน้ำยางที่เตรียมจากข้อ 2 ไปกวนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที
4. เติมสารละลายโคโตซานเข้มข้น 1, 2, 3, 4 % w/v ในกรดฟอร์มิกเข้มข้น 10%v/v ลงไปในน้ำยางแต่ละสูตรโดยใช้เวลาในการเติมประมาณ 1 ชั่วโมง
5. เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงในปฏิกิริยาโดยใช้เวลาหยุดประมาณ 3 ชั่วโมง
6. ปลดปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาต่อไปอีก 1 ชั่วโมง จากนั้นหยุดปฏิกิริยา แล้วลดอุณหภูมิ น้ำยางที่เตรียมได้จนถึงอุณหภูมิห้อง

3.3.4 เตรียมเมมเบรนผสมระหว่างโคโตซานกับยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์

1. นำสารผสมจากข้อ 3.3.3 ออกจากตู้เย็นแล้วกวนจนอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง
2. เทใส่แผ่นกระจก
3. นำไปอบในตู้อบอินฟราเรดที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชม.
4. ลอกเมมเบรนแล้วนำไปปรับสภาพด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10 %v/v เป็นเวลา 5, 10, 20, 30, 60 นาทีและ 24 ชม.
5. ล้างเมมเบรนด้วยน้ำกลั่นจนน้ำที่ล้างมีค่าเป็นกลาง
6. นำไปอบให้แห้งอีกครั้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสประมาณ 1 ชั่วโมง
7. เก็บเมมเบรนไว้ในเดซิเคเตอร์จนกว่าจะนำไปใช้ต่อไป



รูปที่ 3.11 เมมเบรนก่อนการอบแห้ง (a), หลังอบแห้ง (b) ,แช่ในกรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 60 นาที (c) และ 24 ชม. (d)

3.4 การทดสอบคุณลักษณะเมมเบรนผสมระหว่างไคโตซานกับยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์

3.4.1 การทดสอบสมบัติทางเคมี

การทดสอบสมบัติทางเคมีของเมมเบรนในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบชั้นตัวอย่างที่เตรียมเป็นแผ่นบาง ด้วยเครื่อง FTIR ยี่ห้อ Bruker รุ่น Tensor 27 โดยใช้เทคนิค attenuate total reflectance (ATR) ทำการวิเคราะห์ในช่วงเลขคลื่น $4000-400\text{ cm}^{-1}$

3.4.2 การทดสอบสมบัติด้านสัญญาณวิทยา

ในการทดสอบหากเป็นการดูพื้นผิวของชั้นตัวอย่างสามารถตัดชั้นตัวอย่างขนาดประมาณ 1 ซม. x 1 ซม. ส่วนกรณีของการทดสอบภาพตัดขวางของชั้นตัวอย่างต้องนำชั้นตัวอย่างไปแช่ในไนโตรเจนเหลว แล้วหักชั้นตัวอย่างก่อน จากนั้นนำชั้นตัวอย่างที่ต้องการ

ทดสอบติดบนแท่งทองเหลือง จากนั้นทำการฉาบด้วยทองคำโดยใช้เครื่อง sputter coater จำนวน 1 ครั้ง เป็นเวลา 120 วินาทีแล้วนำไปส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) รุ่น FEI Quanta400

3.4.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต

ใช้การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Thermal Analyzer รุ่น Rheometric Scientific DMTA V, USA โดยใช้เทคนิค Dual Cantiliver แบบ Dynamic Temperature Ramp ที่ความถี่ 1.0 Hz ความเครียด 0.1% อุณหภูมิ -90 - 90 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.4.4 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า

การทดสอบทางไฟฟ้าของเมมเบรนในงานวิจัยนี้ได้ทดสอบค่าต่างๆดังนี้คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าลอสแฟกเตอร์ และค่าการเหนี่ยวนำไฟฟ้าของเมมเบรนโดยใช้เครื่อง Precision LCR meter รุ่น Agilent 4285A (รูปที่ 3.4) ที่ช่วงความถี่ 75 kHz ถึง 30 MHz โดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิห้อง ตัวอย่างตัดเป็นรูปวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 ซม. จากการวัดจะได้ค่าการเหนี่ยวนำที่ความถี่ต่างๆ ค่าแฟกเตอร์สูญเสีย ($\tan \delta$) และค่าความจุไฟฟ้า (C_p) โดยค่าความจุไฟฟ้านั้นมีความสัมพันธ์กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกดังสมการที่ 3.1 ก-ง

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \quad 3.1-ก$$

$$\epsilon = \frac{t}{A} C_p \quad 3.1-ข$$

$$\epsilon_r = \frac{t \times C_p}{A \times \epsilon_0} \quad 3.1-ค$$

$$\epsilon_r = \frac{t \times C_p}{\pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times \epsilon_0} \quad 3.1-ง$$

เมื่อ	ϵ	= ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็น F/m
	ϵ_0	= สภาพยอมรับทางไฟฟ้าของสุญญากาศมีค่าเท่ากับ 8.854×10^{-12} F/m
	ϵ_r	= ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุทดสอบ
	C_p	= ค่าความจุสมดุล parallel มีหน่วยเป็น F/m
	t	= ความหนาของวัสดุทดสอบมีหน่วยเป็น m
	A	= พื้นที่หน้าตัดของขั้วไฟฟ้า มีหน่วยเป็น m^2
	d	= เส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้า มีหน่วยเป็น m

3.4.5 สมบัติการดูดซับน้ำ

ตัดเมมเบรนขนาดประมาณ 2 ซม. x 2 ซม. แล้วนำไปชั่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง บันทึกน้ำหนักของชิ้นตัวอย่างไว้ จากนั้นนำชิ้นตัวอย่างไปใส่ขวดทดสอบที่เตรียมไว้ แล้วเติมน้ำกลั่นปริมาณ 25 มล. จากนั้นปิดฝาแล้วตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชม. เพื่อให้เกิดการดูดซับน้ำอย่างเต็มที่ จากนั้นนำชิ้นตัวอย่างที่แช่ในน้ำครบ 24 ชม. แล้วมาชั่งน้ำหนักที่ผิวของชิ้นตัวอย่างด้วยกระดาษทิชชูให้แห้งอย่างรวดเร็ว แล้วชั่งบนเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง บันทึกค่าน้ำหนักชิ้นตัวอย่างไว้ แล้วนำไปคำนวณหาค่าร้อยละของการดูดซับน้ำตามสมการที่ 3.2

$$\% \text{ water uptake} = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \times 100 \quad (3.2)$$

เมื่อ	W_s	= น้ำหนักชิ้นตัวอย่างหลังการแช่น้ำ
	W_d	= น้ำหนักชิ้นตัวอย่างก่อนแช่น้ำ

3.4.6 สมบัติการดูดซับเมทานอล

การวัดการดูดซับเมทานอลของเมมเบรนนั้น ใช้วิธีการวัดแบบเดียวกับการวัดสมบัติการดูดซับน้ำ แต่เปลี่ยนตัวทำละลายจากน้ำกลั่นมาเป็นเมทานอล

3.4.7 การหาค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออน

1. ชั่งเมมเบรนแห้งให้มีน้ำหนักประมาณ 20 มิลลิกรัม
2. แช่ในสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 0.01 นอร์มอล ปริมาตร 15 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนอย่างสมบูรณ์
3. ตูตสารละลาย NaOH ในข้อ 2 มาไทเทรตกับ HCl เข้มข้น 0.005 นอร์มอล โดยจุดยุติจะมีความค่า pH เท่ากับ 7 แล้วคำนวณค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ดังสมการ

$$\text{Ion Exchange capacity} = \frac{\left[N_1 V_1 - \left(\frac{V_1}{V_3} \right) N_2 V_2 \right]}{m} \quad (3.3)$$

- เมื่อ
- N_1 = ความเข้มข้นของ NaOH (นอร์มอล)
 - N_2 = ความเข้มข้นของกรด HCl (นอร์มอล)
 - V_1 = ปริมาตรของ NaOH (มิลลิลิตร)
 - V_2 = ปริมาตรของกรด HCl (มิลลิลิตร)
 - V_3 = ปริมาตรของ NaOH ที่ไทเทรต (มิลลิลิตร)

3.4.8 สมบัติการนำโปรตอน

ตัดชิ้นตัวอย่างขนาด 3 ซม. x 3 ซม. แล้วนำไปแช่ในน้ำปราศจากไอออน เป็นเวลา 24 ชม. จากนั้นชั่งน้ำที่ผิวให้แห้ง แล้ววัดความหนาของชิ้นตัวอย่าง และทำการทดสอบหาค่าความต้านทาน R ที่ความถี่ 10 kHz ด้วยเครื่อง LCR meter รุ่น HEWLETT PACKARD 4263B โดยใช้หัววัดแบบขนานรูปร่างกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 ซม. จากนั้นนำค่า R ที่ได้ไปคำนวณหาค่าการนำโปรตอน (σ , ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร) ตามสมการที่ 3.3

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad 3.3$$

- เมื่อ
- l = ความหนาของชิ้นตัวอย่าง (เซนติเมตร)
 - R = ความต้านทาน (โอห์ม)
 - S = พื้นที่หน้าตัดของชิ้นตัวอย่าง (ตารางเซนติเมตร)

บทที่ 4

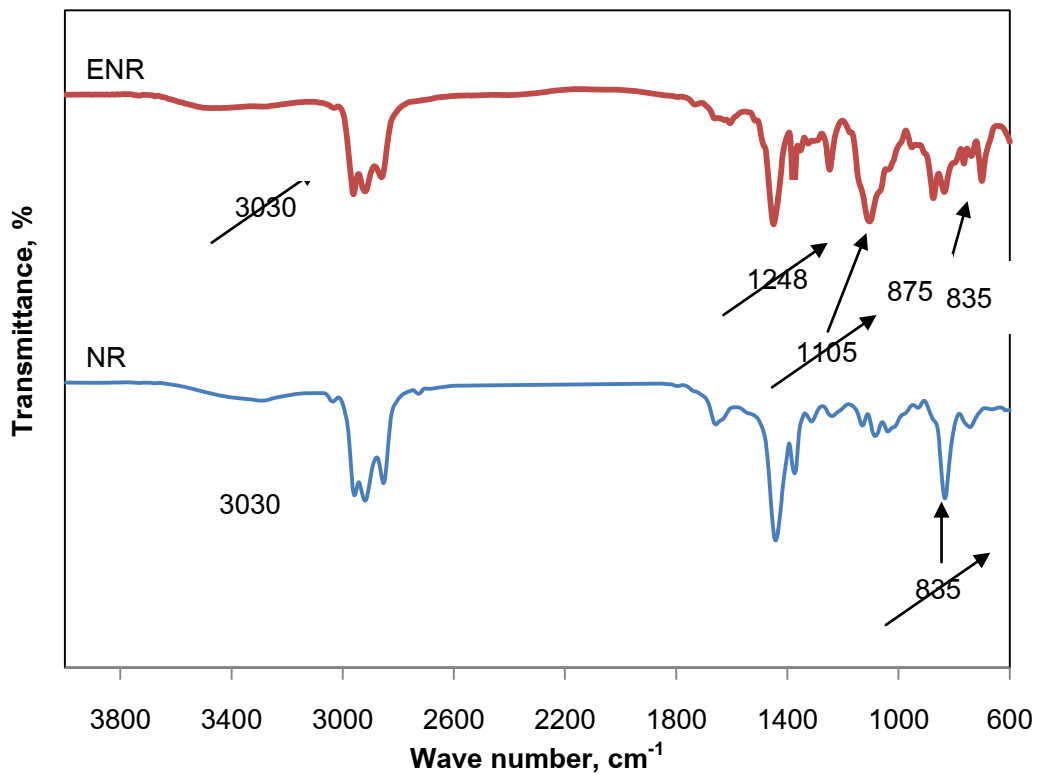
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

การศึกษาระบวนการเตรียมเมมเบรนจากไคโตซาน น้ำยาง ENR และน้ำยาง ENR ที่ปรับปรุงโครงสร้างด้วยไคโตซาน โดยการสังเคราะห์น้ำยาง ENR และน้ำยาง ENR ที่ปรับปรุงโครงสร้างด้วยไคโตซานแล้วขึ้นรูปเป็นเมมเบรนชนิดแผ่นด้วยกระบวนการ casting จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางเคมี สมบัติการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงฟิสิกส์ รวมทั้งศึกษาค่าการนำประจุ และสมบัติทางไฟฟ้าของเมมเบรนที่เตรียมได้

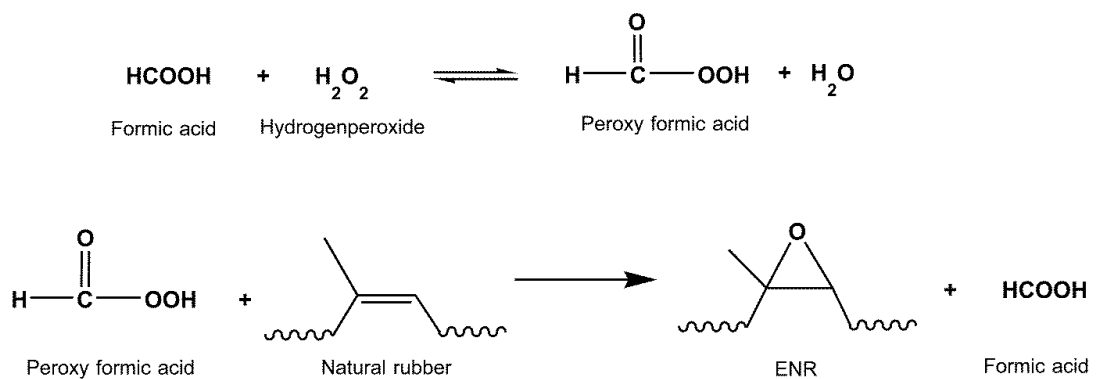
4.1 การศึกษาระบวนการเตรียมน้ำยาง ENR และน้ำยาง ENR ที่ผสมด้วยไคโตซาน โดยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

4.1.1 การศึกษาโครงสร้างของยาง ENR

การนำน้ำยางธรรมชาติมาดัดแปรโครงสร้างทางเคมีด้วยกระบวนการ epoxidation ซึ่งจะทำให้โมเลกุลของยางธรรมชาติตรงตำแหน่งพันธะคู่เกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมโดยจะมีหมู่ออกซิเจนเข้าแทนที่พันธะคู่ โดยสามารถยืนยันได้ด้วยการเปรียบเทียบสเปกตรัมของ ATR-FTIR ของยางธรรมชาติก่อนการดัดแปรและหลังการดัดแปร ซึ่งยืนยันได้ว่าหลังทำการดัดแปรโมเลกุลยางธรรมชาติโดยผ่านกระบวนการ epoxidation ดังรูปที่ 4.1 เกิดพีคที่ตำแหน่ง 875 cm^{-1} , 1105 cm^{-1} และ 1248 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการยึดของออกซิเจนในวงแหวน oxirane (วัชรินทร์และคณะ, 2544) เมื่อสายโซ่โมเลกุลของ *cis*-1,4-polyisoprene เกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นโครงสร้างของ *cis*-epoxy (Nicholas, 1993) และการลดลงของหมู่ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$ ที่ตำแหน่ง 3030 และการลดลงของยึดของหมู่ $=\text{CH}-$ ที่ตำแหน่ง 835 cm^{-1} (Noor *et al.*, 2010) ซึ่งปฏิกิริยาการเกิดหมู่ epoxide นั้นแสดงไว้ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.1 ATR-FTIR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ (NR) ก่อนการดัดแปรโมเลกุลและหลังการดัดแปรโมเลกุลเป็นยาง ENR

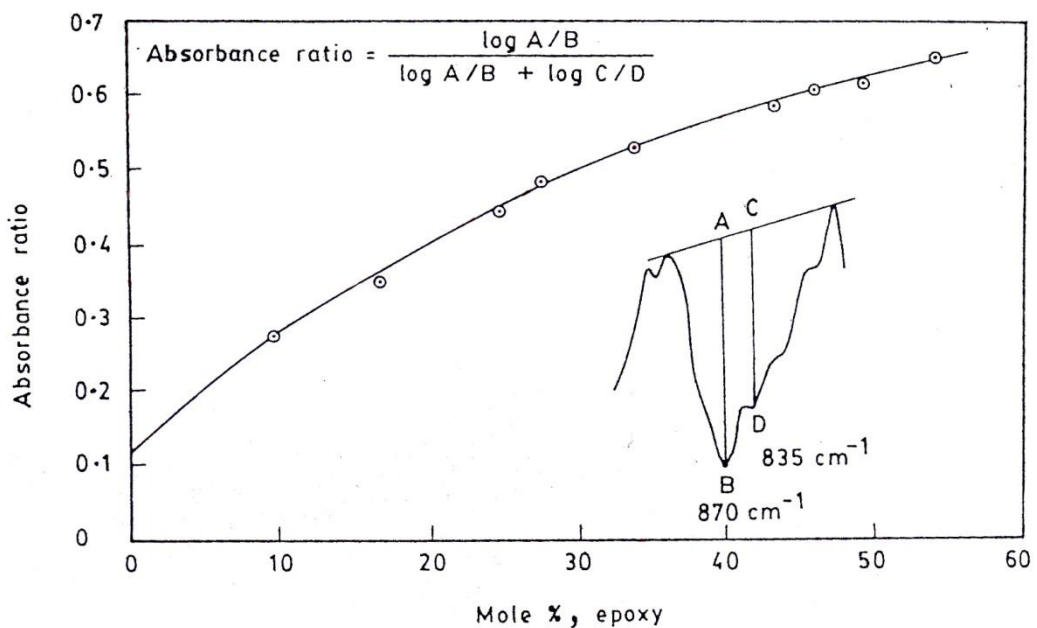


รูปที่ 4.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ยาง ENR จากยางธรรมชาติ (Gan,1986)

ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของพันธะคู่ไปเป็นหมู่ epoxy นั้นมีความสัมพันธ์กันโดยสามารถคำนวณได้จากวิธีของ Davey and Loadman ซึ่งสามารถคำนวณจากอัตราการดูดกลืนแสงอินฟราเรด (Ar) ดังสมการที่ 4.1

$$Ar = \frac{a_{870}}{a_{835} + a_{870}} \quad 4.1$$

โดย a_{870} คือค่าการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 870 cm^{-1} และ a_{835} คือค่าการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 835 cm^{-1} ตามลำดับ จากนั้นนำค่า Ar ที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่ 4.1 ไปหารร้อยละของหมู่ epoxy โดยกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการดูดกลืนแสงอินฟราเรดกับร้อยละของโมลของหมู่ epoxy ดังรูปที่ 4.3 ซึ่งจากการคำนวณค่าตามสมการที่ 4.1 และเปรียบเทียบกับกราฟในรูปที่ 4.3 พบว่ายาง ENR ที่เตรียมได้มีร้อยละของโมล epoxy ประมาณร้อยละ 40

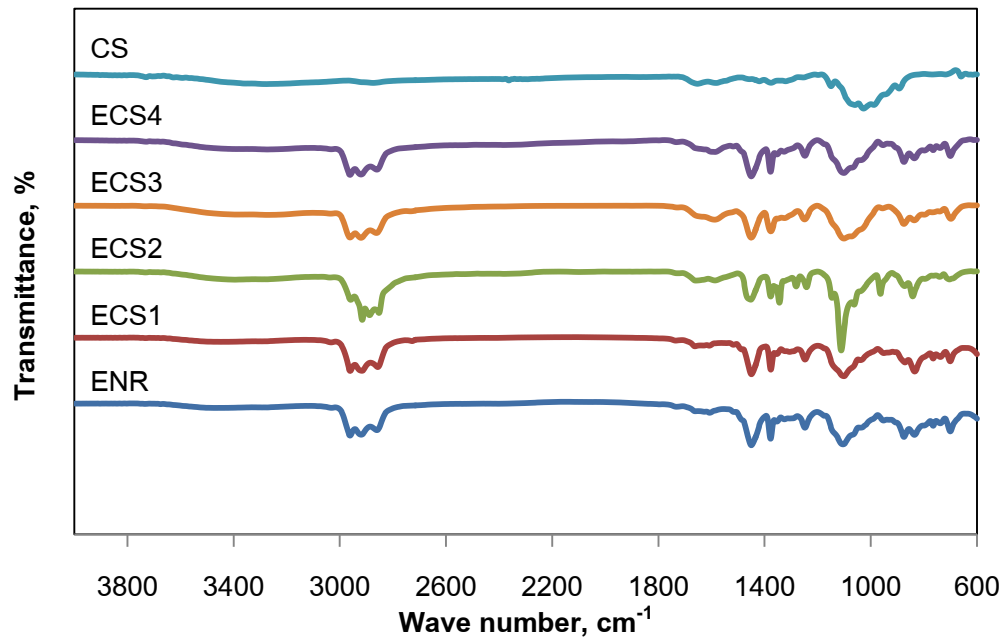


รูปที่ 4.3 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของปริมาณหมู่ epoxy ของยาง ENR ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR (Davey และ Loadman, 1984)

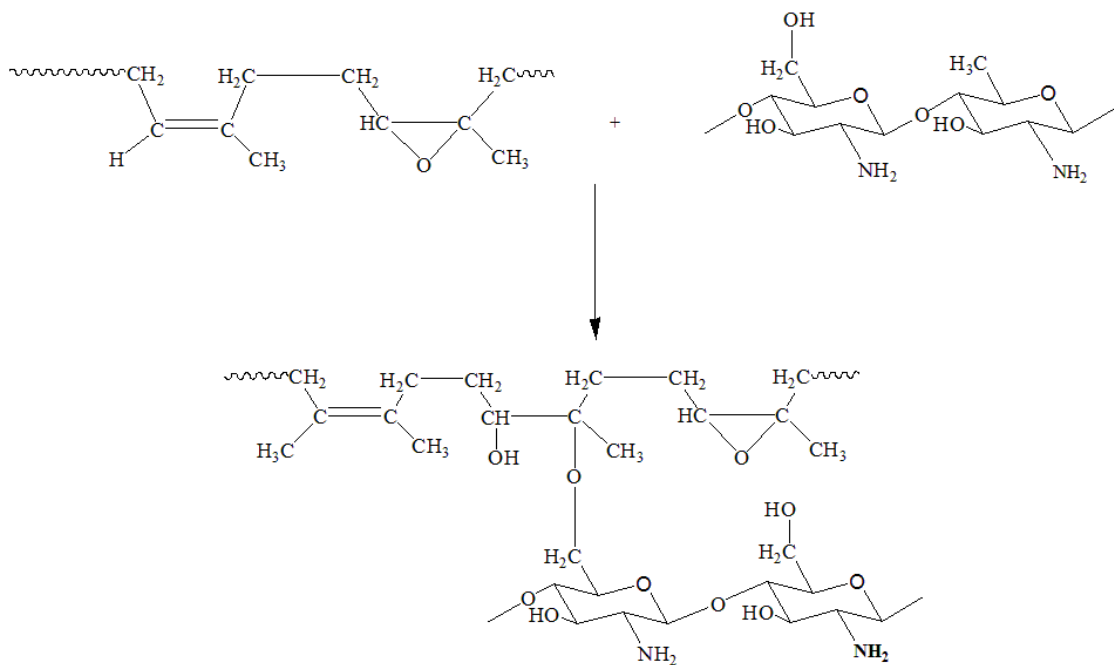
4.1.2 การศึกษาโครงสร้างของยาง ENR ที่ผสมด้วยโคโตซาน

จากรูปที่ 4.4 ซึ่งได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR-FTIR พบว่าสำหรับโคโตซานนั้น แสดงพีคหลักของหมู่อะมิโน และหมู่เอไมด์ ($O=CR-NH$ ที่เป็นลักษณะที่แสดงถึงหน่วยโคติน) ที่ตำแหน่ง 1581 cm^{-1} และ 1652 cm^{-1} ตามลำดับ ส่วนการสั่นยืดของหมู่ OH และ NH_2 เกิดที่ตำแหน่ง 3356 cm^{-1} (O-H stretching) และ 3277 cm^{-1} (N-H stretching) โดยหมู่ O-H นั้น เป็นไปได้ว่าเป็นของ C ตำแหน่งที่ 3 และ 6 ในโมเลกุลของโคโตซาน ขณะที่การเกิดพีคที่ตำแหน่ง 2874 และ 1420 cm^{-1} นั้นแสดงถึงการสั่นของหมู่ CH_2 stretching และ OH/CH ในวงแหวน pyranose ตามลำดับ ส่วนพีคที่ตำแหน่งอื่นๆ ได้แก่ 1150 , 1059 และ 1027 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของ C-O-C ของ glycosidic linkage ในโมเลกุลโคโตซาน

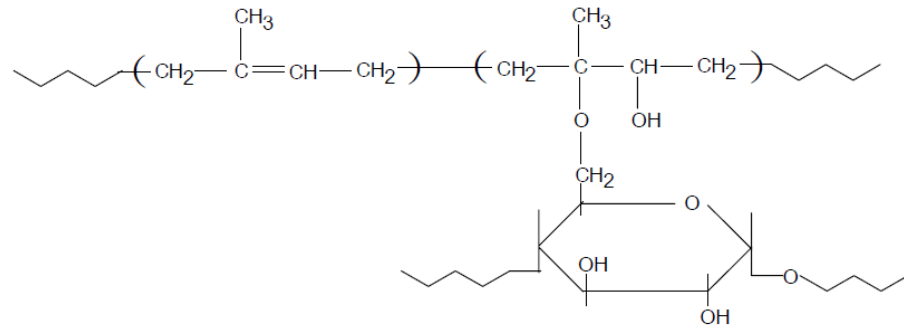
เมื่อพิจารณาโครงสร้างทางเคมีของยาง ENR ที่ผสมโคโตซาน ในสัดส่วนปริมาณของโคโตซานร้อยละ 3 (ECS1), 5 (ECS2), 8 (ECS3) และ 10 (ECS4) พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม กล่าวคือเกิดการเปลี่ยนแปลงในตำแหน่งของหมู่ epoxy ในยาง ENR ตรงตำแหน่ง 875 cm^{-1} ไปเป็น 871 , 872 , 875 , 875 cm^{-1} ในสูตร ECS1, ECS2, ECS3, ECS4 ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาในส่วนของโมเลกุลโคโตซานยังพบว่าการเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งที่สำคัญ เช่นกันตรงตำแหน่ง 3356 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ OH ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็น 3461 , 3400 , 3390 , 3400 ในสูตร ECS1, ECS2, ECS3, ECS4 ตามลำดับ และการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งที่แสดงหมู่ N-H จาก 3277 cm^{-1} ไปเป็น 3275 , 3276 , 3270 , 3273 cm^{-1} ในสูตร ECS1, ECS2, ECS3, ECS4 ตามลำดับ จากข้อมูลดังกล่าวมาข้างต้นจึงยืนยันได้ว่ามีความเป็นไปได้ว่าโคโตซานเกิดปฏิกิริยากับยาง ENR ระหว่างการสังเคราะห์ซึ่งเกิดเชื่อมโยงระหว่างหมู่ epoxy ของยาง ENR กับหมู่ CH_2OH ของโคโตซานดังรูปที่ 4.5 ซึ่งมีความคล้ายคลึงกันกับการเกิดการเชื่อมโยงของยาง ENR กับแป้งมันสำปะหลังดังรูปที่ 4.6 (วัชรินทร์และคณะ, 2544)



รูปที่ 4.4 ATR-FTIR สเปกตรัมของยาง ENR, ยาง ENR ผสมโคโตซานที่ปริมาณ 3% (ECS1), 5%(ECS2), 8%(ECS3), 10%(ECS4) และโคโตซาน (CS)



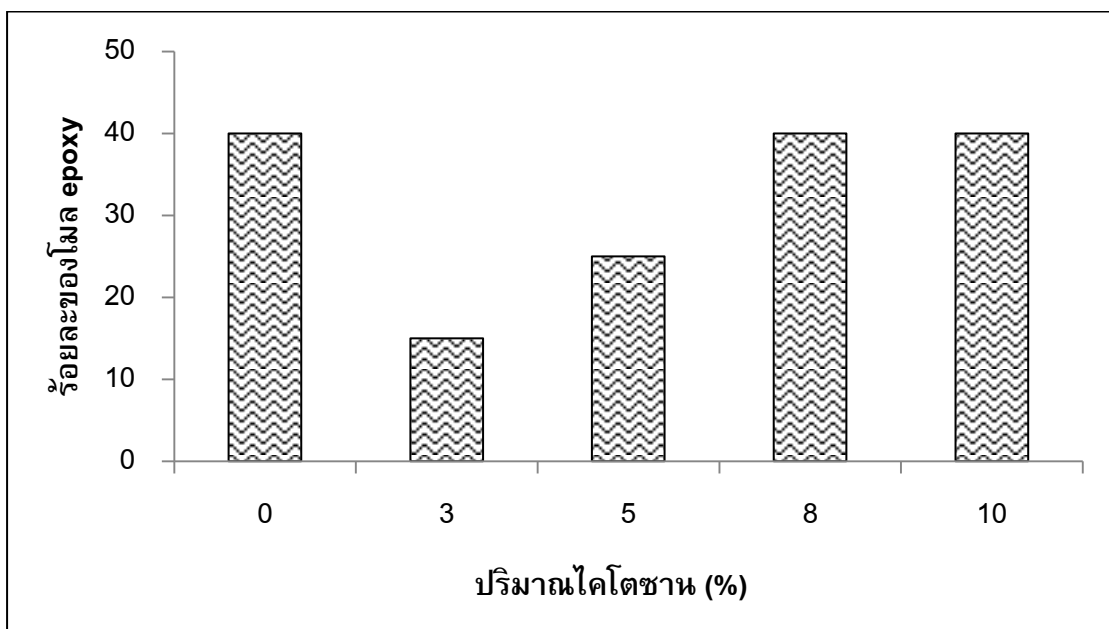
รูปที่ 4.5 ความเป็นไปได้ของการเกิดพันธะเคมีระหว่างยาง ENR กับโคโตซาน



รูปที่ 4.6 ความเป็นไปได้ของการเกิดพันธะเคมีระหว่างยาง ENR กับโมเลกุลของ
แป้งมันสำปะหลัง (วัชรินทร์และคณะ, 2544)

4.1.3 อิทธิพลของโคโตะซานต่อปริมาณร้อยละของโมล epoxy ของยาง ENR

จากรูปที่ 4.7 แสดงให้เห็นปริมาณร้อยละของโมล epoxy พบว่าเมื่อมีการเติมสารละลายโคโตะซานลงไปในปฏิกิริยาระหว่างการสังเคราะห์ยาง ENR นั้นทำให้ปริมาณร้อยละของโมล epoxy ลดลงในช่วงแรกและจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโคโตะซานเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 8-10



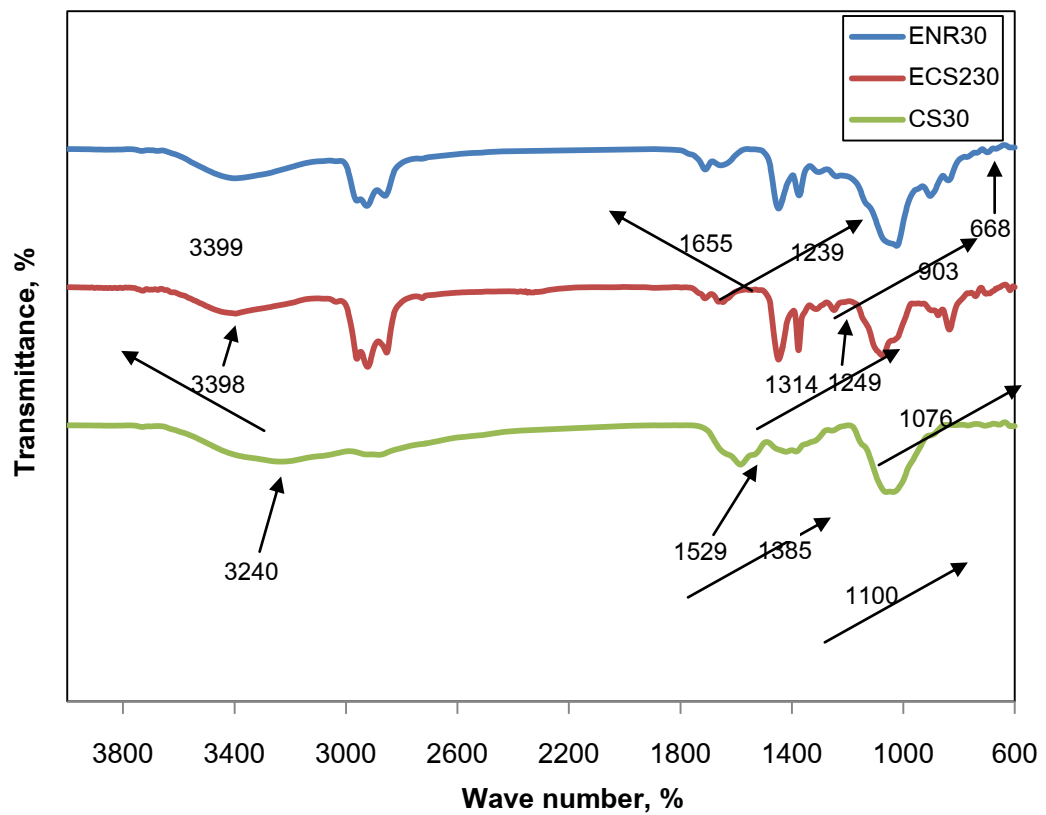
รูปที่ 4.7 ร้อยละของโมล epoxy ในยาง ENR ที่มีโคโตะซานปริมาณต่างๆ

ทั้งนี้อาจจะเกิดจากการที่มีไคโตซานในปริมาณน้อยจะทำให้ความหนืดของสารละลายไคโตซานน้อย เกิดการกระจายตัวและละลายในน้ำอย่างระหว่งการผสมได้ดี ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลของยางธรรมชาติขึ้นโดยการเชื่อมต่อโมเลกุลเป็นพันธะ -C-O-C- ระหว่างโมเลกุลของยาง ENR กับไคโตซาน (ดังรูปที่ 4.5) และเมื่อปริมาณความเข้มข้นของสารละลายไคโตซานมากขึ้น ความหนืดก็มากขึ้นเช่นกันทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของสายโซ่โมเลกุลไคโตซานส่งผลต่อการกระจายตัวและการละลายในระบบที่น้อยลง ทำให้ไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุลยางธรรมชาติไปเป็นยาง ENR คาร์ยอละของโมล epoxy ในยาง ENR จึงมีค่าเท่ากับยาง ENR ปกติที่ไม่เติมไคโตซาน

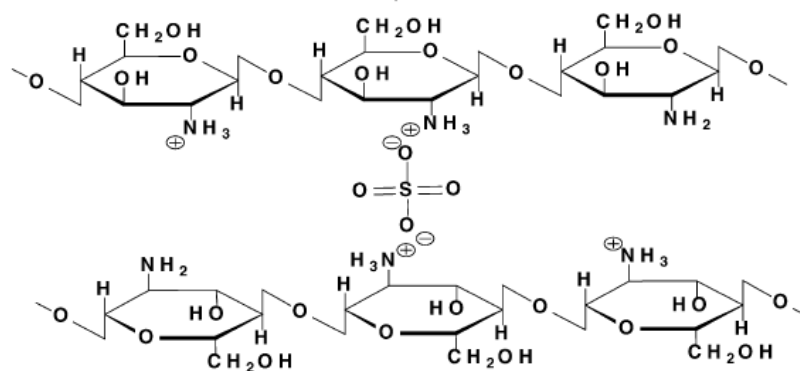
4.1.4 ผลของกรดซัลฟิวริกต่อโครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนที่เตรียมได้

จากรูปที่ 4.8 แสดงสเปกตรัมของยาง ENR ยาง ENR ที่ผสมไคโตซานปริมาณ 5 % (ECS2) และไคโตซาน ซึ่งทั้งหมดถูกนำไปแช่กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10% v/v เป็นเวลา 30 นาที พบว่าสเปกตรัมของไคโตซานที่แช่กรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 30 นาที จะเกิดพีคกว้างใกล้ตำแหน่ง 3240 cm^{-1} ซึ่งเป็นการยืนยันว่าเกิดกระบวนการ protonation ในหมู่ NH_2 ไปเป็น NH_3^+ และปรากฏพีคตรงตำแหน่ง 1100 cm^{-1} ซึ่งยืนยันว่ามี SO_4^{2-} (Cui *et al.*, 2008) และการเกิดพีคที่ตำแหน่ง 1529 cm^{-1} ซึ่งชี้ให้เห็นถึงอันตรกิริยาของหมู่ $-\text{NH}_2$ ของไคโตซานกับ $-\text{SO}-$ ของ SO_4^{2-} ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 1376 cm^{-1} เปลี่ยนตำแหน่งไปเป็น 1385 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นยืดของ C-N นั้นพบว่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับของไคโตซานที่ไม่ได้เชื่อมขวาง ทั้งนี้หมู่ NH_2 เกี่ยวข้องกับกลไกการเกิดการเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริกโดยตรง (Kamari *et al.*, 2009) การเกิดการเชื่อมขวางของไคโตซานแสดงในรูปที่ 4.9

ในส่วนของยาง ENR ที่ผ่านการแช่กรดพบว่าพีคที่ตำแหน่ง 875 cm^{-1} ซึ่งเป็นของวงแหวน oxirane หายไป และพีคที่ตำแหน่ง 1248 cm^{-1} เกิดการเลื่อนตำแหน่งไปเป็น 1239 cm^{-1} และเกิดพีคการดูดกลืนของหมู่ OH ที่ตำแหน่ง 3399 cm^{-1} อีกทั้งพบการเกิดพีคใหม่ที่ 1655 cm^{-1} (วัชรินทร์และคณะ, 2544) ซึ่งยืนยันว่ามีการเปิดวงของวงแหวน oxirane เกิดขึ้น (วัชรินทร์ สายน้ำใสและคณะ, 2544) ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 668 cm^{-1} และ 903 cm^{-1} นั้นเป็นของหมู่ SO_4^{2-} ซึ่งเป็นไปได้ว่าเกิดอันตรกิริยาระหว่างยาง ENR กับกรดซัลฟิวริกขึ้น

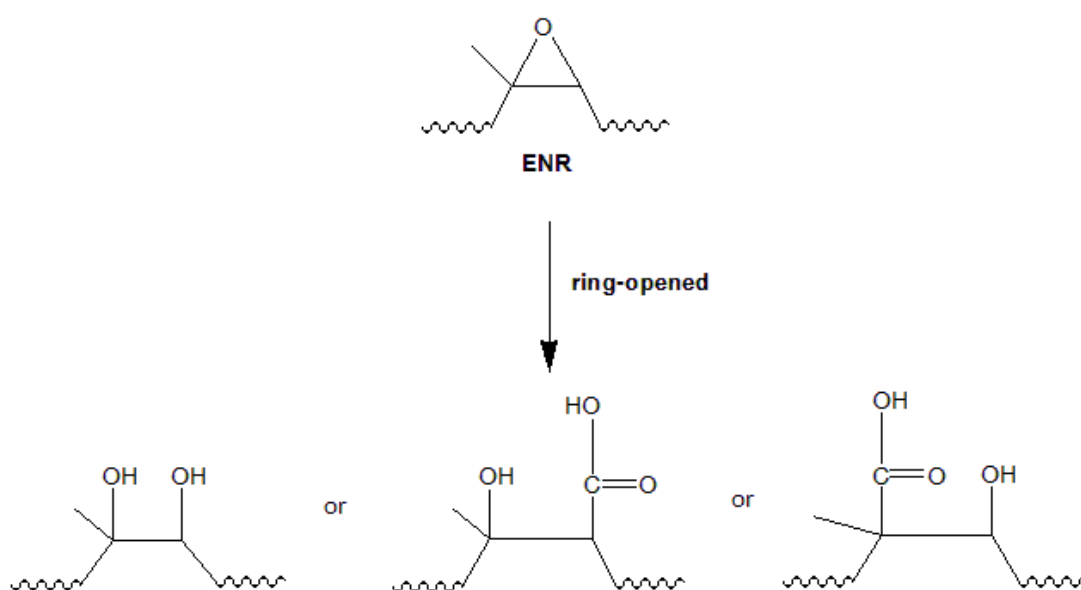


รูปที่ 4.8 ATR-FTIR สเปกตรัมของยาง ENR, ยาง ENR ผสมโคโตซานที่ปริมาณ 5% (ECS2), และโคโตซาน (CS) ที่แช่กรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 30 นาที



รูปที่ 4.9 การเกิดการเชื่อมขวางของโมเลกุลโคโตซานด้วยกรดซัลฟิวริก (Mukoma, 2004)

ในกรณีของยาง ENR ที่ผสมไคโตซานนั้น (ECS2) กรดซัลฟิวริกน่าจะทำให้เกิดการเชื่อมโยงทั้งสองเฟสคือระหว่างหมู่ NH_2 ของไคโตซานและผ่านการเปิดวงแหวน oxirane แล้วเกิดการเชื่อมโยงกับโมเลกุลของกรดซัลฟิวริกเกิดขึ้นซึ่งจากพีคที่ตำแหน่ง 1076 cm^{-1} และ 3398 cm^{-1} น่าจะเกิดจากหมู่ซัลเฟตและการเกิด protonation ของหมู่ NH_2 ไปเป็น NH_3^+ ในโมเลกุลไคโตซานตามลำดับและพีคที่ 1710 cm^{-1} และ 1655 cm^{-1} ซึ่งยืนยันถึงการเปิดวงแหวนของวงแหวน oxirane ในโมเลกุลยาง ENR ซึ่งการเปิดวงของวงแหวน oxirane เกิดได้ดังรูปที่ 4.10 (Gan และ NG, 1986)

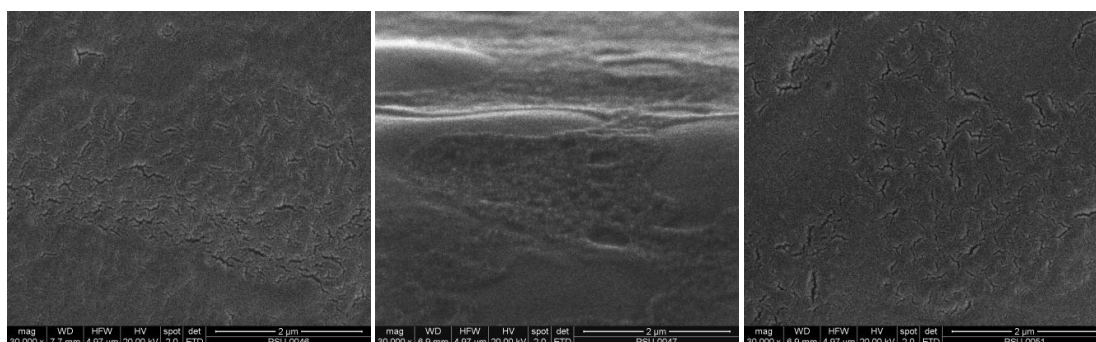


รูปที่ 4.10 ปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน oxirane ในโมเลกุลยาง ENR (Gan, และ NG, 1986)

4.2 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยา

จากรูปที่ 4.11 แสดงให้เห็นถึงลักษณะโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของเมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซาน 5% (ECS2) พบว่ามีรอยแตกบริเวณผิวด้านหน้าและด้านล่างของเมมเบรนซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการระเหยของน้ำในเฟสของยาง ENR และไคโตซานที่มีอัตราการระเหยที่แตกต่างกัน ทั้งนี้ในกระบวนการเตรียมแผ่นเมมเบรนนั้นเมื่อได้แผ่นเมมเบรนที่ผ่านการอบแห้งแล้วจะต้องนำแผ่นเมมเบรนดังกล่าวไปล้างน้ำกลั่นเพื่อกำจัดสารรักษาความเสถียรในขั้นตอนการเตรียมยาง ENR ซึ่งจะเกาะอยู่บริเวณผิวเมมเบรนให้หมดแล้วทำการอบอีกครั้งที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลาประมาณ 30 นาที ก่อนจะนำเมมเบรนไปทดสอบสมบัติต่างๆ ซึ่งในขั้นตอนดังกล่าวและขั้นตอนการเตรียมแผ่นเมมเบรนไคโตซานจะสังเกตได้ว่าการ

ระเหยของน้ำในเมมเบรนไคโตซานจะเกิดได้รวดเร็วกว่าเมมเบรนยาง ENR มาก ซึ่งการระเหยออกไปของน้ำ จะทำให้เกิดการหดตัวของเฟสของไคโตซานและยาง ENR ที่แตกต่างกันด้วยจึงส่งผลให้ผิวของเมมเบรนเกิดรอยแตกซี่ แต่ลักษณะดังกล่าวจะไม่เกิดขึ้นในเนื้อเมมเบรนซึ่งจากรูปที่ 4.10 ข. ซึ่งเป็นภาพตัดขวางของเมมเบรนพบว่าเมมเบรนที่เตรียมนั้นเป็นเมมเบรนชนิดเนื้อแน่นและไม่พบอนุภาคของไคโตซานที่เกาะกลุ่มกัน จึงแสดงให้เห็นว่าไคโตซานกับยาง ENR มีความเข้ากันได้



ก. ผิวหน้า

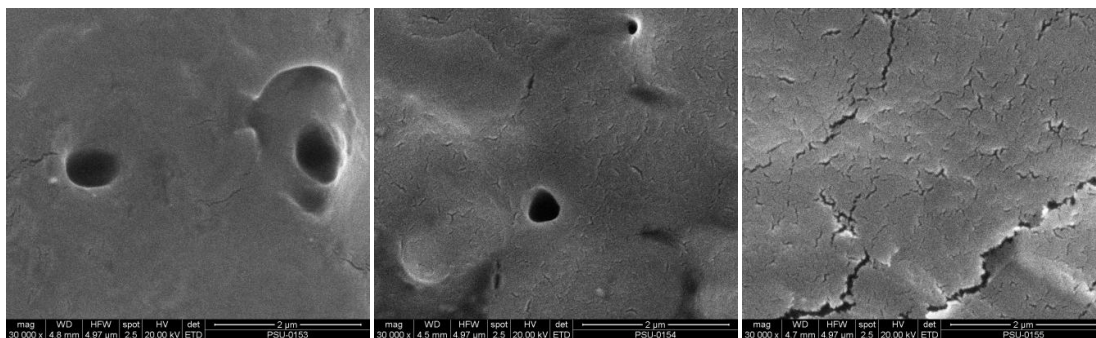
ข. ภาพตัดขวาง

ค. ผิวด้านล่าง

รูปที่ 4.11 ลักษณะของเมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซาน 5% (ECS2)

เมื่อนำเมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซานมาทำการแช่กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10% เป็นเวลา 30 นาที พบว่าผิวและเนื้อของเมมเบรนเกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นดังรูปที่ 4.12 โดยพบว่าผิวหน้าและเนื้อของเมมเบรนมีลักษณะแน่นขึ้นและเรียกว่าเมมเบรนที่ไม่แช่กรด ทั้งนี้อาจเกิดจากการเชื่อมขวางของเมมเบรนด้วยกรดซัลฟิวริกทำให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการเชื่อมโยงมากขึ้น และจากรูป SEM สังเกตเห็นบริเวณผิวหน้าและเนื้อเมมเบรนมีลักษณะเป็นหลุมเกิดขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่เกิดการเชื่อมขวางในเนื้อเมมเบรนทำให้การระเหยของน้ำเกิดขึ้นได้ยากกว่าเมมเบรนที่ไม่เชื่อมขวางเพราะเมมเบรนที่เชื่อมขวางนั้นสายโซ่โมเลกุลจะเกิดการเคลื่อนที่ได้ยาก ดังนั้นหลุมที่เกิดขึ้นอาจเนื่องจากโมเลกุลของน้ำในเมมเบรน ที่ขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนแล้วเกิดแรงดันเนื้อเมมเบรนให้เกิดหลุมดังกล่าว ในระหว่างการอบแห้งเมมเบรนหลังการแช่กรด ซึ่งหลุมดังกล่าวมีลักษณะกลมเป็นหลุมซึ่งไม่ใช่รูพรุนในลักษณะของเมมเบรนชนิดที่เป็นรูพรุนทั่วไป ส่วนในกรณีผิวด้านล่างของเมมเบรนนั้นจะเกิดรอยแตกมากกว่าเมมเบรนที่ไม่แช่กรด ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าไคโตซานมีแนวโน้มที่จะกระจายตัวอยู่ที่ผิวด้านล่างมากกว่าผิวด้านบน และเมื่อแช่กรดจะทำให้เกิดการเชื่อมขวางทั้งเฟสของยางธรรมชาติและเฟสของไคโตซานจึงทำ

ให้เกิดการหดตัวของทั้งสองเฟส และประกอบกับการที่ผิวด้านล่างนั้นจะสัมผัสกับแผ่นกระจกที่ใช้เตรียมแผ่นเมมเบรนซึ่งระหว่างการลอกเมมเบรน ออกจากกระจกนั้นจะเกิดความเค้นระหว่างผิวด้านล่างของเมมเบรนกับกระจกเกิดขึ้นทำให้เกิดรอยแตกที่ผิวขึ้นได้ และเห็นได้ชัดเจนยิ่งขึ้นเมื่อทำการแช่เมมเบรนในกรดซัลฟิวริก



ก. ผิวหน้า

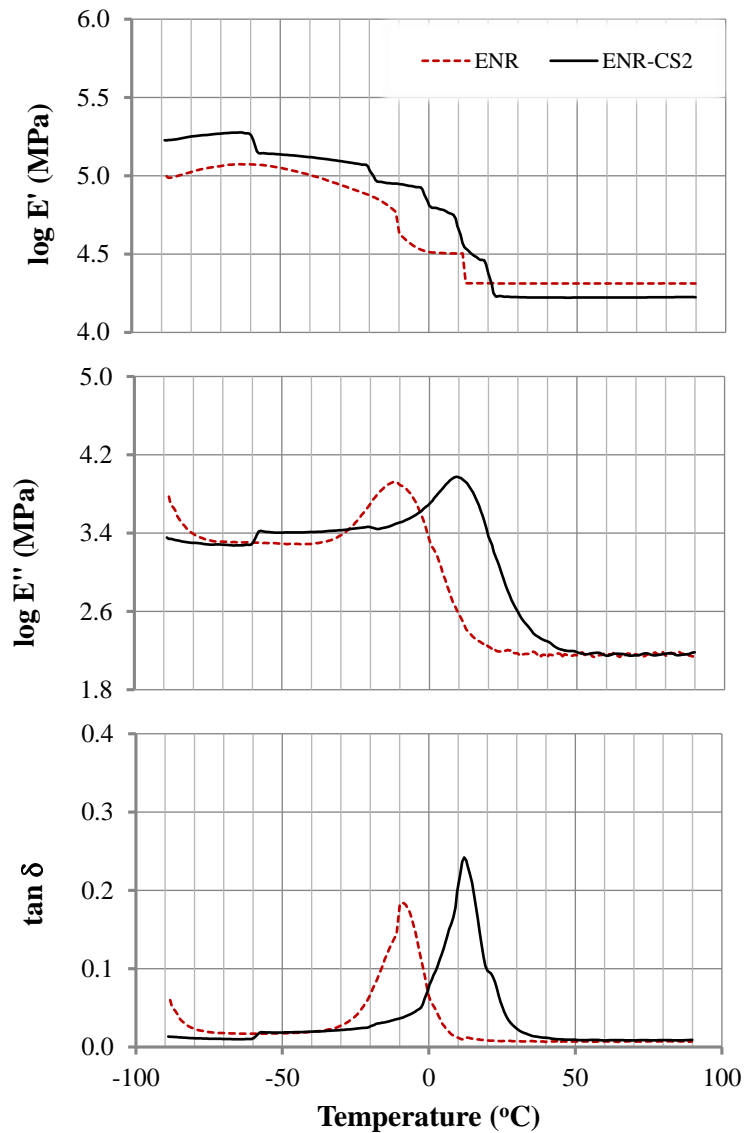
ข. ภาพตัดขวาง

ค. ผิวด้านล่าง

รูปที่ 4.12 ลักษณะของเมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซาน 5% (ECS2) โดยผ่านการแช่กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10% เป็นเวลา 15 นาที

4.3 การศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัตของเมมเบรน

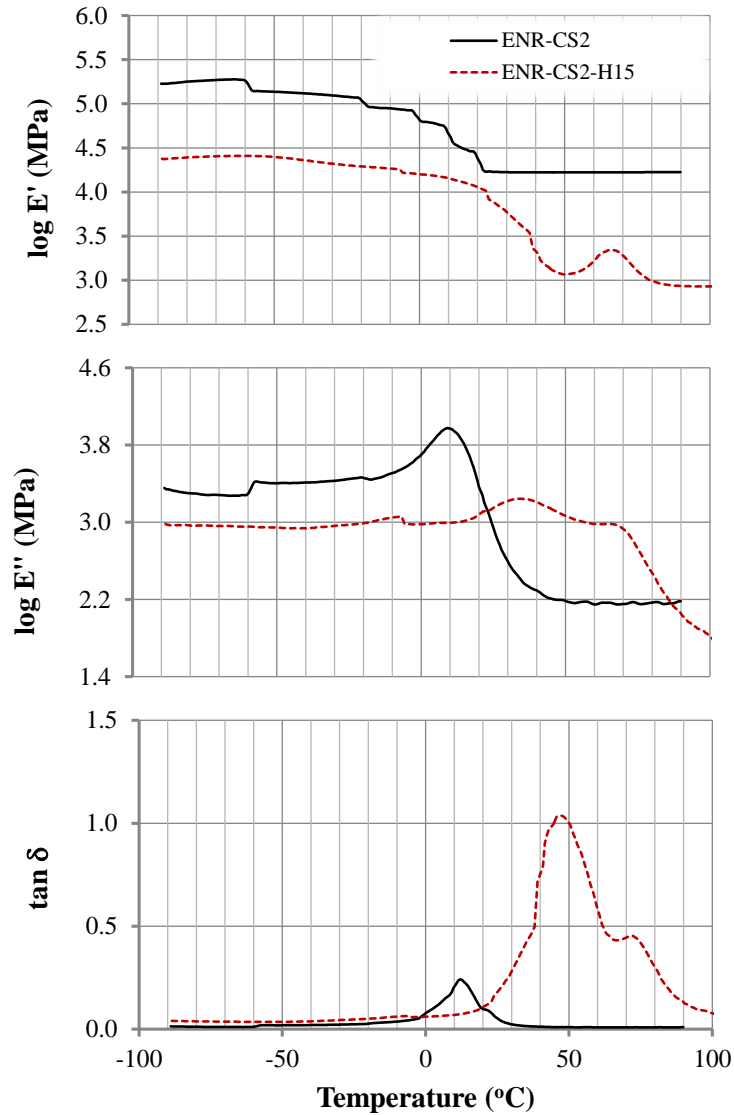
เมื่อทำการศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัตด้วย Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) ของเมมเบรนยาง ENR และ ENR ผสมไคโตซาน (ECS2) ที่ช่วงอุณหภูมิในการทดสอบ -90-100 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1 Hz ความเครียด 0.1% ซึ่งได้ผลดังรูปที่ 4.13 และ 4.14 โดยจากรูปที่ 4.13 ซึ่งเป็นผล DMTA ของยาง ENR และยาง ENR ผสมไคโตซาน 5% (ECS2) พบว่ามอดูลัสสะสมของยาง ENR จะเพิ่มขึ้นเมื่อมีไคโตซานผสมอยู่ และจากค่า $\tan \delta$ ซึ่งเป็นค่าอัตราส่วนของมอดูลัสสูญเสียกับมอดูลัสสะสมจะแสดงค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์พบว่ายาง ENR ที่ผสมไคโตซานจะมีค่า T_g เพิ่มขึ้นจาก -9 องศาเซลเซียสไปเป็น 12 องศาเซลเซียส ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่า T_g นั้นเกิดจากการที่สายโซ่โมเลกุลของยาง ENR กับไคโตซานเกิดอันตรกิริยากันส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการเคลื่อนที่ได้ยากขึ้น จึงส่งผลให้ค่า T_g เพิ่มขึ้นและอีกปัจจัยหนึ่งคือการทำไคโตซานเองมีค่า T_g สูงประมาณ 203 องศาเซลเซียส (Sakurai *et al.*, 2000) จึงขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของยาง ENR ทำให้ค่า T_g ของยาง ENR ที่มีไคโตซานสูงขึ้นแต่ทั้งนี้จากผลทดสอบ DMTA ในการวิจัยนี้ได้วิเคราะห์ที่ช่วงอุณหภูมิ -90-90 องศาเซลเซียสจึงไม่สามารถเห็นค่า T_g ของไคโตซานได้



รูปที่ 4.13 DMTA ของเมมเบรนยาง ENR และยาง ENR ผสมโคโตนปริมาณ 5% (ECS2)

เมื่อนำเมมเบรนยาง ENR ผสมโคโตน 5% (ECS2) ไปแช่กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10% เป็นเวลา 15 นาที พบว่าเมมเบรนจะมีลักษณะแข็งมากขึ้นกว่าเดิมซึ่งแสดงว่าเกิดการเชื่อมโยงขึ้นซึ่งเป็นไปตามผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMTA ที่ชี้ให้เห็นว่าเมมเบรนที่ผ่านการแช่กรดซัลฟิวริกจะมีค่า T_g ที่สูงขึ้นดังรูปที่ 4.14 ทั้งนี้เนื่องจากการเชื่อมโยงภายในเมมเบรนทำให้สายโซ่โมเลกุลเกิดพันธะกับสารที่ช่วยให้เกิดการเชื่อมขวาง ในกรณีนี้ น่าจะเกิดการเชื่อมขวางแบบไอออนิกขึ้นผ่านทางหมู่ซัลเฟตของกรดซัลฟิวริก ดังผลของเทคนิค FTIR ในหัวข้อ 4.1.4 ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวทำให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนที่ได้ยากขึ้น ต้องใช้พลังงานที่มากกว่าในการ

กระตุ้นให้เกิดการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้เชื่อมขวาง ซึ่งจะเห็นว่าค่า T_g ของเมมเบรนที่ผ่านการเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก จะเพิ่มจาก 12 องศาเซลเซียสไปเป็น 47 องศาเซลเซียส

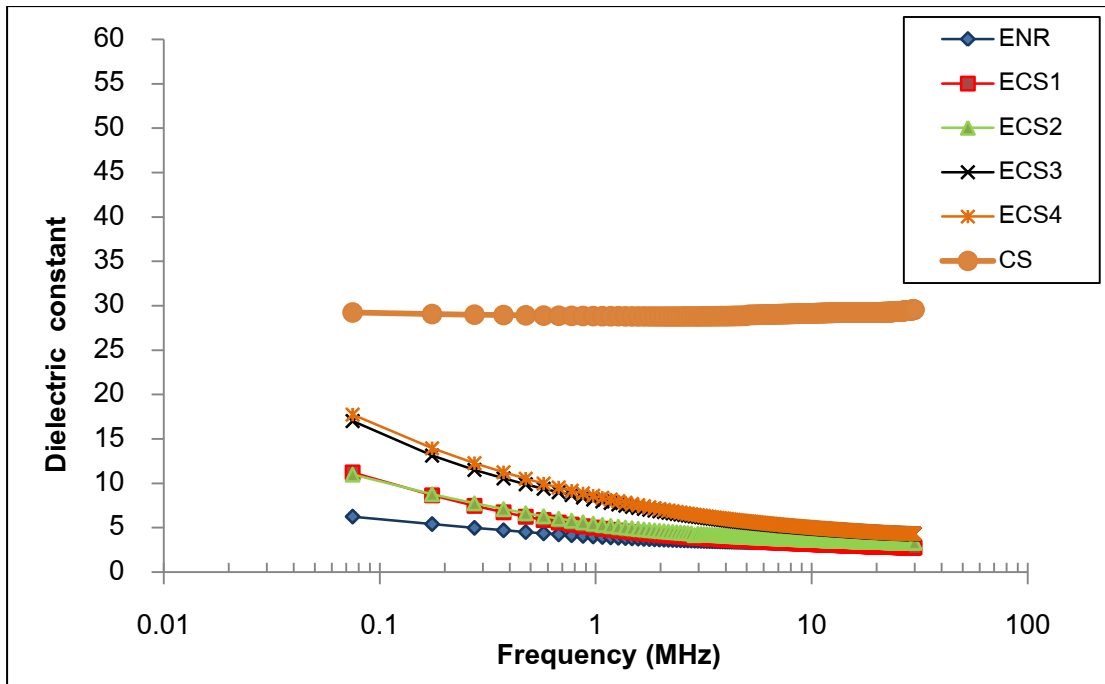


รูปที่ 4.14 DMTA ของเมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซาน 5% (ECS2) โดยผ่านการแช่กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10% เป็นเวลา 30 นาที

4.4 สมบัติทางไฟฟ้าของเมมเบรน

4.4.1 ค่าคงไดอิเล็กทริกและการสูญเสียสภาพไดอิเล็กทริก

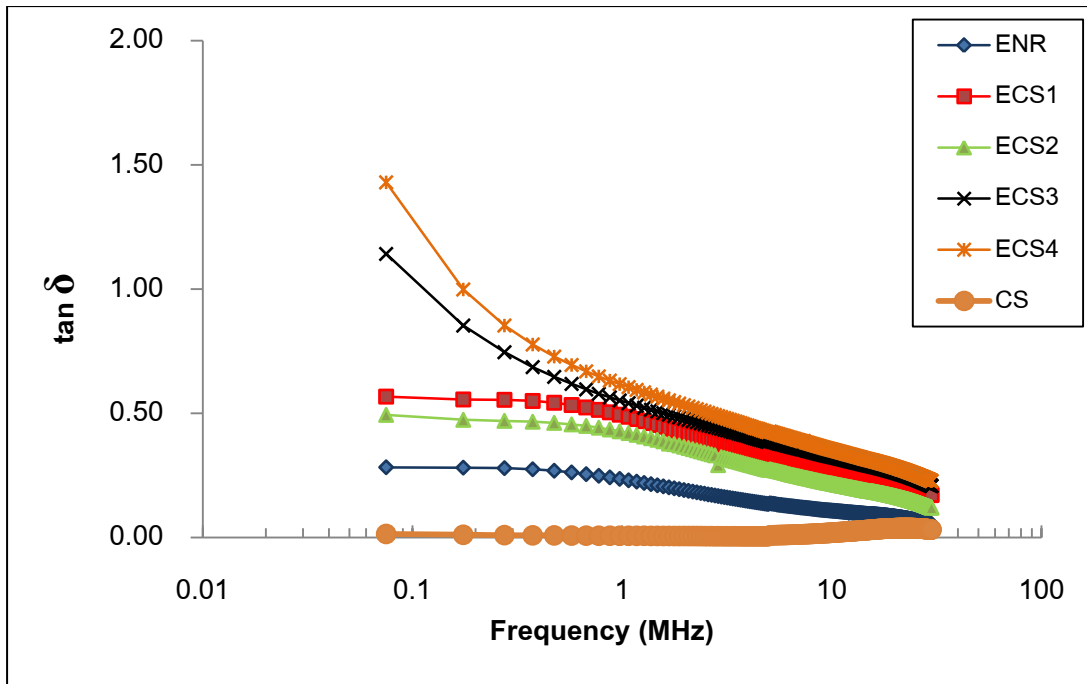
จากรูปที่ 4.15 เป็นผลการทดสอบสมบัติความเป็นไดอิเล็กทริกของเมมเบรนซึ่งจากการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณไคโตซานเพิ่มขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกก็เพิ่มสูงขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเมมเบรนโดยการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นสามารถบอกถึงความสามารถในการนำโปรตอนได้โดยอ้อม โดยหากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงก็มีแนวโน้มที่จะมีการนำโปรตอนที่สูงขึ้นด้วย (นฤมล, 2549) ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้น จะเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของจำนวนประจุพาหะ (Khier และ Arof, 2011) ในกรณีของยาง ENR นั้น จะเห็นได้ว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ เนื่องจากไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่เหนี่ยวนำได้ ส่วนค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงของไคโตซานนั้นมาจากการมีขั้วของไอออน NH_3^+ ในแผ่นฟิล์มไคโตซาน ซึ่งเมื่อมีปริมาณของไคโตซานสูงขึ้น จะทำให้มีหมู่ฟังก์ชันที่เหนี่ยวนำได้ของระบบพอลิเมอร์ผสมเกิดการหมุนตามการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้าได้มากขึ้น ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของระบบที่มีไคโตซานผสมอยู่นั้น เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน โดยทั่วไปแล้วค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากความมีขั้วของโมเลกุล (polarization of molecules) และจะเพิ่มขึ้นตาม polarizability ซึ่งการเกิดโพลาริเซชันในวัสดุนั้นเกิดได้แตกต่างกันคือ 1. เกิดจาก electronic polarization 2. atomic polarization และ 3. orientation polarization ซึ่งเกิดจากการหมุนของขั้วโมเลกุลในสนามไฟฟ้า ในกรณีของไคโตซานซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้วนั้น ที่ความถี่ต่ำๆจะเกิดจาก polarization ทั้ง 3 ปัจจัยที่กล่าวมาข้างต้นรวมกัน จึงทำให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่ความถี่ต่ำ แต่เมื่อความถี่เพิ่มสูงขึ้น การเกิด orientation polarization ซึ่งต้องการเวลาในการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้ามากกว่า electronic และ atomic polarization นั้นจะหายไป ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงเมื่อความถี่สูงขึ้น ทั้งนี้การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้น ยืนยันว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของ polarity หรือความมีขั้วของระบบพอลิเมอร์ผสม (Johns และ Nakason, 2011)



รูปที่ 4.15 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซานปริมาณต่างๆ

จากรูปที่ 4.16 แสดงค่าลอสมแทนเจนต์ของเมมเบรนที่ความถี่ต่างๆ ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าลอสมแทนเจนต์ของไคโตซานมีค่าน้อยที่สุด ซึ่งแสดงว่าเกิดการสูญเสียพลังงานทางไฟฟ้าน้อยที่สุด เนื่องจากโมเลกุลของไคโตซานเป็นโมเลกุลมีขั้ว การหมุนของไดโพลภายใต้สนามไฟฟ้าจึงเกิดได้ดีกว่า เมื่อเทียบกับยาง ENR ซึ่งมีค่าลอสมแทนเจนต์สูงกว่า ทั้งนี้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอสมแทนเจนต์กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเป็นไปตามสมการที่ 2.8

ส่วนในกรณีของยาง ENR ผสมไคโตซานนั้น ค่าลอสมแทนเจนต์จะสูงขึ้นเมื่อปริมาณไคโตซานเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปเช่นเดียวกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้น เนื่องจากเมื่อพอลิเมอร์ผสมอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า การเกิดโพลาริเซชันจะทำให้เกิดการเสียดสีระหว่างโมเลกุลของยาง ENR และไคโตซานขึ้นและการเสียดสีจะเกิดขึ้นมาก เมื่อโมเลกุลของไคโตซานเพิ่มขึ้น ทำให้พลังงานบางส่วนสูญหายไป ส่งผลให้ค่าลอสมแทนเจนต์ของยาง ENR ผสมไคโตซานสูงขึ้น (Johns และ Nakason, 2011) โดยพลังงานดังกล่าวจะเปลี่ยนไปเป็นพลังงานความร้อน ซึ่งความร้อนที่เพิ่มขึ้นนั้นจะเป็นการเร่งการสลายตัวของพอลิเมอร์ได้ (Elias, 1997)

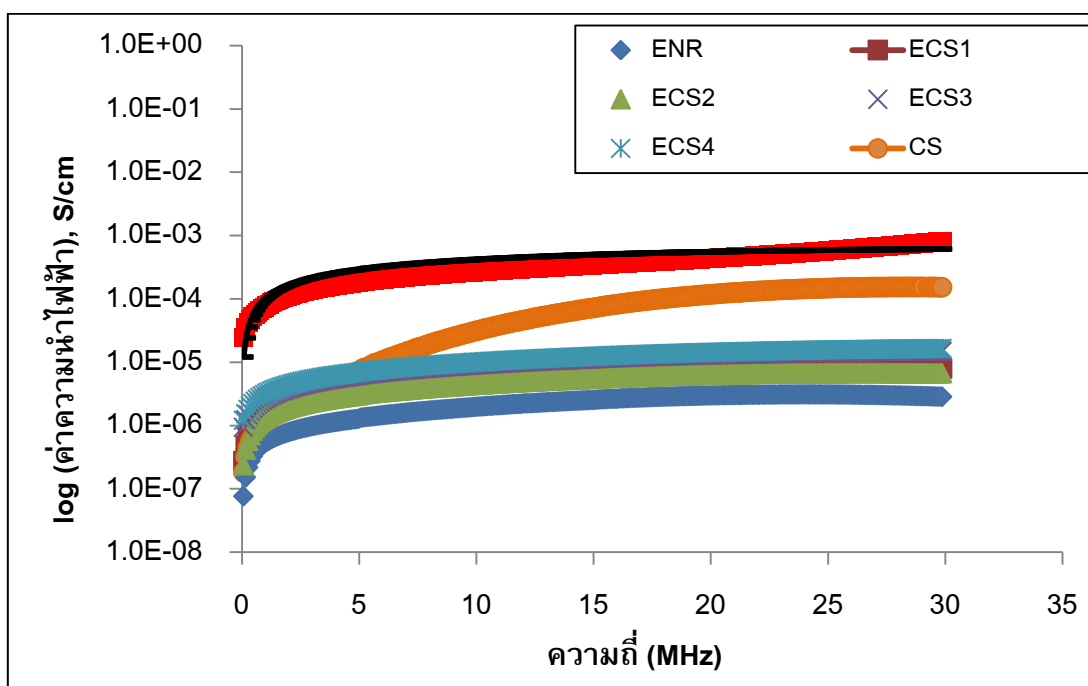


รูปที่ 4.16 ค่าลอสมแทนเจนต์ของเมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซานในปริมาณต่างๆ

4.4.2 สมบัติความนำไฟฟ้าของเมมเบรน

จากรูปที่ 4.17 เป็นการวัดค่าความนำไฟฟ้าของเมมเบรนในสภาวะแห้งเพื่อเปรียบเทียบและศึกษาสมบัติของความนำไฟฟ้าต่อการนำโปรตอนของเมมเบรน ซึ่งจากผลการทดสอบพบว่าความนำไฟฟ้าของเมมเบรนยาง ENR นั้นมีค่าต่ำมาก ทั้งนี้เพราะยางธรรมชาติมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า ค่าความนำไฟฟ้าจึงต่ำ แต่จะเพิ่มขึ้นเมื่อผสมไคโตซานลงไประหว่างการสังเคราะห์ยาง ENR เนื่องจากไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ที่มีประจุทำให้มีค่าความนำไฟฟ้าสูง (Khar, A.S.A. และ Arof, A.K., 2011) ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดค่าความนำไฟฟ้าของเมมเบรน Nafion ซึ่งเป็นเมมเบรนนำโปรตอนในเชิงพาณิชย์และ Nafion ที่ปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก เปรียบเทียบกับเมมเบรนที่เตรียมได้ พบว่าเมมเบรน Nafion นั้นมีค่าการเหนี่ยวนำไฟฟ้าที่สูงมากซึ่งประจุเหล่านี้จะมีบทบาทสำคัญต่อการนำโปรตอนของเมมเบรน เนื่องจากความนำไฟฟ้าเป็นค่าที่แสดงถึงการยินยอมให้ประจุใดๆเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้ โดยหากเมมเบรนหรือวัสดุที่เป็นตัวกลางมีความต้านทานต่อการไหลผ่านของประจุต่ำแสดงว่ามีค่าความนำไฟฟ้าที่สูงหรือยอมให้ประจุไหลผ่านตัวเองได้มาก แต่หากวัสดุมีความต้านทานสูง การไหลผ่านของประจุในเนื้อเมมเบรนก็จะมีค่าต่ำทำให้ค่าความนำไฟฟ้าต่ำด้วย ดังนั้นค่าการเหนี่ยวนำจะบ่งบอกถึงความสามารถในการให้ประจุไหลผ่านในเมมเบรนซึ่งรวมทั้งประจุบวกหรือโปรตอนด้วย การที่

เมมเบรน Nafion มีค่าความนำไฟฟ้าสูงขึ้นเมื่อผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริกนั้นเพราะกระบวนการดังกล่าวจะเป็นการเพิ่มประจุให้กับเมมเบรนโดยประจุที่เกิดขึ้นคือหมู่ซัลเฟตของกรดซัลฟิวริกซึ่งจะทำหน้าที่เป็นส่วนชอบน้ำและทำให้เกิดการไหลผ่านของโปรตอนที่สะดวกขึ้นซึ่งส่งผลให้ค่าการนำโปรตอนสูงขึ้นไปด้วย ทั้งนี้จากค่าความนำไฟฟ้าจากรูปที่ 4.17 แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนที่เตรียมได้มีค่าความนำไฟฟ้าระหว่าง 10^{-8} - 10^{-3} S/cm ซึ่งเป็นคุณสมบัติของ semiconductors (Elias, 1997)



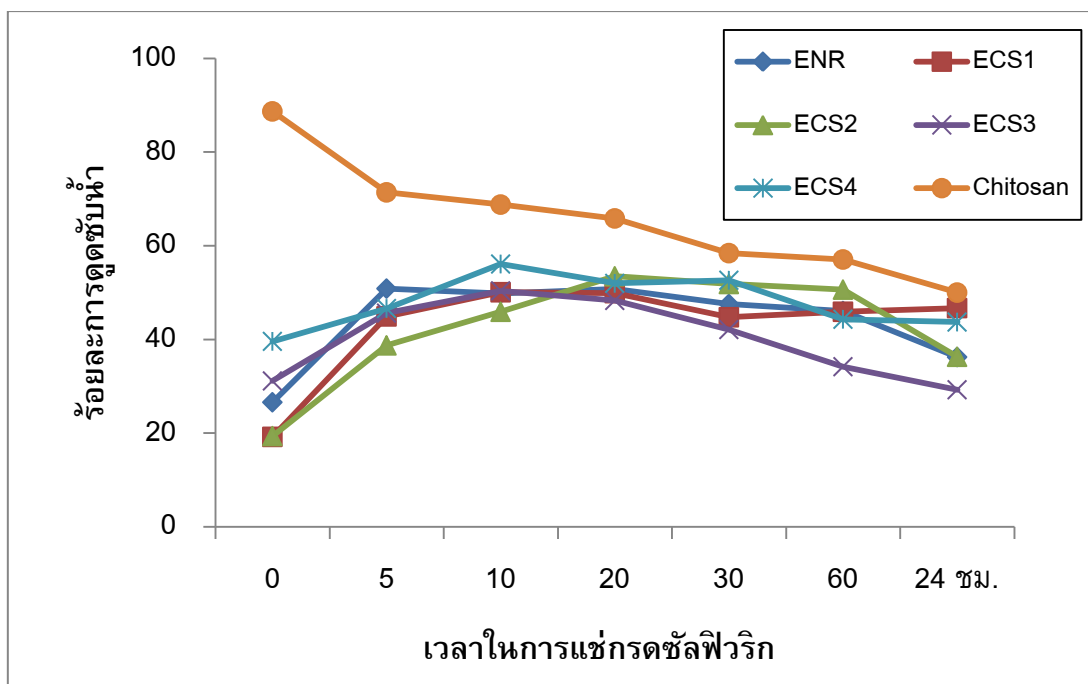
รูปที่ 4.17 ค่าความนำไฟฟ้าของเมมเบรนยาง ENR ผสมโคโตนานปริมาณต่างๆ

4.5 ลักษณะความเป็นเมมเบรน

4.5.1 สมบัติการดูดซับน้ำ

จากรูปที่ 4.18 ซึ่งแสดงค่าร้อยละของการดูดซับน้ำของเมมเบรนยาง ENR และยาง ENR ผสมโคโตนานในปริมาณต่างๆต่อเวลาในการแช่กรดซัลฟิวริก ซึ่งพบว่าในการเติมโคโตนานที่ร้อยละ 3, 5 และ 8 นั้นจะทำให้ค่าการดูดซับน้ำลดลง ทั้งนี้เป็นผลมาจากปริมาณร้อยละของโมล epoxy ดังหัวข้อที่ 4.1.3 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการเติมโคโตนานที่ร้อยละ 3 และ 5 จะทำให้ปริมาณร้อยละของโมล epoxy ต่ำลง จึงทำให้มีค่าพารามิเตอร์การละลายลดลง ทั้งนี้จากการศึกษาของ Gelling, 1991 รายงานว่า ยาง ENR ที่มีร้อยละของโมล epoxy เท่ากับ 26 จะมี

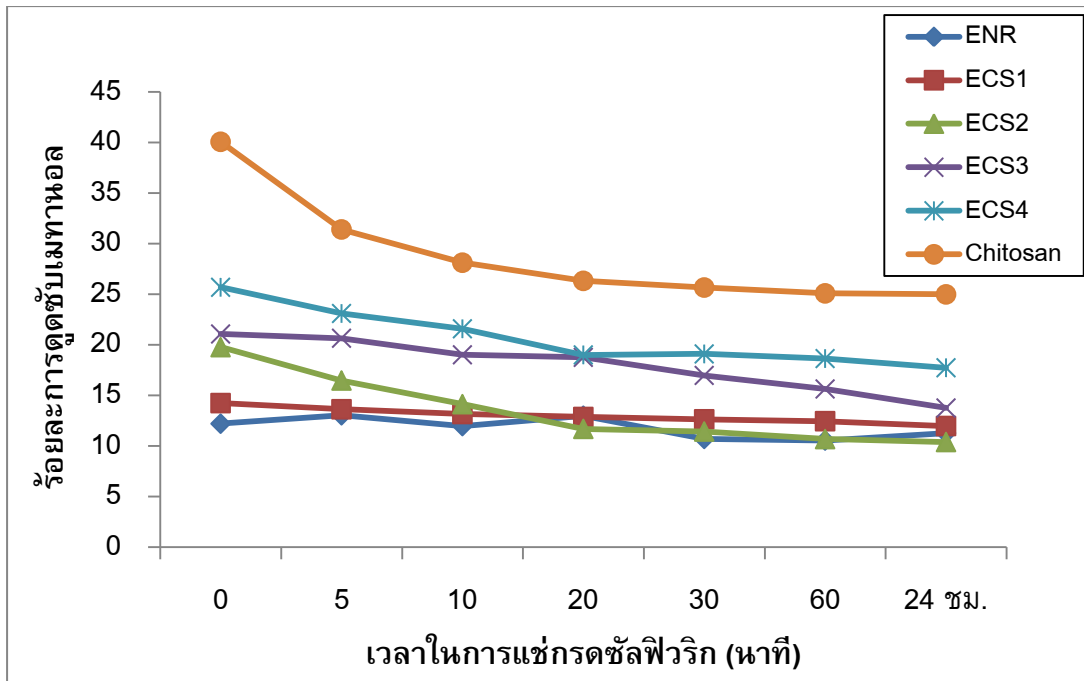
ค่าพารามิเตอร์การละลายเท่ากับ $17.4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ ส่วนยาง ENR ที่มีร้อยละของโมล epoxy เท่ากับ 48 จะมีค่าพารามิเตอร์การละลายเท่ากับ $18.2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ ในขณะที่ค่าพารามิเตอร์ การละลายของน้ำมีค่าเท่ากับ $47.94 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ (Elias, 1997) ทั้งนี้พบว่าเมมเบรนไคโตซานนั้นจะมี ค่าร้อยละการดูดซับน้ำที่สูงมากเมื่อเทียบกับยาง ENR เนื่องจากการที่ไคโตซานเป็น พอลิเมอร์ ที่ชอบน้ำ(Mukoma *et al*, 2004) และมีค่าพารามิเตอร์การละลายเท่ากับ $41 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ (Ravindra, 1998) ซึ่งใกล้เคียงกับน้ำมากจึงทำให้มีค่าการดูดซับน้ำสูงกว่ายาง ENR เมื่อ พิจารณาถึงผลของเวลาการแช่กรดซัลฟิวริกต่อการดูดซับน้ำของเมมเบรนพบว่าเมมเบรน ยาง ENR และยาง ENR ที่ผสมไคโตซานนั้นมีการเพิ่มขึ้นของค่าการดูดซับน้ำเมื่อแช่เป็นเวลา 5 - 10 นาที เนื่องจากการแช่กรดซัลฟิวริก ทำให้มีหมู่ซัลเฟตในเมมเบรน ซึ่งหมู่ซัลเฟตนี้จะเป็น ส่วนชอบน้ำ ดังนั้นจึงทำให้มีการดูดซับน้ำเพิ่มขึ้น แต่หากแช่เมมเบรนนานขึ้นมากกว่า 10 นาที การดูดซับน้ำจะมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการเชื่อมขวางที่มากขึ้นของเมมเบรน ส่งผลให้เกิด โครงสร้างแบบร่างแหในเมมเบรนซึ่งจะทำให้การดูดซับน้ำของเมมเบรนลดลง แต่ในส่วนของ เมมเบรนไคโตซานพบว่า การดูดซับน้ำจะลดลง เมื่อเวลาในการแช่กรดมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจาก การที่ไคโตซานมีสมบัติความชอบน้ำสูงอยู่แล้ว แต่เมื่อทำการแช่กรดซัลฟิวริกจะทำให้เกิดพันธะ เชื่อมขวางขึ้นในโมเลกุลไคโตซานเกิดเป็นโครงสร้างร่างแห ทำให้โมเลกุลของน้ำแทรกสอดเข้าไป ในเนื้อเมมเบรนได้ยากขึ้นการดูดซับน้ำจึงลดลง แต่ค่าร้อยละของการดูดซับน้ำใน เมมเบรน ไคโตซานนั้นสูงกว่าของเมมเบรนที่มียาง ENR ผสมอยู่ทั้งหมด ซึ่งผลของการดูด ชับน้ำนี้จะ ส่งผลต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนซึ่งจะได้อธิบายในส่วนต่อไป



รูปที่ 4.18 ร้อยละการดูดซับน้ำของเมมเบรนยาง ENR ที่ผ่านการแช่กรดที่เวลาต่าง ๆ

4.5.2 สมบัติการดูดซับเมทานอล

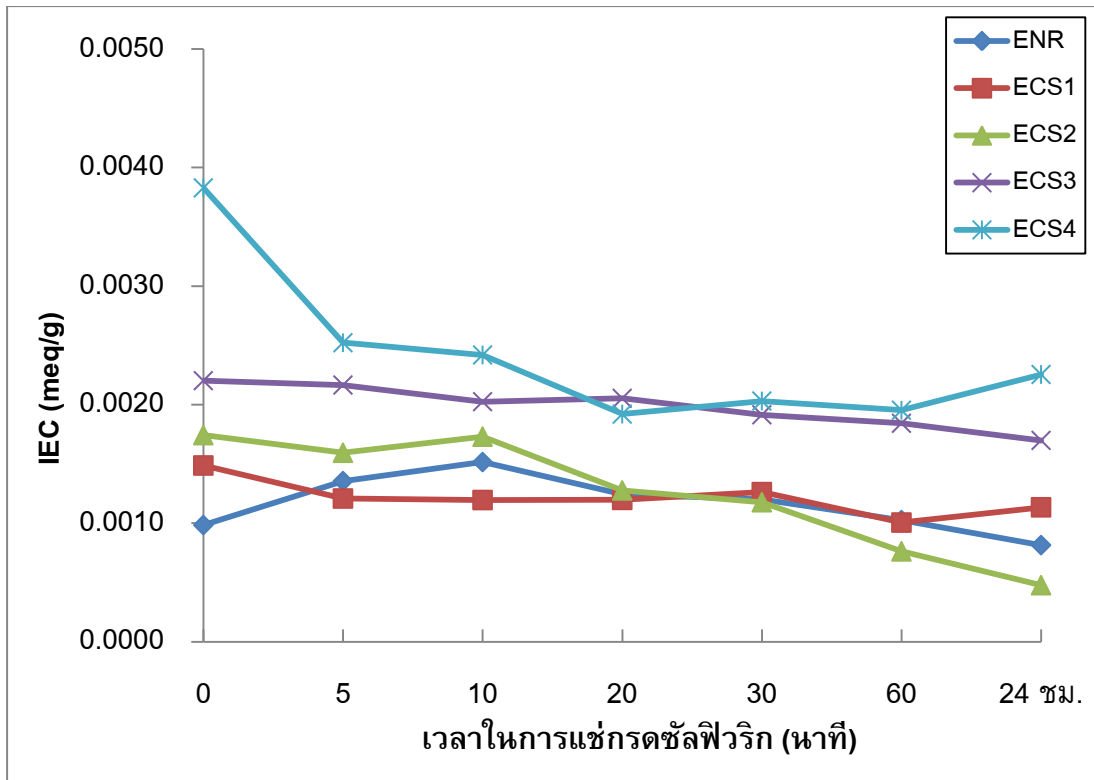
จากรูปที่ 4.19 ซึ่งเป็นผลของการดูดซับเมทานอลของเมมเบรนยาง ENR และยาง ENR ผสมไคโตซานในปริมาณต่างๆโดยแช่กรดซัลฟิวริกในเวลาที่แตกต่างกันพบว่า การดูดซับเมทานอลจะมากขึ้นเมื่อมีปริมาณไคโตซานเพิ่มมากขึ้น และจะลดลงเมื่อเวลาในการแช่กรดเพิ่มขึ้น ทั้งนี้การดูดซับเมทานอลของไคโตซานเกิดขึ้นต่ำกว่าการดูดซับน้ำของเมมเบรนไคโตซาน ทั้งนี้เพราะเมทานอลมีค่าพารามิเตอร์การละลายเท่ากับ $29.87 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ (Elias, 1997) ซึ่งต่ำกว่าของน้ำจึงทำให้การละลายของเมทานอลในไคโตซานน้อยกว่าด้วย สำหรับไคโตซานนั้นการดูดซับเมทานอลในเมมเบรนที่ต่ำกว่าน้ำนั้นแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่ามีการขัดขวางการซึมผ่านของเมทานอลได้เป็นอย่างดี (Wu *et al.*, 2007)



รูปที่ 4.19 ผลการดูดซับเมทานอลของเมมเบรนยาง ENR ที่ผ่านการแช่กรดที่เวลาต่างๆ

4.5.3 ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออน

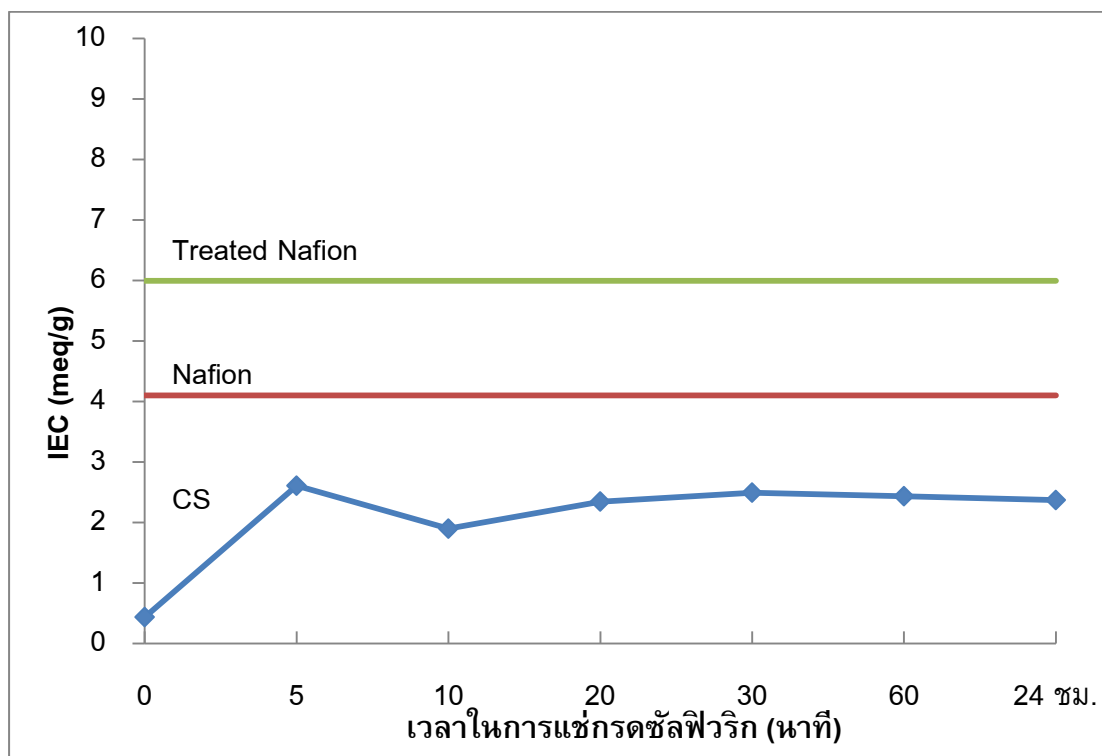
จากรูปที่ 4.20 จะเห็นได้ว่าค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนยาง ENR จะเพิ่มขึ้นเมื่อแช่กรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 5 และ 10 นาที จากนั้นจะมีค่าลดลงเมื่อเวลาในการแช่กรดเพิ่มขึ้น แต่เมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซานจะมีค่าการแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มขึ้นทั้งนี้เนื่องจากไคโตซานเองมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุที่สูง แต่เมื่อนำเมมเบรนที่มีไคโตซานผสมอยู่ไปแช่กรดซัลฟิวริกที่เวลาต่างๆ พบว่าค่าการแลกเปลี่ยนไอออนจะลดลงซึ่งอาจเกิดจากการที่เกิดการเชื่อมขวางแบบไอออนิกขึ้นภายในเฟสของยาง ENR ทำให้หมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไวในการแลกเปลี่ยนไอออนลดลง ซึ่งแม้ว่าในเมมเบรนจะมีไคโตซานอยู่ แต่เป็นสัดส่วนที่น้อยเมื่อเทียบกับยาง ENR



รูปที่ 4.20 ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนที่เตรียมได้จากยาง ENR และยาง ENR ผสมไคโตซานซึ่งแช่กรดซัลฟิวริกในเวลาต่างๆ

จากรูปที่ 4.21 จะเห็นว่าเมื่อเวลาในการแช่เมมเบรนไคโตซานในกรดซัลฟิวริกนานขึ้น ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนจะเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในช่วงเวลา 5 นาทีแรก และจะมีการเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อยเมื่อเวลามากขึ้น ทั้งนี้การแช่เมมเบรนไคโตซานในกรดซัลฟิวริกทำให้หมู่อะมิโนเกิดปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก (ดังรูป 4.9) ซึ่งเป็นการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วทางไฟฟ้าออกจากหมู่อะมิโนและหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งหมู่ซัลเฟตนี้มีความเป็นขั้วไฟฟ้าที่แรงมาก การแลกเปลี่ยนไอออนจึงเกิดขึ้นได้ดี (อัญชลี, 2546) ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนไคโตซานกับเมมเบรนเนฟิออนซึ่งเป็นเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เชิงพาณิชย์ พบว่าเมมเบรนเนฟิออนมีค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนที่สูงกว่า และเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนยาง ENR และยาง ENR ที่ผสมไคโตซาน ก็พบว่าเมมเบรนที่มียาง ENR นั้นจะมีค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ต่ำมากๆเช่นกัน ซึ่งค่าการแลกเปลี่ยนไอออนนั้นจะมีความสัมพันธ์กับค่าการนำโปรตอนของเมมเบรน โดยหากค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนสูงการนำโปรตอนในแผ่นเมมเบรนก็มีแนวโน้มที่สูงไปด้วย ซึ่งจากการวิจัยในครั้งนี้พบว่า

เมมเบรนเนฟิออนที่ไม่ได้ปรับสภาพด้วยซัลฟิวริกนั้นจะมีค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนเท่ากับ 4.0998 meq/g และเมื่อทำการปรับสภาพด้วยกรดซัลฟิวริกพบว่ามีค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนที่สูงขึ้นเป็น 5.9975 meq/g



รูปที่ 4.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนที่เตรียมจากไคโตซานซึ่งแช่กรดในเวลาต่างๆ และเมมเบรน Nafion ที่ไม่ได้ปรับปรุงและปรับปรุงสภาพด้วยกรดซัลฟิวริก

4.5.4 สมบัติการนำโปรตอน

จากตารางที่ 4.1 เป็นค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนที่ผ่านการแช่กรดที่เวลาต่างๆ ซึ่งได้จากการวัดค่าความต้านทานของเมมเบรนจากเครื่อง LCR meter พบว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณไคโตซาน โดยเมื่อไคโตซานเพิ่มมากขึ้นค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนยาง ENR ผสมไคโตซานจะเพิ่มขึ้นด้วย แต่การแช่เมมเบรนในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10 % v/v ที่เวลาต่างๆ ไม่ได้ทำให้ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนยาง ENR และ ENR ผสมไคโตซานเพิ่มขึ้น ในขณะที่เมมเบรนไคโตซานจะมีค่าการนำโปรตอนเพิ่มขึ้นเมื่อนำไปแช่ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10% v/v โดยพบว่าที่เวลาในการแช่กรด 5 นาที จะมีค่าการ

นำโปรตอนสูงสุด และจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น และในงานวิจัยครั้งนี้ได้นำเมมเบรนเนฟิออน 117 ซึ่งเป็นเมมเบรนนำโปรตอนที่ใช้ในเชิงพาณิชย์มาวัดเปรียบเทียบกับเครื่องมือเดียวกัน พบว่าเมมเบรนเนฟิออนมีค่าการนำโปรตอนที่สูงมากเมื่อเทียบกับเมมเบรนยาง ENR ยาง ENR ผสมไคโตซานและเมมเบรนไคโตซานที่เตรียมได้ทั้งหมด และจากการศึกษายังพบว่าเมมเบรนเนฟิออน 117 ที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10% v/v นั้น จะมีค่าการนำโปรตอนที่เพิ่มสูงขึ้นเช่นกันเมื่อเทียบกับที่ไม่แช่กรด โดยจากค่าการนำโปรตอนที่ทดสอบด้วยวิธีเดียวกันนี้แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนยาง ENR มีค่าการนำโปรตอนต่ำกว่าเมมเบรนเนฟิออน 117 ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดประมาณ 45,200 เท่า แต่เมื่อผสมไคโตซานลงไปในยาง ENR จะพบว่ามีค่าแตกต่างลดลงเหลือแค่ประมาณ 7,800 เท่า และเมมเบรนที่สามารถเตรียมได้ในงานวิจัยนี้ที่มีค่าการนำโปรตอนสูงสุดคือเมมเบรนไคโตซานที่แช่กรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 5 นาที ซึ่งมีค่าการนำโปรตอนเท่ากับ 3.3671×10^{-4} S/cm ซึ่งมีค่าต่ำกว่าของเมมเบรนเนฟิออนประมาณ 15 เท่า ซึ่งถือได้ว่ามีค่าที่แตกต่างกันไม่มากนัก

การเพิ่มขึ้นของค่าการนำโปรตอนในเมมเบรนยาง ENR เมื่อมีปริมาณไคโตซานเพิ่มขึ้นนั้น เพราะไคโตซานมีสมบัติการนำโปรตอนที่สูงกว่ายาง ENR มากซึ่งเกิดจากการที่หมู่วงไวนำปฏิกิริยาซัลโฟเนตกับกรดซัลฟิวริก (ดังรูป 4.9) ซึ่งเป็นส่วนที่ใช้ในการขนถ่ายโปรตอน อีกทั้งการที่ไคโตซานมีการบวมตัวในน้ำสูง ก็มีส่วนช่วยให้การนำโปรตอนสูงกว่าเมมเบรนจากยาง ENR เช่นกัน แต่เมื่อทำการแช่เมมเบรนในกรดซัลฟิวริกที่เวลานานขึ้น ค่าการนำโปรตอนกลับลดลงทั้งนี้เพราะเป็นผลมาจากการที่มีหมู่ซัลเฟตในเนื้อเมมเบรนเพิ่มขึ้น เมื่อแช่ในกรดซัลฟิวริก ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันมากขึ้น และทำให้เกิดการเชื่อมขวางขึ้นภายในเมมเบรน

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนที่ผ่านการแช่กรดที่เวลาต่างๆ

ตัวอย่าง	ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนที่ผ่านการแช่กรดที่เวลาต่างๆ, (S/cm)x10 ⁻⁴						
	0 นาที	5 นาที	10 นาที	20 นาที	30 นาที	60 นาที	24 ชม.
ENR	0.0011	0.0013	0.0004	0.0004	0.0003	0.0007	0.0009
ECS1	0.0022	0.0004	0.0007	0.0004	0.0003	0.0003	0.0009
ECS2	0.0037	0.0011	0.0013	0.0013	0.0005	0.0005	0.0007
ECS3	0.0045	0.0004	0.0016	0.0025	0.0021	0.0007	0.0010
ECS4	0.0064	0.0010	0.0009	0.0010	0.0011	0.0018	0.0006
CS	0.0521	3.3671	1.7554	1.9498	1.8867	1.3847	1.6762
Nafion	7.3284						
treated Nafion	49.7241						

ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ แม้ว่าการดูดซับน้ำของเมมเบรน ยาง ENR และยาง ENR ผสมไคโตซานมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นในช่วงแรกและลดลง เมื่อเวลาในการแช่กรดนานขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการที่มีหมู่ซัลเฟตที่ผิวเมมเบรนซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำทำให้ การดูดซับน้ำบริเวณผิวเมมเบรนเพิ่มขึ้น แต่ภายในเมมเบรนจะเกิดการเชื่อมขวางซึ่งเป็นการ ขัดขวางการแพร่ผ่านของน้ำในเมมเบรน ทำให้โมเลกุลของน้ำซึ่งเป็นพาหนะในการส่งผ่าน โปรตอนมีน้อยลงส่งผลให้ความสามารถในการนำโปรตอนต่ำลงด้วยเช่นกัน (นฤมล, 2549) และอีกปัจจัยหนึ่งคือยาง ENR เป็นพอลิเมอร์ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำ ซึ่งจะทำให้เกิดการ พอร์มตัวของไอออนคู่ควบขึ้นภายในเมมเบรนทำให้ค่าการนำโปรตอนต่ำ (Mukoma *et al.*, 2004)

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลองที่ได้ สามารถสรุปได้ว่า

1. จากการเตรียมเมมเบรนยาง ENR ยาง ENR ผสมโคโตะซานและจากโคโตะซาน พบว่าการผสมโคโตะซานกับยาง ENR โดยการเติมสารละลายโคโตะซานลงไประหว่างการสังเคราะห์ยาง ENR นั้น พบว่าค่า Tg ของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นไปได้ว่ายาง ENR มีความเข้ากันได้กับโคโตะซานโดยการเกิดพันธะ C-O-C ระหว่างกัน ทั้งนี้การผสมโคโตะซานร้อยละ 3 และ 5 โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสม ทำให้ร้อยละของโมล epoxide ลดลงจาก 40% โมล เหลือ 15 % และ 25 % โมลตามลำดับ แต่เมื่อปริมาณโคโตะซานเพิ่มเป็นร้อยละ 8 และ 10 จะไม่มีผลต่อร้อยละของโมล epoxide การเติมโคโตะซานลงในยาง ENR นั้น ทำให้การดูดซับน้ำ, การดูดซับเมทานอล, สมบัติทางไฟฟ้า, ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุและสมบัติการนำโปรตอนเพิ่มขึ้น

2. การแช่เมมเบรนที่เตรียมได้ทั้งหมดในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10% v/v จะทำให้เกิดการเชื่อมขวางขึ้นในเมมเบรน ซึ่งจะทำให้ค่า Tg ของเมมเบรนผสมเพิ่มขึ้น การดูดซับน้ำจะเพิ่มเล็กน้อยเมื่อแช่เมมเบรนในกรดซัลฟิวริกใน 10 นาทีแรก แต่ในกรณีของเมมเบรนโคโตะซานนั้นการแช่กรดซัลฟิวริกจะทำให้การดูดซับน้ำและเมทานอลลดลง ส่วนค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุของเมมเบรนยาง ENR และยาง ENR ผสมโคโตะซานจะมีค่าลดลงเมื่อแช่กรดนานขึ้น แต่เมมเบรนโคโตะซานพบว่าการแช่กรดจะทำให้ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนสูงขึ้น และมีค่าสูงกว่ายาง ENR มาก

3. เมมเบรนที่เตรียมได้นั้นจะมีประสิทธิภาพด้านการนำโปรตอนเพิ่มขึ้นตามปริมาณโคโตะซานที่เพิ่มขึ้น แต่การแช่เมมเบรนที่เตรียมได้ทั้งหมดในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10% v/v จะทำให้เมมเบรนเกิดการเชื่อมขวางมากขึ้น ส่งผลให้มีสมบัติด้านการนำโปรตอนต่ำลง และมีค่าน้อยกว่าของเนฟลอนมาก แต่ทั้งนี้จากค่าความนำไฟฟ้าของเมมเบรนที่เตรียมได้

ทั้งหมดชี้ให้เห็นว่าเมมเบรนมีสมบัติเป็น semiconductors ส่วนเมมเบรนไคโตซานที่แซ่กรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 5 นาทีจะมีค่าการนำโปรตอนสูงที่สุด ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนเนฟลอนซึ่งเป็นเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิงเชิงการค้า พบว่าเมมเบรนไคโตซานที่แซ่กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10% v/v เป็นเวลา 5 นาทีจะมีค่าการนำโปรตอนใกล้เคียงกับเมมเบรนเนฟลอน

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. การใช้กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่ำกว่า 10% v/v เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดการเชื่อมขวางของเมมเบรนที่สูงจนเกินไป
2. การใช้กรดซัลโฟอะซิติกและกรดพอลิอะคริลิกซึ่งใช้ในการดัดแปรพอลิไวนิลแอลกอฮอล์แทนการใช้กรดซัลฟิวริก เนื่องจากกรดซัลฟิวริกจะใช้ได้ดีกับพอลิเมอร์ที่มีวงแหวนในโครงสร้าง
3. การพัฒนาเครื่องมือในการทดสอบการนำโปรตอนโดยเฉพาะ และนำเมมเบรนที่เตรียมได้ทดสอบการใช้งานจริง

บรรณานุกรม

- จิตต์ลัดดา ตักดาภิพาณิชย์. 2553. เทคโนโลยียางธรรมชาติ. พิมพ์ครั้งแรก. กรุงเทพฯ.
เทคโนโลยีคอมมิวนิเคชัน.
- จุฬารัตน์ นามเพ็ง, สิทธิพงษ์ อำนวยพาณิชย์และไชยวัฒน์ รักสกุลพิวัฒน์. 2553. การเตรียมพอลิเมอร์โครงสร้างร่างแหแบบกิ่งสอดไขว้ของไคโตซานดัดแปรและยางธรรมชาติ. วารสารวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ปีที่ 38 หน้า 572-581.
- นฤมล สีพลไกร. 2549. การดัดแปรพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เพื่อใช้เป็นแผ่นเยื่ออิเล็กทรอนิกส์เซลล์เชื้อเพลิงเมธานอล. วิทยานิพนธ์ระดับมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- พงษ์ธร แซ่ฮุย. 2547. ยาง:ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. พิมพ์ครั้งแรก. ปทุมธานี. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะ และวัสดุแห่งชาติ.
- วัชรินทร์ สายน้ำใส, เจริญ นาคะสรรค์, และไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์. 2544. สมบัติการไหลและสั่น ฐานวิทยาของรีเอกตีฟเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติอิพอกไซด์กับแป้งมันสำปะหลัง. การประชุมทางวิชาการของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 39 สาขาอุตสาหกรรมเกษตร. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 5-7 กุมภาพันธ์ 2544. หน้า 457-464.
- ชนิดพร นาคกุล. 2549. ความเป็นได้ของการเตรียมเมมเบรนจากน้ำยางธรรมชาติ. วิทยานิพนธ์ระดับมหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- เสาวนีย์ ก่อวุฒิกุลรังษี. 2546. การผลิตยางธรรมชาติ. สำนักวิทยบริการ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี.
- อัญชลี อินตรา. 2546. การเตรียมและลักษณะสมบัติของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจากไคโตซานคอมโพสิต. วิทยานิพนธ์ระดับมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Blackley, D.C. 1997. Polymer Latices Science and Technology Second edition
Volume 2: Type of latices. Chapman & Hall:London.

- Cui, Z., Lui, C., Lu, T. and Xing, W. 2007. Polyelectrolyte complexes of chitosan and phosphotungstic acid as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources* 167:94-99.
- Davey, J.E. and Loadman, J.R. 1984. A chemical demonstration of the randomness of epoxidation of natural rubber. *British Polymer Journal* 16 : 134-138.
- Gan, L. H. and NG, S. C. 1986. Kinetic studies of the performic acid epoxidation of natural rubber latex stabilized by cationic surfactant. *Europe polymer Journal* 22: 573-576.
- Gelling, I. R. 1991. Epoxidised Natural Rubber. *Journal of Natural Rubber Research* 6:184-205.
- Gu, S., He, G., Wu, X., Li, C., Lin, H., Lin, C. and Li, X. 2006. Synthesis and characteristics of sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (SPPEsk) for direct methanol fuel cell (DMFC). *Journal of Membranes Science* 281:121-129.
- Ismail, H., Shaari, S.M. and Othman, N. 2011. The effect of chitosan loading on the curing characteristics, mechanical and morphological properties of chitosan-filled natural rubber (NR), epoxidised natural rubber (ENR) and styrene-butadiene rubber (SBR) compounds. *Journal of Polymer Testing* 30:784-790.
- Jaing, Z., Zheng, X. Wu, H., Wang, J. and Wang Y. 2008. Proton conducting CS/P(AA-AMPS) membrane with reduced methanol permeability for DMFCs. *Journal of Power Sources* 180:143-153.
- Johns, J. and Nakason, C. 2011. Dielectric properties of natural rubber/chitosan blends: Effects of blend ratio and compatibilization. *Journal of Non-Crystalline Solids* 357:1816-1821.
- Johns, J. and Rao, V. 2009. Mechanical Properties of MA Compatibilised NR/CS Blends. *Journal Fibers and Polymers* 10:761-767.

- Johns, J. and Rao, V. 2009. Thermal stability, morphology, and X-ray diffraction studies of dynamically vulcanized natural rubber/chitosan blends. *Journal Material Science* 44:4087-4094.
- Khair, A.S.A. and Arof, A.K. 2011. Electrical properties of starch/Chitosan-Nh₄no₃ Polymer Electrolyte. *World academy of science, Engineering and technology* 59:23-27.
- Lee, Y. M., Nam, S. Y. and Woo, D. J. 1997. Pervaporation of ionically surface crosslinked chitosan composite membrane for water-alcohol mixtures. *Journal of Membrane Science* 133:103-110.
- Minfeng, Z., Xudong, S., Yun, W., Xiandong, Y., Huiquan, X., Baoyi, W. and Chenze, Q. 2008. Correlations between the free-volume properties and the miscibility of chitosan/polar polymers blend membranes. *Journal Radiation Physics and Chemistry* 77:1062-1068.
- Mukoma, P., Jooste, B.R. and Vosloo, H.C.M. 2004. Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells. *Journal of Power Sources* 136:16-23.
- Nawamawat, K., Sakdapipanich, J. T., Ho, C.C., Ma, Y., Song, J. and Vansco, J.G. 2011. Surface nanostructure of *Hevea brasiliensis* natural rubber latex particles. *Journal of Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspect* 390:156-166.
- Ngah, W. S. W. and Fatinathan, S. 2008. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads. *Chemical Engineering. Journal* 143:62-72.
- N.V., M. and Kumar, R. 2000. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymer* 46: 1-27.
- Osifo, P.O and Masala, A. 2010. Characterization of direct methanol fuel cell (DMFC) applications with H₂SO₄ modified chitosan membrane. *Journal of Power Sources* 195:4915-4922.

- Rao, R. and Johns, J. 2008. Thermal behavior of chitosan/natural rubber latex blends TG and DSC analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 92:801-806.
- Ravindra, R., Krovvidi, K. R. and Khan, A. A. 1998. Solubility parameter of Chitin and Chitosan. *Carbohydrate Polymers* 36: 121-127.
- Sakurai, K., Maegawa, T. and Takahashi, T. 2000. Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends. *Polymer* 41:7051-7056.
- Smitha, S., Sridhar, S. and Khan, A.A. 2006. Chitosan-poly(vinyl pyrrolidone) blends as membranes for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Power Sources* 159:846-854.
- Thanpitcha, T., Sirivat, A., Jamieson, A. M. and Rujiravanit, R. 2006. Preparation and characterization of polyaniline/chitosan blend film. *Journal of Carbohydrate Polymer* 64:560-568.
- Wu, H., Zheng, B., Zheng, X., Wang, J., Yuan, W. and Jiang, Z. 2007. Surface-modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Source* 173:842-852.
- Yin, J., Luo, K., Chen, X. and Khutoryanskiy, V. 2006. Miscibility studies of the blends of chitosan with some cellulose ethers. *Journal of Carbohydrate Polymer* 63:238-244.
- Davey, J. E. and Loadman, M. J. R. 1984. Chemical demonstration of the randomness of epoxidation of natural rubber. *Br. Polym.*, 16: 134-138.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

เอกสารการตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

1. การประชุมวิชาการนานาชาติ Nanomaterials Technology Specialized Conference 2012.

DIELECTRIC PROPERTIES OF ENR-CHITOSAN MEMBRANE

Wirach Taweepreda*^a and Anuchit Wichianchom^a

^aMembrane Science and Technology Research Center, Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Songkhla 90110 Thailand

*Corresponding author: wirach.t@psu.ac.th

Abstract

Bio-polymeric membrane obtained from the blending of chitosan with epoxidized natural rubber (ENR) in latex state was studied by dielectric spectroscopy. The dielectric properties of membrane were investigated in two anisotropic directions – longitudinal and cross-section at frequency from 75 MHz to 30 GHz. The dielectric spectra of the membrane exhibit large dielectric dispersion. The longitudinal direction with high content of chitosan showed the highest activation energy. The chemical structure of the membrane was confirmed by ATR-FT-IR spectroscopy and found the peak at 1315 and 1155 cm^{-1} indicated ether linkage was formed between epoxide group and chitosan. Such novel polymer blends that undergo thermally induced crosslinking have been termed “self-crosslinkable polymer blend” and found that the mechanical properties were improved which was observed using dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). Moreover, the dielectric constant of the membrane after treatment with sulfuric acid was increased due to the crosslinking of ENR with sulfidic linkage. While the membrane treatment with sodium hydroxide, the dielectric constant was decreased with the degradation of ether linkage. The surface properties and morphology of the membrane were also investigated using atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM).

DIELECTRIC PROPERTIES OF ENR-CHITOSAN MEMBRANE

Wirach Taweepreda*^a and Anuchit Wichianchom^a

^aMembrane Science and Technology Research Center, Department of Materials Science and Technology,
Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Songkhla 90110 Thailand

*Corresponding author: wirach.t@psu.ac.th

Abstract

Bio-polymeric membrane obtained from the blending of chitosan with epoxidized natural rubber (ENR) in latex state was studied by dielectric spectroscopy. The dielectric properties of membrane were investigated in two anisotropic directions – longitudinal and cross-section at frequency from 75 MHz to 30 GHz. The dielectric spectra of the membrane exhibit large dielectric dispersion. The longitudinal direction with high content of chitosan showed the highest activation energy. The chemical structure of the membrane was confirmed by ATR-FT-IR spectroscopy and found the peak at 1315 and 1155 cm^{-1} indicated ether linkage was formed between epoxide group and chitosan. Such novel polymer blends that undergo thermally induced crosslinking have been termed “self-crosslinkable polymer blend” and found that the mechanical properties were improved which was observed using dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). Moreover, the dielectric constant of the membrane after treatment with sulfuric acid was increased due to the crosslinking of ENR with sulfidic linkage. While the membrane treatment with sodium hydroxide, the dielectric constant was decreased with the degradation of ether linkage. The surface properties and morphology of the membrane were also investigated using atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: epoxidized natural rubber, chitosan, dielectric constant, membrane

Introduction

Modification of polymeric membranes in order to obtain higher permeability and selectivity as well as good thermal stability is currently one of important topics. A number of publications [1-4] deal with incorporation of hydrophilic biopolymer such as chitosan with the epoxidized natural rubber (ENR). Generally, chitosan is biocompatible and biodegradable with wide range of applications in cosmetic, pharmaceutical and medical industries. More importantly, in reactivity point of view, it possesses two nucleophilic moieties namely the primary amine (-NH₂) and hydroxyl (-OH) groups. Incorporation of chitosan with ENR has been done via solution blend (homogeneous reaction) and dry blend (heterogeneous reaction). Solution blend of chitosan with ENR was found that chitosan was grafted onto the backbone of the NR derivative while dry blend showed good interfacial interactions. The membrane properties of the obtained bio-blend were found that the both of permeation flux and separation selectivity of water-isopropanol mixtures were increased with increasing chitosan content [3].

In this study, the membrane was prepared from incorporation of chitosan with epoxidized natural rubber (ENR) using in-situ epoxidation reaction. The obtained membranes before and after surface treatment with acid and base were characterized of physical and dielectric properties.

Experimental

Preparation of membrane

Epoxidized natural rubber (ENR) latex was synthesized by using in situ epoxidation reaction of formic acid and hydrogen peroxide. Chitosan solution was slowly added into the ENR latex, while gently stir at room temperature for 1 hour. The membrane was prepared from mixed latex by casting on a glass plated and followed by drying at room temperature. The membrane was immersed in water bath at 50°C for 1 hour before dried at 80°C in oven for 15 minutes.

Characterizations

The dynamic mechanical properties of the obtained membrane were performed using Dynamic Mechanical Thermal Analyser (DMTA; Model-V, supplied by Rheometric Scientific). The shape of test sample was rectangular, 25 mm long, 10 mm wide and 1.5 mm thick. The single cantilever mode of deformation was used under the test temperature range from -90°C to 90°C with a heating rate of 3°C/min.; the test frequency being 1 Hz. The cooling process was achieved through liquid nitrogen.

Surface morphology of membrane was studied using atomic force microscope (AFM), Park System XE70. The surface roughness average (R_a) and root mean squared (R_q) were calculated from Nanoscope software by using the following equation:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n |Z_j| \quad (1)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n Z_j^2} \quad (2)$$

Where Z_j is the difference between the height and the mean plane current, and n is number of points.

Dielectric measurements were carried out in the frequency range 75 kHz up to 30 MHz by using Precision LCR meter (Agilent 4285A).

Results and discussion

Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)

The properties obtained from the dynamic mechanical thermal analysis are the storage modulus (E') and loss tangent ($\tan \delta$) of the incorporated membrane before and after surface treatment with sulfuric acid that is recorded as a function of temperature from -100 to 90°C and showed in figure 1 and 2, respectively. Figure 1, the storage modulus is found to increase with incorporation ENR with chitosan below the glass transition temperature. This indicates that ENR compatible with chitosan via in-situ epoxidation reaction. The incorporation of chitosan has improved the stiffness of the ENR around the glassy region. The damping property ($\tan \delta$) which is the ratio of the dynamic loss modulus to the dynamic storage modulus is found to increase with incorporation ENR with chitosan. Since chitosan is rigid with it dissipates energy and thus the height of damping peak increases. The $\tan \delta$ peaks observed correspond to the glass transition temperature (T_g) of the matrix. The T_g of the obtained bio-blend is increased indicates good interaction between ENR and chitosan.

Figure 2, the storage modulus is found to decrease after treatment the bio-blend membrane with sulfuric acid while the damping property is increased. The occurrence of separated $\tan \delta$ indicates the phase separation of the blend due to the crosslinking of the chitosan with polar sulfonate bonding. The molecular movement of acid treated membrane is decreased and the stiffness of the membrane is improved.

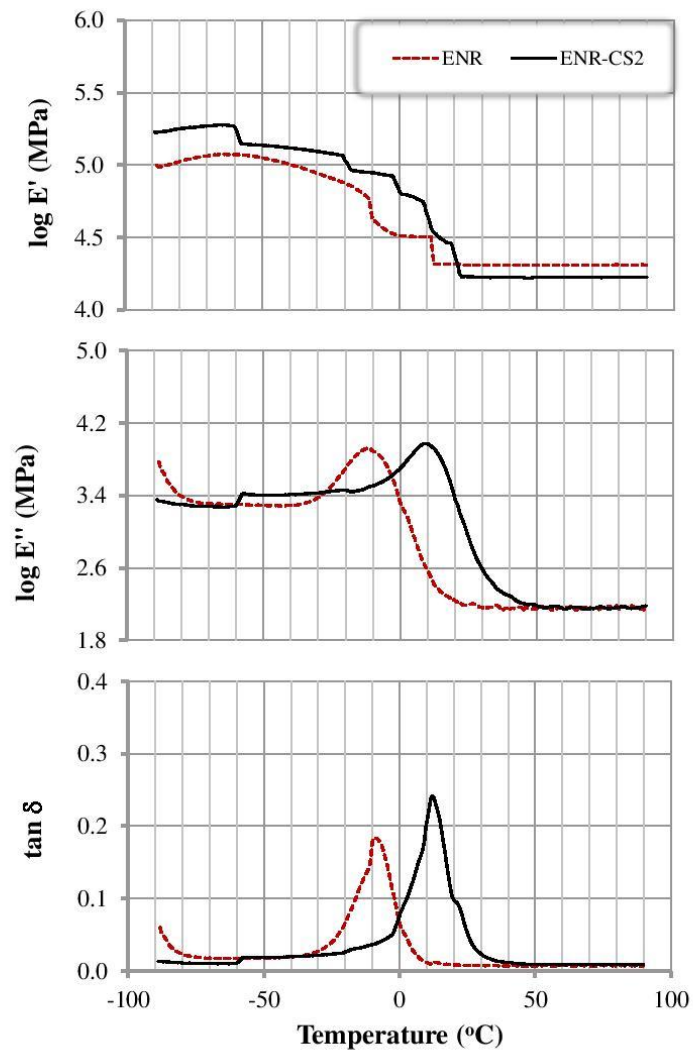


Figure 1 Dynamic mechanical thermal properties of ENR in comparison with ENR incorporated with chitosan (ENR-CS2).

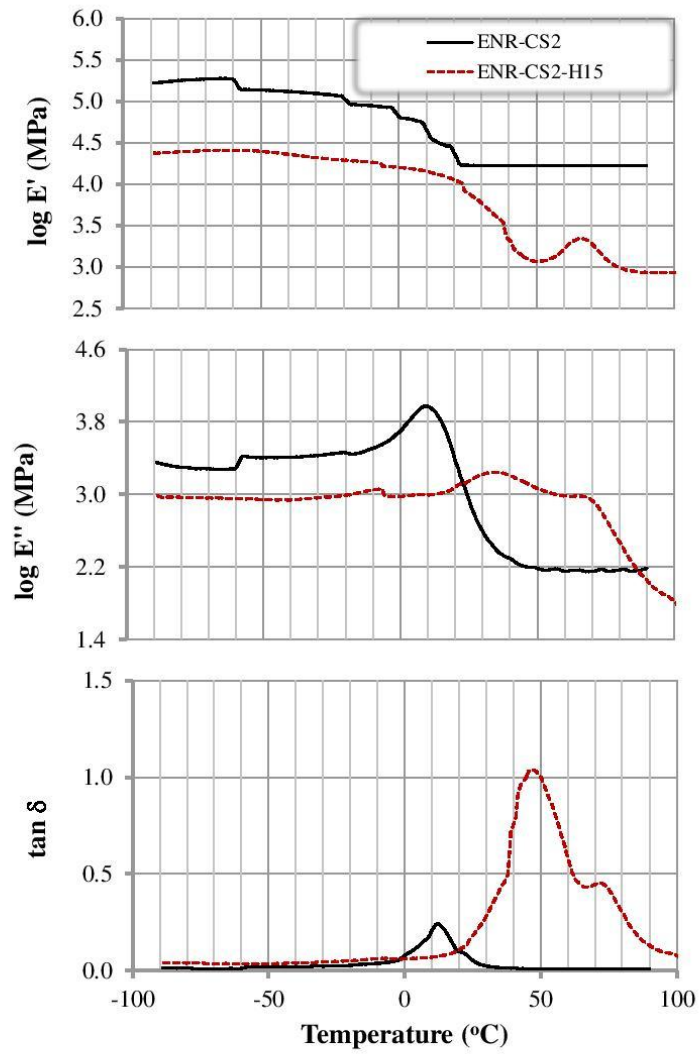


Figure 2 Dynamic mechanical thermal properties of ENR incorporated with chitosan before (ENR-CS2) and after surface treatment with sulfuric acid (ENR-CS2-H15).

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR spectroscopy)

The FT-IR spectrum as shown in figure 2 is found that the chemical structure of ENR was changed after incorporation with chitosan. In generally, the absorption peaks of ENR occur at 876 and 1252 cm^{-1} can be attributed to the epoxy group. The major characteristic peaks of chitosan are found at 3450 cm^{-1} (O-H stretch), 2875 cm^{-1} (C-H stretch), 1650 cm^{-1} (C=O stretch of carbonyl group), 1375 cm^{-1} (C-H stretch of methyl group, and at 1092 cm^{-1} (C-O stretch) [5]. The new bands occur at 1154, 1089, and 3400 cm^{-1} revealed with the good interaction between ENR and chitosan and corresponding with DMTA results.

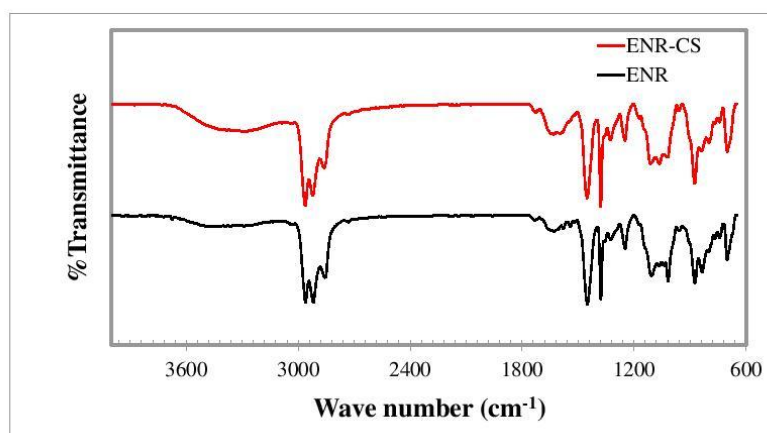


Figure 3 FT-IR spectrum of ENR and ENR incorporated with chitosan

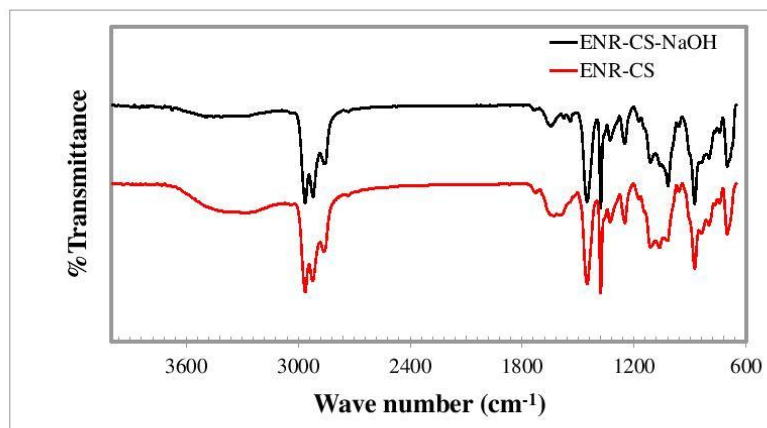


Figure 4 FT-IR spectrum of ENR-CS2 before and after treatment with NaOH.

Surface Properties

The micrographs in figure 5 clearly showed that the ENR membrane incorporated with chitosan formed the aggregate structure with high surface roughness due to good interaction between ENR and chitosan.

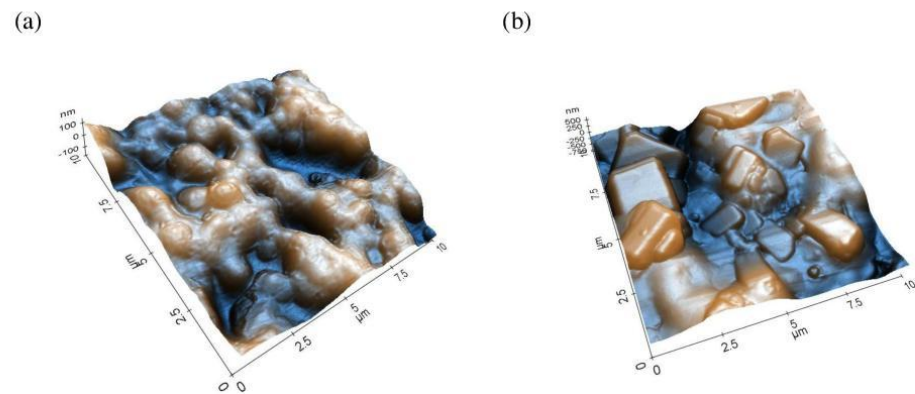


Figure 5 AFM images of ENR-CS2 membrane before (a) and after treatment with H₂SO₄ (b).

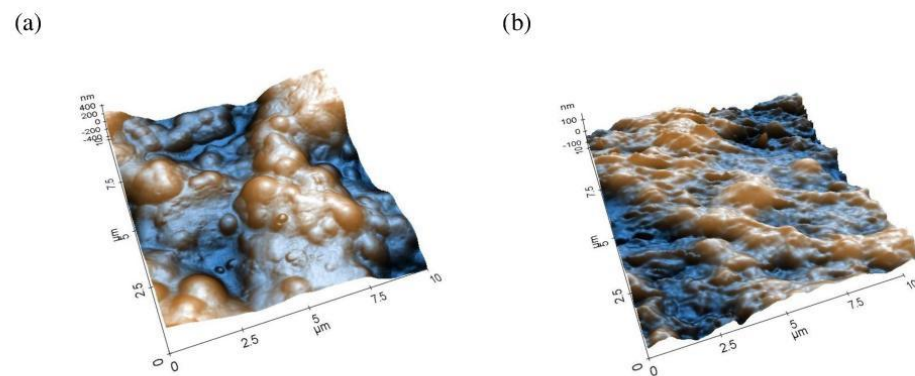


Figure 6 AFM images of ENR-CS2 membrane after treatment with NaOH: (a) top and (b) bottom surface.

Table 1 Surface roughness values of membrane on mica substrate.

Membrane	R_q (nm)	R_a (nm)
ENR	31.7	42.6
ENR-CS2	60.5	48.6
ENR-CS2-H15	227.9	183.9
ENR-CS-NaOH- Top surface	167.4	139.0
ENR-CS-NaOH- Bottom surface	50.0	40.5

Dielectric properties

The permittivity and dielectric loss of membrane were measured over the frequency range from 75 kHz up to 30 MHz at room temperature. Dielectric constant of the membrane with higher content of chitosan was increased as shown in figure 7. Blending of ENR with chitosan, the ether linkage was formed, replied that ENR-g-chitosan was occurred and decreased conductivity of the membrane. These results are similar with the crosslinking of membrane with sulfuric acid. Dielectric constant of crosslinked membrane is higher than non-crosslinked membrane as illustrated in figure 8. On the other hand, the membrane surface treatment with sodium hydroxide (NaOH) results in lower dielectric constant due to chain scission of ether linkage as shown in figure 9.

The sharp increase in dielectric loss (ϵ'') in lower frequency range of membrane with 4% chitosan is attributed to the increase in contribution of both interfacial polarization and conductivity due to high positive charge of chitosan. After crosslinking of membrane with sulphuric acid, the positive charge of chitosan is decreased results in decreasing dielectric loss as well as the surface treatment with NaOH.

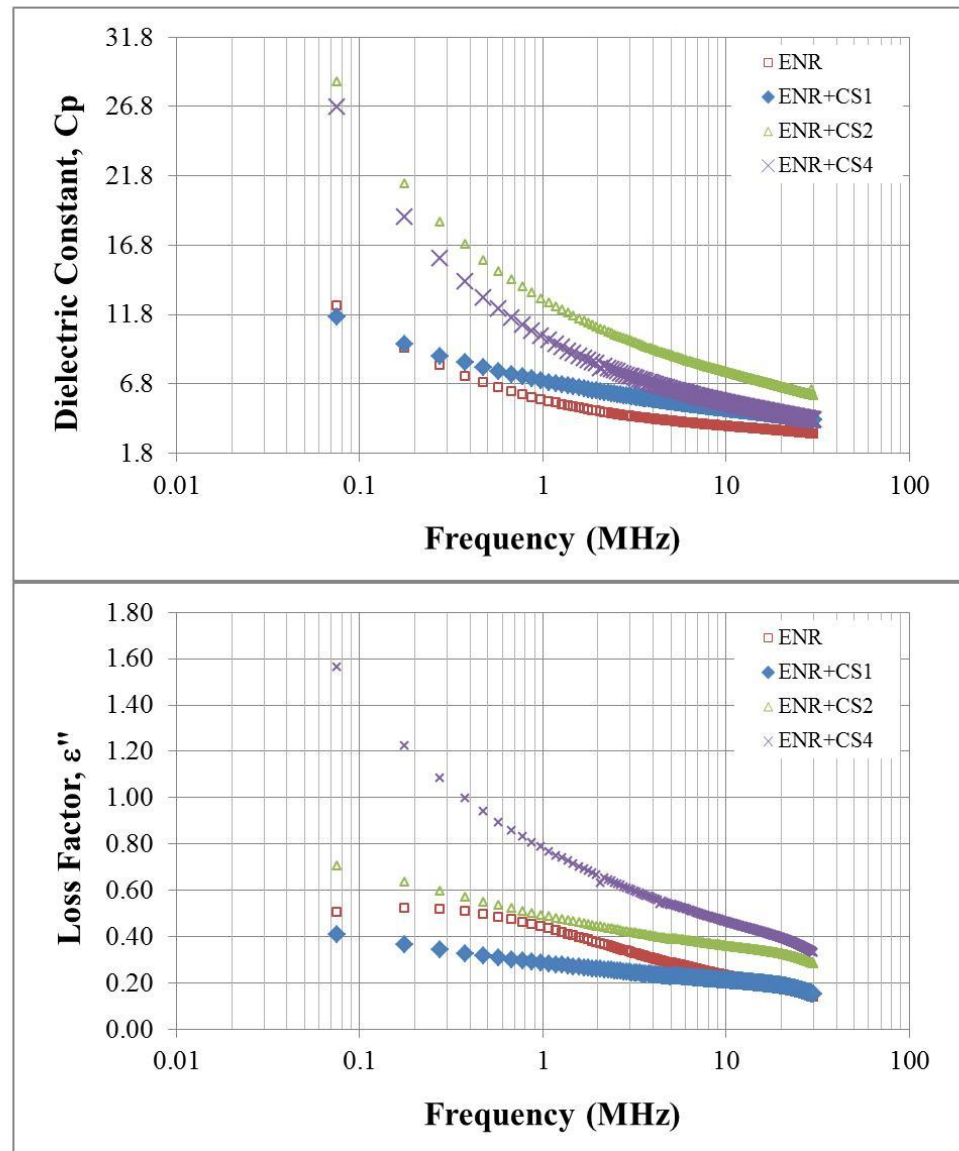


Figure 7 Dielectric properties of membrane varying chitosan content

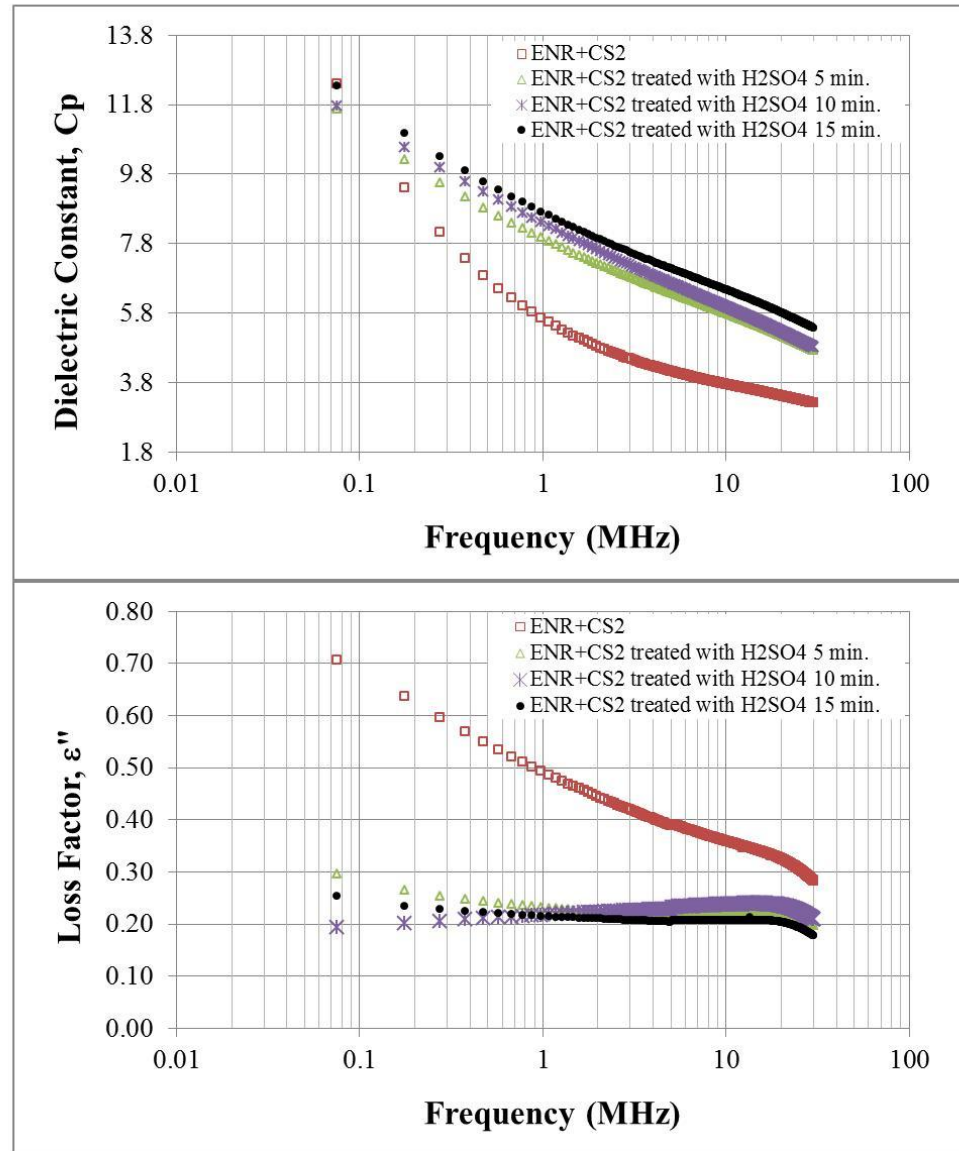


Figure 8 Dielectric properties of membrane after surface treatment with sulphuric acid

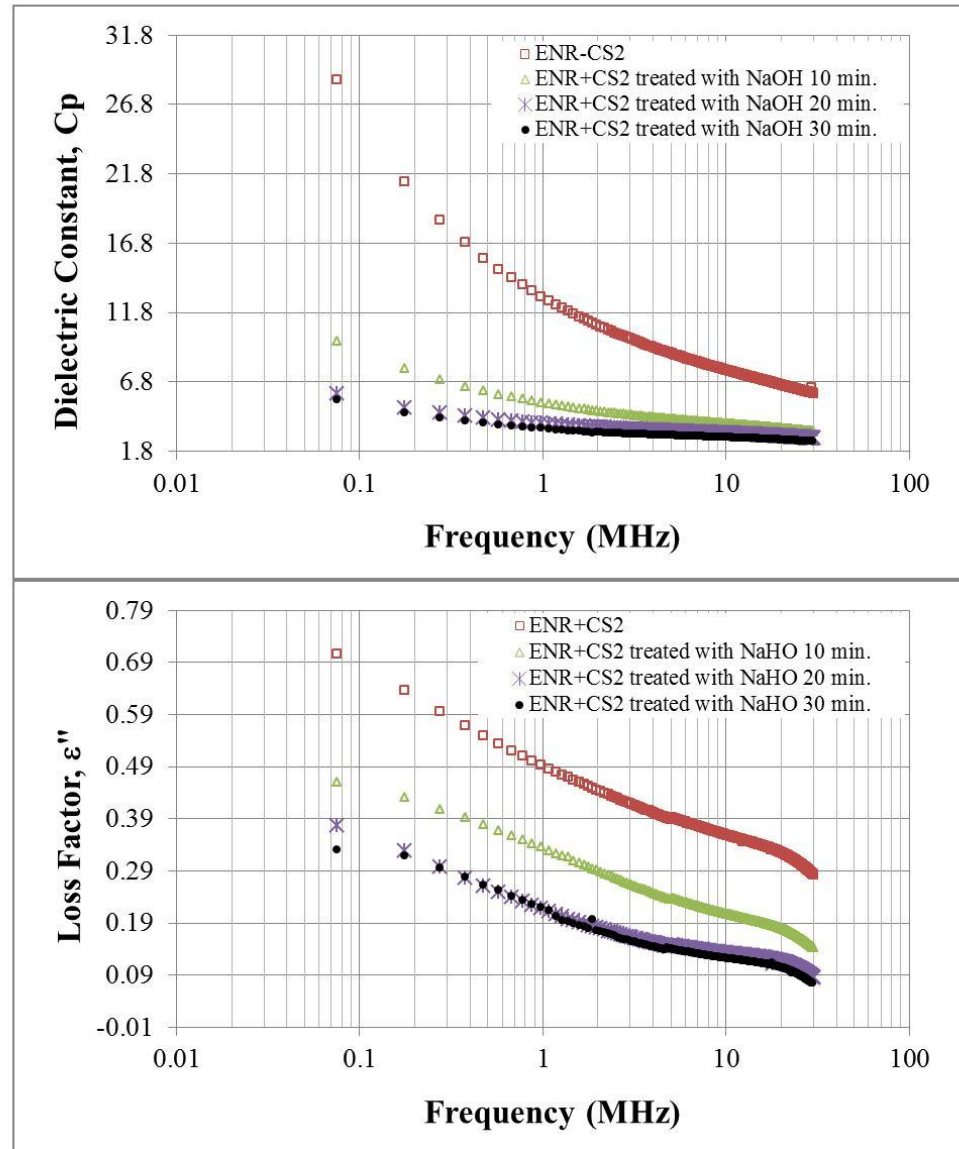


Figure 9 Dielectric properties of membrane after surface treatment with NaOH

Conclusions

The membrane obtained from the incorporation of chitosan with ENR was found that the mechanical property is improved. The dielectric constant revealed with interfacial polarization and conductivity of membrane is mainly changed with chitosan content. Chitosan can be grafted with ENR and crosslinking after surface treatment with sulphuric acid results in higher dielectric constant at lower frequency.

Acknowledgement

This work was supported by the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission.

References

- [1] Sapuan, S.M.; Mustapha, F.; Majid, D.L.; Leman, Z.; Ariff, A.H.M.; Ariffin, M.K.A.; Zuhri, M.Y.M.; Ishak, M.R.; Sahari, J. The Effect of Chitosan Loading on the Properties of Chitosan Filled Epoxidized Natural Rubber Compound. *Key Engineering Materials* 2011, **471-472**, 851.
- [2] Ismail, H.; Shaari, S.M.; Othman, N. The Effect of Chitosan Loading on the Curing Characteristics, Mechanical and Morphological Properties of Chitosan-Filled-Natural Rubber (NR), Epoxidised Natural Rubber (ENR) and Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Compounds. *Polymer Testing* 2011, **30**(7), 784-790.
- [3] Kittur, A.A.; Kulkarni, S.S.; Aralaguppi, M.I.; Kariduraganavar, M.Y., Preparation and characterization of novel pervaporation membranes for the separation of water-isopropanol mixtures using chitosan and NaY zeolite. *Journal of Membrane Science* 2005, **247**, 75-86.
- [4] Clarizia, G.; Algieri, C.; Drioli, E., Filler-polymer combination: a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane. *Polymer* 2004, **45**, 5671-5681.
- [5] Wanichapichart, P.; Sungkum, R.; Taweepreeda, W.; Nisoa, M. Characteristics of chitosan membranes modified by argon plasmas. *Surf. Coat. Technol.* 2009, **203**(17-18), 2531-2535.
- [6] Worathanakul, P.; Kongkachuichay, P, New SUZ-4 zeolite membrane from sol-gel technique. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 2008, **47**, 90-94.
- [7] White, J.C.; Dutta, P.K.; Shqau, K.; Verweij, H., Synthesis of ultrathin zeolite Y membranes and their application for separation of carbon dioxide and nitrogen gases. *Langmuir* 2010, **26**(12), 10287-10293.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นายอนุชิต วิเชียรชม	
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5410220102	
วุฒิการศึกษา		
วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เกียรตินิยมอันดับหนึ่ง)	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย	2553

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

- ทุนมหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ พ.ศ.2555

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน (ถ้ามี)

Wirach Taweepreeda and Anuchit Wichianchom., 2012. " Dielectric properties of ENR-CHITOSAN membrane". Nanomaterials Technology Specialized Conference 2012, Skudi, Johor Malaysia.