

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการเดี่ยว

การประยุกต์ใช้งานยางธรรมชาติในการเตรียมเมมเบรนเนื้อผสม
เพื่อการผ่านได้ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์/มีเทน

Application of Natural Rubber for Preparation of Mixed
Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Gases Permeation

ผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิรัช ทวีปรีดา

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินรายได้มหาวิทยาลัย (ทุนทั่วไป)

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ประจำปีงบประมาณ 2555 รหัสโครงการ SCI550110S

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัย เรื่อง “การประยุกต์ใช้งานยางธรรมชาติในการเตรียมเมมเบรนเนื้อผสมเพื่อ การผ่าน ใต้ของก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์/มีเทน” ได้รับสนับสนุนจากเงินรายได้ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ประเภททุนทั่วไป ประจำปีงบประมาณ 2555 ผู้วิจัยขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบคุณหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง ดังต่อไปนี้

- ❖ ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ ม.สงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ เครื่องมือ และอุปกรณ์การทำวิจัย
- ❖ สถานีวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเมมเบรน คณะวิทยาศาสตร์ ม.สงขลานครินทร์ ที่กรุณาให้ใช้สถานที่ และเครื่องมือวิจัยในการศึกษาคุณลักษณะของความเป็นเมมเบรนในฟิล์มยาง
- ❖ ศูนย์เครือข่ายความเป็นเลิศด้านนาโนเทคโนโลยีภาคใต้ ม.สงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องวัดมุมสัมผัส (Contact Angle Measurement) และถ่ายภาพแรงอะตอม (Atomic Force Microscope)
- ❖ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอนแห่งชาติ (องค์การมหาชน) อ.เมือง จ.นครราชสีมา ที่ให้ความอนุเคราะห์ beam time สำหรับทำการศึกษาพันธะเชื่อมโยงโดยใช้เทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

ขอขอบคุณผู้ช่วยวิจัย นักวิทยาศาสตร์ และเจ้าหน้าที่ที่เกี่ยวข้องทุกคน ที่ให้ความอนุเคราะห์ ในทุกๆ ด้าน

ผศ.ดร.วิรัช ทวีปรีดา

บทคัดย่อ

เมมเบรนผสมที่เตรียมจากยางธรรมชาติและไคโตซาน โดยการผสมสารละลายไคโตซาน ลงไปในน้ำยางธรรมชาติ ที่สัดส่วนการผสมไคโตซานต่อยางธรรมชาติต่างๆ แล้วทำการศึกษา สมบัติของเมมเบรนเช่น สมบัติทางเคมี สมบัติเชิงกลพลวัต สมบัติทางไฟฟ้า การดูดซับน้ำและเมทานอล และสมบัติด้านสัณฐานวิทยา จากการศึกษาด้วยเทคนิค SEM พบว่าเป็นเมมเบรนเนื้อแน่น โดยการเติมไคโตซานลงไปในยางธรรมชาติมีผลทำให้ค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้น การดูดซับน้ำ สมบัติทางไฟฟ้า ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนและสมบัติการนำโปรตอนจะเพิ่มขึ้นเมื่อ ปริมาณไคโตซานเพิ่มขึ้น และเมื่อผสมซีโอไลต์เข้ากันกับน้ำยางธรรมชาติจะพบว่าซีโอไลต์จะ รวมกลุ่มกันและแยกเฟสออกจากยางธรรมชาติ สอดคล้องกับการลดลงของสมบัติเชิงกล และการเพิ่มขึ้นของสมบัติการดูดซับน้ำ โดยเมมเบรนเนื้อผสมที่ได้จะมีค่าการซึมผ่านของก๊าซ CO_2 ก๊าซ O_2 และก๊าซผสมระหว่าง CO_2 และ CH_4 เพิ่มสูงขึ้น ส่วนอัตราการเลือกผ่านได้ของก๊าซระหว่าง CO_2/N_2 ; O_2/N_2 ; และ CO_2/CH_4 คือ 12.89; 16.30; และ 0.872 ตามลำดับ

Keywords: เมมเบรนเนื้อผสม; น้ำยางธรรมชาติ; ไคโตซาน; ซีโอไลต์

ABSTRACT

Natural rubber - chitosan blended membrane was prepared by mixing chitosan solution with natural rubber latex by varying mass ratio. Chemical properties, dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), electrical properties, water and methanol uptakes, and membrane morphology were determined. From the SEM result, it was found that blended membranes are dense membrane and T_g was increased. Water uptake, electrical properties, and proton conductivity of membranes were increase with increasing chitosan content of blended membrane. Natural rubber mixing with zeolite was found that the zeolite agglomerated and separate from natural rubber phase. The mechanical properties of mixed membrane were dropped but the water uptake was increased with increasing the zeolite content of mixed matrix membrane. However, the mixed matrix membrane enhance the permeability of CO_2 , O_2 , ad CH_4 result in the highest O_2/N_2 selectivity of 16.30, CO_2/N_2 of 12.89, O_2/N_2 of 0.79.

Keywords: mixed matrix membrane; natural rubber latex; chitosan; zeolite

บทสรุปผู้บริหาร

6.1 บทนำ

ระบบการแยกของผสมเพื่อเพิ่มความเข้มข้นหรือเพิ่มความบริสุทธิ์ ทั้งสถานะที่เป็นของแข็ง ของเหลวและก๊าซในโรงงานอุตสาหกรรมมักเกิดปัญหาในด้านประสิทธิภาพในการแยก อีกทั้งการปนเปื้อนสารที่ไม่ต้องการ ส่งผลให้ต้องมีค่าใช้จ่ายในการเพิ่มประสิทธิภาพในการแยก การทำให้บริสุทธิ์และการเพิ่มความเข้มข้น ดังนั้นตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน มีหน่วยงานหรือนักวิจัยได้คิดค้นเทคโนโลยี เพื่อสนองความต้องการในภาคอุตสาหกรรม เช่น โรงงานอุตสาหกรรมประเภทผลิตน้ำตาล ไม้ โรงงานผลิตนม หรือโรงงานแยกก๊าซ เป็นต้น โดยนำเทคนิคต่างๆมาใช้ เช่น การต้มระเหย การกลั่น การกรอง และการใช้เมมเบรน ซึ่งวิธีการแยกหรือกรองด้วยเมมเบรนเป็นวิธีที่เริ่มใช้ในราวปี ค.ศ.1930 และในปี ค.ศ.1963 เริ่มมีการใช้ในอุตสาหกรรม เนื่องจากการกรองด้วยเมมเบรนสามารถดำเนินการได้ภายใต้อุณหภูมิปกติ ใช้พื้นที่น้อย ไม่ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูญเสีย รวมทั้งสะดวกและง่ายในการดำเนินการ ดังนั้นเทคโนโลยีเมมเบรนจึงสามารถใช้งานได้ดีในอุตสาหกรรมการผลิตผลิตภัณฑ์ที่จำเป็นต้องรักษา กลิ่น รสชาติ และสีส้ม ซึ่งประโยชน์ดังกล่าวของการกรองด้วยเทคโนโลยีเมมเบรน ยังสามารถประยุกต์ใช้การกรองน้ำทะเล น้ำกร่อยเพื่อผลิตเป็นน้ำจืด และในขณะเดียวกันเทคโนโลยีเมมเบรนได้ขยายวงกว้างไปสู่ด้านการแพทย์ เช่น ไตเทียม โดยการแยกกรดยูเรีย กรดยูริกและสารอื่นจากเลือด ด้านเภสัชศาสตร์ การผลิตยา เช่น การเคลือบยาด้วยเมมเบรนเพื่อควบคุมการปลดปล่อยยา เช่นเดียวกับกับการนำเทคโนโลยีเมมเบรนมาประยุกต์ใช้งานด้านพลังงานทดแทน ซึ่งการแยกก๊าซชีวภาพโดยพอลิเมอร์เมมเบรนในปัจจุบันได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เช่น พอลิเอไมด์ที่ใช้ในการแยกก๊าซ CO_2 ออกจากก๊าซ CH_4 พอลิซัลโฟนสำหรับการแยกก๊าซ H_2 และเซลลูโลสอะซิเตทสำหรับการแยกก๊าซ CO_2 ออกจากก๊าซชีวภาพ เพื่อเพิ่มปริมาณ CH_4 ของก๊าซชีวภาพให้มากพอต่อการนำไปใช้งานในเครื่องยนต์ที่ใช้ก๊าซชีวภาพ

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาเมมเบรนจากยางธรรมชาติที่อยู่ในรูปของน้ำยางข้น เพื่อประยุกต์ใช้งานด้านเมมเบรนในการแยกก๊าซ โดยการผสมยางธรรมชาติเข้ากับวัสดุชนิดต่างๆ เช่น โคลโคซานซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ และซีโอไลต์ เพื่อช่วยเพิ่มสมบัติการดูดซับก๊าซบางชนิด เช่น CO_2 และ CH_4

6.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาเพื่อความเข้ากันได้ของยางธรรมชาติกับไคโตซาน และซีโอไลต์
2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและคุณลักษณะเมมเบรนด้านการผ่านได้ของก๊าซบางชนิดของเมมเบรนเนื้อผสมที่เตรียมได้เพื่อการประยุกต์ด้านการผลิตก๊าซมีเทนบริสุทธิ์จากก๊าซชีวภาพ
3. เพื่อเพิ่มมูลค่าขางพารา และลดการนำเข้าวัสดุเมมเบรนจากต่างประเทศ

6.3 สรุป

เมมเบรนเนื้อผสมระหว่างยางธรรมชาติกับไคโตซาน

(เอกสารแนบที่ 1)

จากการเตรียมเมมเบรนยางธรรมชาติ และยาง ENR ผสมไคโตซาน พบว่าการผสมไคโตซานเข้ากับยาง ENR โดยการเติมสารละลายไคโตซานลงไประหว่างการสังเคราะห์ยาง ENR นั้น พบว่าค่า Tg ของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นไปได้ว่ายาง ENR มีความเข้ากันได้กับไคโตซานโดยการเกิดพันธะ C-O-C ระหว่างกัน ทั้งนี้การผสมไคโตซานร้อยละ 3 และ 5 โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสม ทำให้ร้อยละของโมล epoxide ลดลงจาก 40% โมล เหลือ 15 % และ 25 % โมลตามลำดับ แต่เมื่อปริมาณไคโตซานเพิ่มเป็นร้อยละ 8 และ 10 จะไม่มีผลต่อร้อยละของโมล epoxide การเติมไคโตซานลงในยาง ENR นั้น ทำให้สมบัติการดูดซับน้ำ สมบัติทางไฟฟ้า และความเป็นขั้วของยางเพิ่มมากขึ้น การขึ้นรูปแผ่นเมมเบรน จะถูกทำให้คงรูปโดยการแช่แผ่นเมมเบรนในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10% v/v โดยเกิดพันธะเชื่อมขวางขึ้นในแผ่นเมมเบรน ทำให้ค่า Tg ของแผ่นเมมเบรนผสมเพิ่มขึ้น การดูดซับน้ำจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อแช่แผ่นเมมเบรนในกรดซัลฟิวริกนาน 10 นาทีแรก แต่ในกรณีของแผ่นเมมเบรนที่เตรียมได้จากสารละลายไคโตซาน สมบัติการดูดซับน้ำและเมทานอลจะลดลงเมื่อแช่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ส่วนค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุของแผ่นเมมเบรนที่เตรียมได้จากยาง ENR และยาง ENR ที่ผสมไคโตซานจะมีค่าลดลงเมื่อแช่ในสารละลายกรดซัลฟิวริกนานขึ้น ในขณะที่แผ่นเมมเบรนที่เตรียมได้จากสารละลายไคโตซานมีค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนสูงขึ้น และมีค่าสูงกว่ายาง ENR มาก หลังจากแช่แผ่นเมมเบรนในสารละลายกรดซัลฟิวริก

เมมเบรนเนื้อผสมระหว่างยางธรรมชาติซีโอไลต์

(เอกสารแนบที่ 2)

การผสมซีโอไลต์ชนิด 4A ลงในน้ำยางธรรมชาติพบว่า ซีโอไลต์สามารถกระจายตัวได้อย่างดีเมื่อผสมลงไปปริมาณ 1 และ 3 phr แต่เมื่อเพิ่มปริมาณเป็น 5 และ 10 phr ซีโอไลต์จะแยกชั้น โดยการผสมซีโอไลต์ลงในเยื่อแผ่นยางธรรมชาติแทบจะไม่มีผลต่อการดูดซับน้ำ เมื่อเปรียบเทียบกับเยื่อแผ่นยางธรรมชาติที่ไม่ผสมซีโอไลต์ และไม่สามารถดูดซับเอทานอลได้เลยเช่นเดียวกับเยื่อแผ่นยางธรรมชาติ ส่วนค่าการทนต่อแรงดึงก่อนการบ่มแรงลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณซีโอไลต์เพิ่มขึ้น และพบว่า การผสมซีโอไลต์ลงในเยื่อแผ่นยางธรรมชาติช่วยให้ความเสถียรต่อความร้อนของเยื่อแผ่นยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น เยื่อแผ่นยางธรรมชาติ และเยื่อแผ่นยางธรรมชาติที่ผสมซีโอไลต์ เมื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพการกรองผ่านแบบปิดตาย พบว่าเยื่อที่ได้มีผิวแน่นที่สามารถนำไปใช้ทดสอบการแยกก๊าซผสมได้ โดยเยื่อแผ่นยางธรรมชาติที่ผสมซีโอไลต์ในปริมาณ 3 phr จะมีการซึมผ่านของก๊าซ CO_2 ก๊าซ O_2 และก๊าซผสมระหว่าง CO_2 และ CH_4 เพิ่มสูงขึ้น ส่วนอัตราการเลือกผ่านได้ของก๊าซระหว่าง CO_2/N_2 ; O_2/N_2 ; และ CO_2/CH_4 คือ 12.89; 16.30; และ 0.872 ตามลำดับ แสดงว่าเยื่อแผ่นยางธรรมชาติที่ผสมซีโอไลต์สามารถนำไปใช้ในกระบวนการเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กับก๊าซชีวภาพโดยทำให้ได้ปริมาณก๊าซ CH_4 เพิ่มขึ้น

6.4 เอกสารอ้างอิง

- ธนิตพร นาคกุล. 2552. ความเป็นไปได้ของการเตรียมเมมเบรนจากน้ำยางธรรมชาติ. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- นิสากกร ปานประสงศ์. 2546. ซีโอไลต์ เคมีที่ไม่ธรรมดา. อพเคท. 18ม 192.(กันยายน): 83-85.
- พงษ์ธร แซ่ฮ่วย. 2548. สารเคมียาง. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ.
- ยุคล มั่นทะจิตร. 2540. ซีโอไลต์. ข่าวสารการธรณี. 42, 4: 58-61.
- Al-Juaied, M. A.; Thundyil, M. J. and Koros, W. J., Performance of natural gas membranes in the presence of heavy hydrocarbons, J. Membr. Sci. 2006, 274 (1-2), 227-243.
- Amornchaiyapitak, C.; Taweepreda, W.; Tangboriboonrat P., Modification of epoxidised natural rubber film surface by polymerisation of methyl methacrylate, Eur Polym. J., 2008, 44(6), 1782-1788.

- Baker, C.S.L. and Gelling, I.R. 1987. Epoxidized Natural Rubber: In Development in Rubber Technology, A. Whelan and K.S. Lee, editor. Elsevier Applied Science Publisher, London, 87-117.
- Chen, V.; Fane, A. G.; Madaeni, S.; and Wenten, I. G., Particle deposition during membrane filtration of colloids: Transition between concentration polarization and cake formation, *J. Membr. Sci.* 1997, 125, 109–122.
- Gelling, I.R. and Porter, M. 1988. Natural Rubber Science and Technology. (Roberts A.D., ed.), Oxford University Press, Oxford, 359-362.
- Graham, T., On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa, *Philos. Magazine and J. of Sci.* 1866, 32, 401.
- Hwang, S.-T. and Kammermeyer, K. 1975. *Membranes in Separations*, John Wiley & Sons, Inc.
- Ismail, A.F.; Kusworo, T.D.; Widiassa, I.N. and Johari, S., CO₂ Removal from biogas using carbon nanotubes mixed matrix membranes, *Internai. J. of Sci. and Eng.* 2010, 1(1), 1-6.
- Kesting, R.E. and Fritzsche, A.K. 1993. *Polymeric Gas Separation Membranes*, John Wiley & Sons, Inc.
- Koros, W.J. and Fleming, G.K., Membrane-based gas separation. Review, *J. Membr. Sci.* 1993, 83, 1-80.
- Paul, D.R. and Yampolskii, Y.P. 1994. *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Lee, K.-H. and Hwang, S.-T., The transport of condensable vapors through a microporous vycor glass membrane, *J. Colloid and Interface Science* 1986, 110(2), 544-555.
- Sato, K. and Katayama, M., Gas Exchange Apparatus Using Improved Silicone Rubber Hollow Fiber, U.S. Pat. 5,964,725 Oct. 12, 1999.
- Scholes, C.A.; Kentish, S.E. and Stevens, G.W., Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications, *Recent Patents on Chemical Engineering* 2008, 1, 52-66.
- Wang, S.; Qin, Y.; Cabral, J.M., Hollow-fiber gas-membrane process for removal of NH₃ from solution of NH₃ and CO₂, *AIChE Journal* 1996, 42(7), 1945-1956.
- 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.

ภาคผนวก

7.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (เอกสารประกอบที่ 1)

- Taweepreda, W., Dynamic Mechanical and Dielectric Properties of Modified Surface Chitosan/Natural Rubber Latex, Sains Malaysiana 2014, 43(2), 241-245. (IF = 0.204).

7.2 ผลการวิจัยส่วนที่ยังไม่ได้ตีพิมพ์แต่อยู่ในวัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย (เอกสารประกอบที่ 2)

- Taweepreda, W.; Narkkul, T., Fabrication and Characterization of natural rubber-molecular sieve mixed matrix gas separation membrane, in submitted.

7.3 ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะสำหรับการวิจัยต่อไป

-

7.4 บทความวิจัยที่นำเสนอที่ประชุมวิชาการ (Proceeding) (ถ้ามี)

-

Dynamic Mechanical and Dielectric Properties of Modified Surface Chitosan/Natural Rubber Latex

(Sifat Mekanik Dinamik dan Dielektrik Permukaan Chitosan yang Diubahsuai/Lateks Getah Asli)

WIRACH TAWEEPRED^a*

ABSTRACT

Biodegradable polymeric films, obtained from chitosan/natural rubber latex (CS/NRL) blends with different compositions, have been prepared by wetting process. The blends were characterized by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and found that the CS/NRL blends are thermodynamically incompatible. This is evident from the presence of two glass transitions, corresponding to CS and NRL phases in the blend. The mechanical properties of the CS/NRL blends were improved with increasing the amount of chitosan and after surface treatment with sulphuric acid due to the sulfonate ionic interaction. The dielectric properties was determined using Precision LCR meter in the frequency range 75 kHz up to 30 MHz. After CS/NRL surface treatment with sulphuric acid at high content of chitosan showed the highest dielectric constant. The surface properties of the CS/NRL blend films before and after surface treatment were confirmed by atomic force microscopy (AFM), respectively.

Keywords: Biopolymer; chitosan; dielectric properties; natural rubber; surface modification

ABSTRAK

Penggunaan filem terbiourai yang diperolehi daripada campuran (CS/NRL) lateks getah asli/kitosan dengan komposisi yang berbeza, telah disediakan secara proses basah. Campuran dicirikan menggunakan teknik analisis haba mekanik dinamik (DMTA) dan mendapati bahawa campuran CS/NRL semula jadi tidak serasi. Ini adalah jelas daripada kewujudan dua peralihan kaca, yang sesuai dengan fasa CS dan NRL dalam adunan. Sifat mekanik campuran CS/NRL telah dipertingkatkan dengan meningkatkan jumlah kitosan dan selepas rawatan permukaan menggunakan asid sulfurik berlaku interaksi ionik sulfonat. Sifat dielektrik ditentukan menggunakan LCR ketepatan meter dalam kekerapan julat 75 kHz sehingga 30 MHz. Selepas rawatan permukaan CS/NRL dengan asid sulfurik pada kandungan yang tinggi daripada kitosan menunjukkan berlakunya pembentukan malar dielektrik yang tertinggi. Sifat permukaan CS/NRL menggabungkan filem sebelum dan selepas rawatan permukaan telah disahkan masing-masing oleh mikroskop berkuat-kuasa atom (AFM).

Kata kunci: Getah asli; kitosan; permukaan pengubahsuai; polimer-Bio ditawarkan; sifat dielektrik

INTRODUCTION

Natural rubber (NR) has excellent mechanical properties but it likes any other polymers which are composed with highly unsaturated chain that is susceptible to oxidative degradation. A number of publications deal with incorporation of hydrophilic biopolymer such as chitosan with NR to obtain higher permeability (Ismail et al. 2011; Sapuan et al. 2011) and selectivity as well as good thermal stability (Clarizia et al. 2004; Kittur et al. 2005). 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 (Warichapichart et al. 2009). Incorporation of chitosan with NR has been done via solution blend (homogeneous reaction) and dry blend (heterogeneous reaction). Solution blend of chitosan with NR was found that the both of permeation flux and separation selectivity of water-isopropanol mixtures were

increased with increasing chitosan content (Kittur et al. 2005; White et al. 2010).

In this study, the membrane was prepared from incorporation of chitosan with NR to improve their properties as well as the conductivity of NR film. The main propose of this research was the development of bio-materials for electrolyte membrane. The effects of sulfuric acid membrane surface treatment on the physical and electrical properties were also investigated.

METHODS

High ammonia concentrated NR latex (NRL) with dry rubber content (DRC) 60.1% by weight was purchased from Chalong Latex Industry, Songkla, Thailand. Chitosan (deacetylation degree of 85% with average molecular weight is 500000 g/mol) was purchased from Seafresh Industry Public Co., Ltd. Three gram of chitosan was dissolved in 97 g of acetic acid solution (10% v/v) by stirring for 48 h and filtering to remove undissolved matter.

The chitosan solution was directly mixed with NRL (DRC = 40% by weight in the presence with stabilizer 0.5% by weight) by varying weight ratio between chitosan solution and NRL as illustrated in Table 1.

TABLE 1. Composition of polymer blend film between chitosan and NRL

Sample	Weight (g)	
	Chitosan	NRL
CA3NS0590	90	10
CA3NS0592	92	8
CA3NS0594	94	6
CA3NS0596	96	4
CA3NS0598	98	2

The mixture was poured into petri dish and followed by drying at room temperature. The polymer films were neutralized by immersing in 4% (w/v) NaOH solution and washing with water until the waste washing water pH reached closed to 7.0. The resulting polymer films were left to dry at room temperature in a dust free chamber.

The dynamic mechanical properties of the 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 -100 to 200°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 the 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 (1) and (2):

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Z_i|, \quad (1)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_i^2}, \quad (2)$$

where Z_i 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'), loss modulus (E'') and loss tangent ($\tan \delta$) of the biopolymeric blending

film is recorded as a function of temperature from -100 to 200°C and showed in Figure 1. In Figure 1, the storage modulus is found to increase with incorporation of chitosan with NR below the glass transition. The incorporation of NR has improved the stiffness of the chitosan 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 decrease with incorporation of Chitosan with NR. 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 increased indicates good interaction between NR and chitosan.

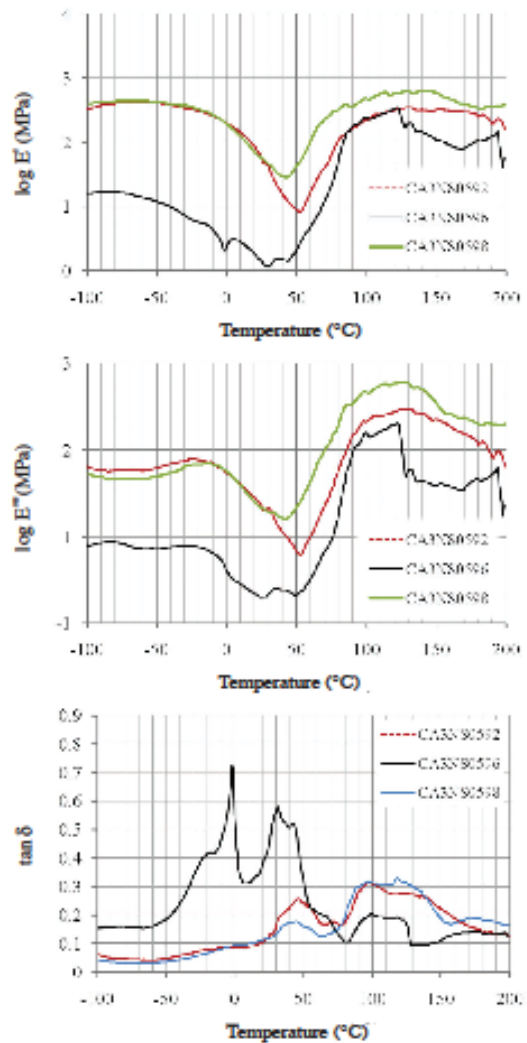


FIGURE 1. Dynamic mechanical thermal properties of chitosan incorporated with NR with difference compositions: (a) $\tan \delta$, (b) $\log E''$ and (c) $\log E'$ versus temperature

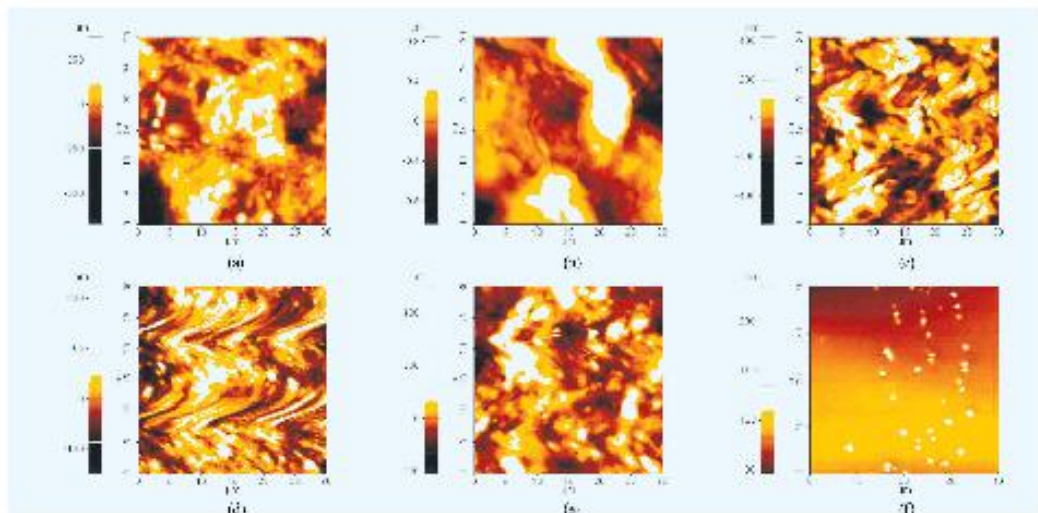


FIGURE 2. AFM topology images of chitosan (f) and chitosan blending with natural rubber CA3NS0590 (a) 8% CA3NS0592 (b) CA3NS0594 (c) CA3NS0596 (d) and CA3NS0598 (e)

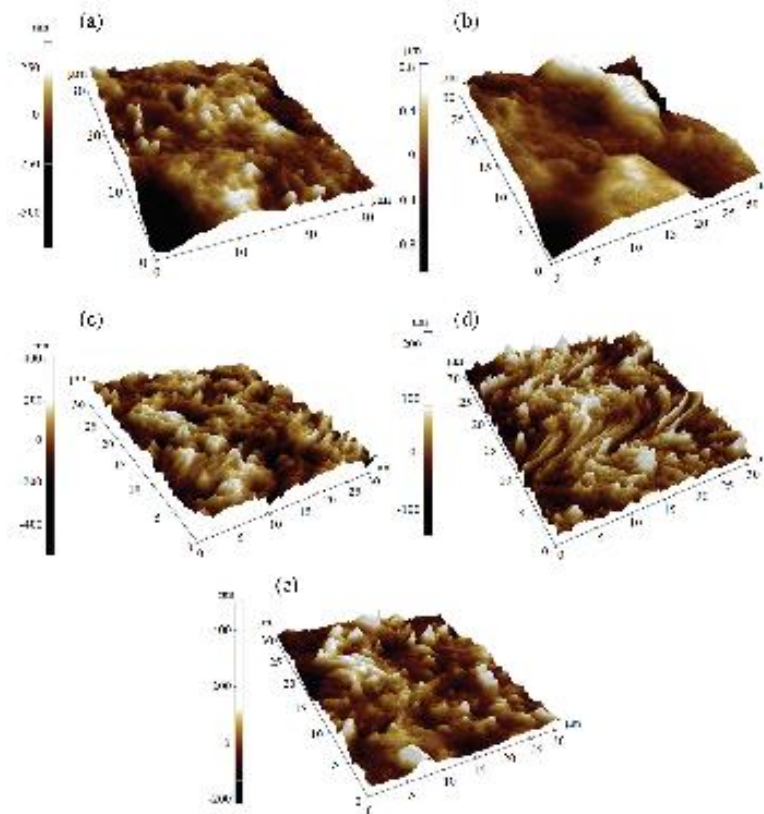


FIGURE 3. AFM 3-dimension images of chitosan blending with natural rubber CA3NS0590 (a) 8% CA3NS0592 (b) CA3NS0594 (c) CA3NS0596 (d) and CA3NS0598 (e)

SURFACE PROPERTIES

The AFM micrographs in Figures 2 and 3 clearly show that the chitosan incorporated with NR formed the aggregate structure with high surface roughness. The surface roughness average (R_a) and root mean squared (R_q) were calculated and shown in Table 2.

TABLE 2. Surface roughness values of membrane on mica substrate

Membrane	R_a (nm)	R_q (nm)
CA3NS0590	87	121
CA3NS0592	235	307
CA3NS0594	84	104
CA3NS0596	35	44
CA3NS0598	50	65
Chitosan	10	12

DIELECTRIC PROPERTIES

The permittivity and dielectric loss of polymer films were measured over the frequency range from 75 kHz up to 30 MHz at room temperature. The dielectric constant of the polymer film with higher content of chitosan increased as shown in Figure 4. Blending of chitosan with NR, dense NR film was formed and covered chitosan particles resulted in the film conductivity is decreased. The NR phase was removed after immersing the polymer film in sulfuric acid solution. The dielectric properties increased with

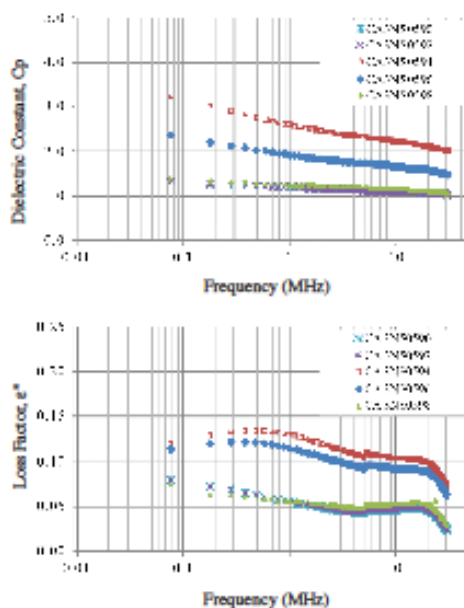


FIGURE 4. Dielectric properties of chitosan membrane varying NR content

increasing the immersing time as shown in Figure 5 as well as the dielectric loss as shown in Figure 6. The chitosan blending with high content of NR, sulfonate ionic interaction was occurred in NR phase after immersing the polymer film in sulfuric acid for longer time. Both of interfacial polarization and conductivity are increased.

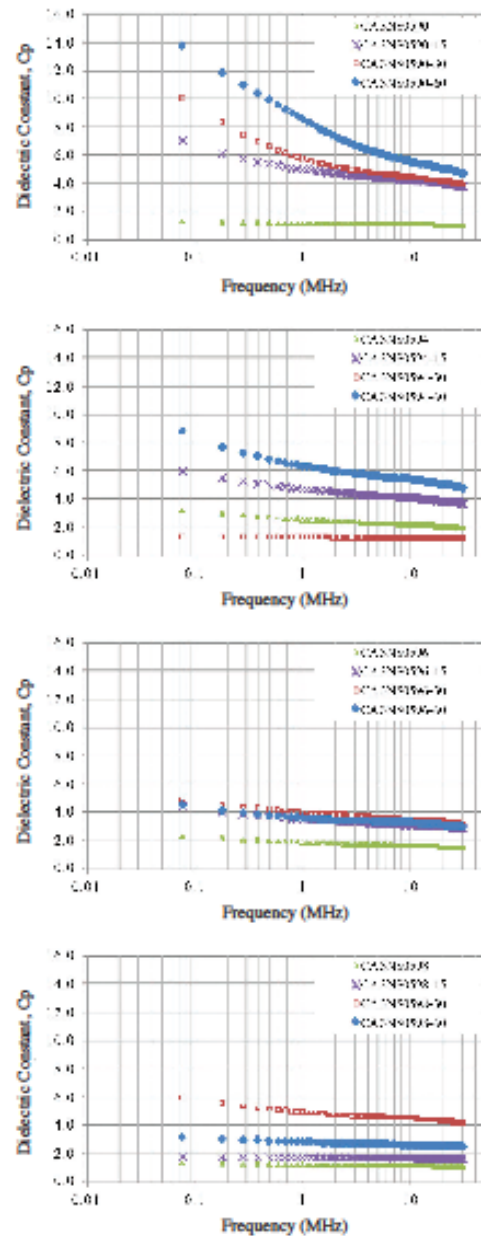


FIGURE 5. Dielectric properties of polymer films after surface treatment with sulfuric acid

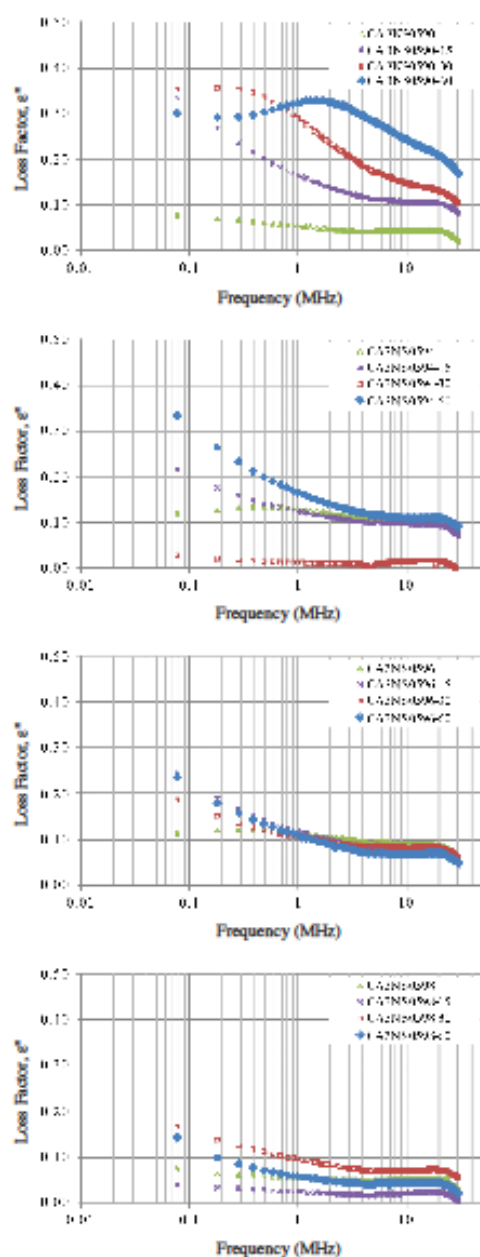


FIGURE 6. Dielectric loss of polymer films after surface treatment with sulfuric acid

The dielectric properties of polymer films with lower concentration of NR were not changed with increasing time of immersing time.

CONCLUSION

The membrane obtained from the incorporation of chitosan with NR was found that the mechanical property is improved. The dielectric constant revealed with interfacial polarization and conductivity of polymer film is mainly changed with NR content. NR film was formed and covered chitosan particle and degraded after immersing in sulfuric acid. The sulfonate ionic interaction between NR and sulfate group was observed by dielectric measurement.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Prince of Songkla University for the research grant (contact reference number SCIS50110S).

REFERENCES

- Clarizia, G., Algieri, C. & Drioli, E. 2004. Filler-polymer combination: A route to modify gas transport properties of a polymeric membrane. *Polymer* 45: 5671-5681.
- Ismail, H., Shaari, S.M. & 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. *Polymer Testing* 30(7): 784-790.
- Kitra, A.A., Kulkarni, S.S., Aralaguppi, M.I. & Kariduraganavar, M.Y. 2005. Preparation and characterization of novel pervaporation membranes for the separation of water-isopropanol mixtures using chitosan and NaY zeolite. *Journal of Membrane Science* 247: 75-86.
- 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. 2011. The effect of chitosan loading on the properties of chitosan filled epoxidized natural rubber compound. *Key Engineering Materials* 851: 471-472.
- Wanichapichart, P., Sungkum, R., Taweepreeda, W. & Nisoa, M. 2009. Characteristics of chitosan membranes modified by argon plasmas. *Surf. Coat. Technol.* 203(17-18): 2531-2535.
- White, J.C., Dutta, P.K., Shqau, K. & Verweij, H. 2010. Synthesis of ultrathin zeolite Y membranes and their application for separation of carbon dioxide and nitrogen gases. *Langmuir* 26(12): 10287-10293.

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

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

Received: 5 February 2013

Accepted: 30 July 2013

Fabrication and Characterization of natural rubber- molecular sieve mixed matrix gas separation membrane

Wirach Taweepreda^{1*} and Tanittapron Narkkul¹

¹Membrane Science and Technology Research Center (MSTRC), Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Songkhla 90110, THAILAND

Tel : + 66 86 7785004 , Fax :+ 66 74 446925 , email : wirach.t@psu.ac.th)

Abstract

In the present study, the mixed matrix membrane (MMM) prepared from natural rubber (NR) composited with molecular sieve has been investigated and characterization. The mechanical properties of MMM were improved with high loading molecular sieve. The molecular sieves were segregated from rubber phase and formed mesoporous film after vulcanization process. The mesoporous of MMM leads to high water uptake which is revealed a preferential sorption to water while methanol uptake is slightly increased with increasing molecular sieve content. Gas permeabilities of the MMMs with special reference to type of gases, pressure, and molecular sieve loading were found that the permeability ratio of CO₂ to CH₄ showed a maximum value at 35. These permeability behaviors were examined in terms of the gas diffusion coefficient and solubility. The mechanical properties and morphology of the MMMs were investigated using dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA) and scanning electron microscopy (SEM), respectively.

Keywords: Natural Rubber, Zeolite, Membrane, Gas Permeation

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 publications¹⁻⁴ deals with incorporation of hydrophilic molecular sieve such as zeolite with the polymer matrix so called the mixed matrix membranes (MMMs). Generally, zeolite is used widely in chemical and physical processes as catalysis and separation media because of high surface area, high void volume, and uniform pore size distribution. Incorporation of zeolite with chitosan membrane was found that the both of permeation flux and separation selectivity of water-isopropanol mixtures were increased with increasing zeolite content³. The membrane properties of hydrophobic silicone rubber membrane were also improved with incorporation of alcohol-selective zeolite.⁵

In this study, the membrane prepared from incorporation of zeolite with natural rubber (NR) and chitosan were characterized of physical and dielectric properties.

Experimental

Material and Methods:

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 50oC for 1 hour before dried at 80°C in oven for 12 hours.

Table 1 Formulation of NR compound (phr = part per hundred of rubber)

Ingredient	Dry weight (phr)	Wet weight (g)
60% HA NRL	100	167
10% KOH solution	0.25	2.5
10% Potassium Oleate Emulsion	0.20	2.0
50% Sulfur dispersion	1.0	2.0
50% ZBDC dispersion	1.0	2.0
50% Lowinox CPL dispersion	0.75	1.5
50% ZnO dispersion	0.5	1.0
50% Molecular sieve	vary	vary

Characterizations:

Mechanical Properties

The membrane was punched into dump-bell shape (die C) out from the compression molded. The tensile strength, 300% modulus, and elongation at break of samples were measured according to the ASTM D412 by using LLOYD instrument with a crosshead speed of 500 mm/min. The aged samples in the oven at 70°C for 7 days were measured and compared.

Surface Properties

Surface morphology of membrane was studied using scanning electron microscope (SEM), JEOL JSM-5800 LV and atomic force microscopy (AFM). The AFM measurements (True Non-Contact ModeTM, Park System XE70) were conducted under ambient condition. The silicon nitride cantilever probe vibrates near resonant frequency of piezoelectric modulator passes over a film surface which was placed on a

pre-cleaned mica substrate, and correlate changes in the cantilever's vibrations to topographical features. The membrane was cut into circular shape with 2 cm diameter. The thickness and initial weight of the samples were taken. The increasing weight of sample was investigated every 5 minutes after the sample was soaked in water which kept in bottle by electronic balance. The weighted sample was then immediately replaced into the bottle until the equilibrium was attained. The experimental was also carried out using ethanol. The solvent sorption of the sample (S) was computed using the following equation,

$$S = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

Where S is the percentage of solvent sorption, W_s is the weight of sample after soaked in the solvent until the equilibrium was attained and W_d is the initial weight of sample.

Results and Discussion

Mechanical Properties of MMMs

The tensile strength of MMMs was slightly decreased with increasing amount of zeolite as well as the elongation at break as shown in figure 1. The results indicated that zeolite particles were formed aggregate structure and dispersed in the polymer matrix. The properties of MMMs after thermal aging are improved because incorporated zeolite interconnected micro channels assists heat convection in the polymer matrix.

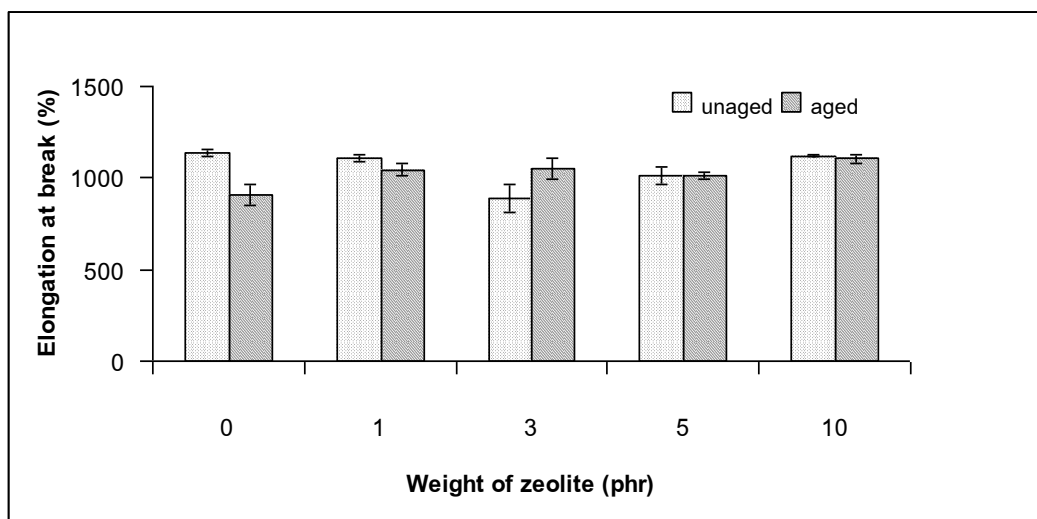
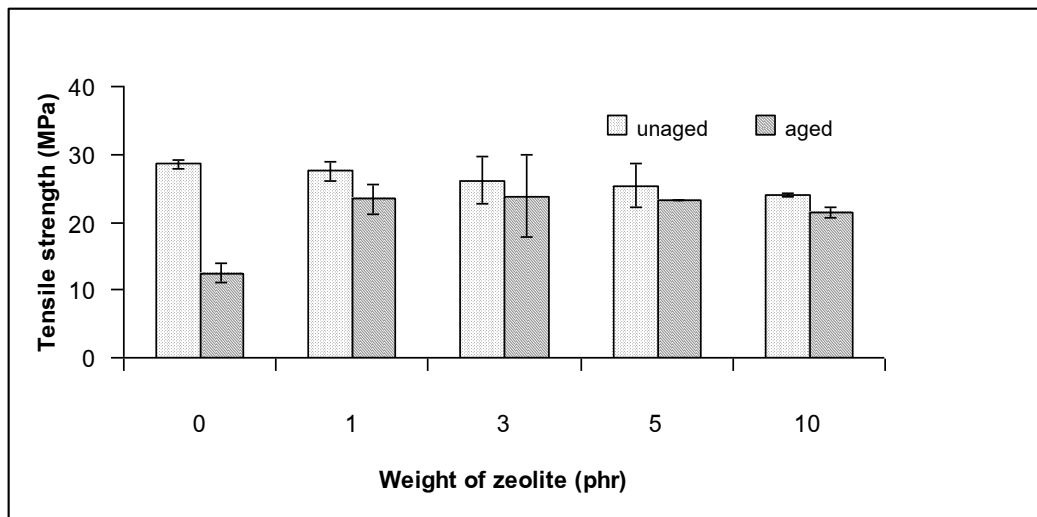


Figure 1 Mechanical properties of MMMs

Surface Properties of MMMs

The micrographs in figure 2 clearly showed that zeolite particles were separated and formed aggregate structure at membrane surface due to immiscible of the mixtures results in high water uptake of MMMs with higher zeolite content as illustrated in figure 3. Zeolite is rigid crystalline structure which is not labile to most polar and non-polar solvents so that when embedding the membrane, the swelling could be maintained.

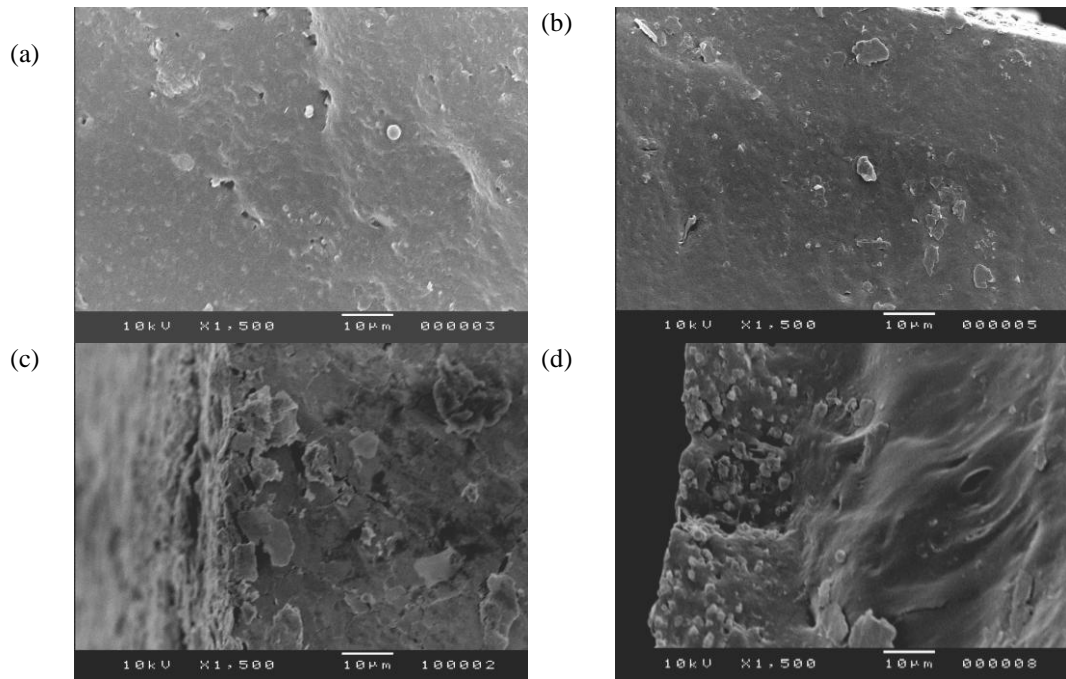


Figure2 Cross-section SEM images of MMMs composted with varied concentration of molecular sieve: (a) 1% (b) 3% (c) 5% and (d) 10% by weight



Figure3 Water uptake of MMMs

Gas Permeation

In this study, the effects of zeolites content on the gas permeabilities of MMMs were studied. The MMMs was measured on permeation, retention and gas components by Gas Chromatography (GC). At the single gas measurements, they were shown that the highest CO₂ permeability of 4.24 Barrer, O₂ permeability of 5.38 Barrer and N₂ permeability of 0.33 Barrer resulted in the highest O₂/N₂ selectivity of 16.30, CO₂/N₂ of 12.89, O₂/N₂ of 0.79.

Conclusions

MMMs obtained from the incorporation of zeolite with ENR-chitosan blend was found that the thermal property is improved with higher content of zeolite. The dielectric constant revealed with interfacial polarization and conductivity of MMMs 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.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Prince of Songkla University for the research grant (contact reference number SCI550110S).

References

1. C. Sirisinha, S. Baulek-Limcharoen, J. Thunyarittikorn, *J.Appl.Polym.Sci.*, **82**, 1232-1237 (2001).
2. S. Al-Malaika, *Polym.Degrad.Stab.*, **34**, 1-36 (1991).
3. L.V. Abad, L.S. Rellve, C.T. Aranilla, A.K. Aliganga, C.M. San Diego, A.M. dela Rosa, *Polym.Degrad.Stab.*, **76**, 275-279 (2002).
4. P.B. Sulekha, R. Joseph, K.E. George, *Polym.Degrad.Stab.*, **63**, 225-230 (1999).
5. Y. Li, Z. Zheng, C. Xu, C. Ren, Z. Zhang, Z. Xie, *J.Appl.Polym.Sci.*, **90**, 306-309 (2003).
6. W. Klysubun, P. Sombunchoo, N. Wongprachanukul, P. Tarawarakarn, S. Klinkhico, J. Chaiprapa, P. Songsiriritthigul, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **582**, pp. 87-89 (2007)
7. W. Taweepreda, R. Nu-Mard, W. Pattanasiriwisawa, P. Songsiriritthigul, *J. of Phys.: Conference Series*, **190**, 012150 (2009).

Table 2 Gas permeability and selectivity properties of NR membrane mixed with zeolite 3 phr tested at different pressures

Selective layer	Pressure (bar)	¹ Permeability (Barrer)			Ideal selectivity		
		CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂
NR-Z3 MMM	1.0	4.24	5.38	0.33	12.89	16.30	0.79
	1.5	5.35	7.37	1.08	4.95	6.82	0.72
	2.0	13.88	16.67	4.39	3.16	3.79	0.83
	2.5	20.62	22.34	12.93	1.59	1.73	0.92

¹Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP).cm/s.cm²cmHg

Table 3 The composition of permeate and retentate streams (feed mixture: 60% volume of CH₄ and 40% volume of CO₂) with NR-Z3 MMM at 1-2.5 bar feed pressure, operating flow time 5 minute and 25 °C.

Pressure (bar)	Permeate compositions		Retentate compositions	
	CO ₂ (vol%)	CH ₄ (vol%)	CO ₂ (vol%)	CH ₄ (vol%)
1.0	47.54 ± 0.19	52.33 ± 0.19	33.72 ± 0.12	66.38 ± 0.32
1.5	46.11 ± 0.18	53.67 ± 0.14	34.21 ± 0.17	63.47 ± 0.17
2.0	41.33 ± 0.11	58.04 ± 0.24	36.33 ± 0.02	61.30 ± 0.30
2.5	40.67 ± 0.31	58.13 ± 0.36	37.73 ± 0.10	61.20 ± 0.18