

**สมบัติเชิงความร้อนและเชิงกลของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมของพอลิไวนิล
แอลกอฮอล์กับซีโอไลต์ 4 เอ ที่กราฟต์ด้วยพอลิ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต)**
**Thermal and Mechanical Properties of Mixed Matrix Membranes
from Poly (Vinyl Alcohol) Filled with Zeolite 4A-Graft-Poly
(2-Hydroxyethyl Methacrylate)**

กฤษณยานี ราชพลแสนวงศ์^{1*} และ สันติ คุณทรัพย์²
Kunthaya Ratchaphonsaenwong^{1*} and Santi Khoonsap²

บทคัดย่อ

เตรียมเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) กับซีโอไลต์ 4 เอ ที่กราฟต์กับพอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต (PHEMA) โดยทำการเชื่อมขวาง PVA ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ (GA) ทำการกราฟต์ PHEMA บนอนุภาคของซีโอไลต์พบว่า ที่ร้อยละของการกราฟต์ (%G) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ (HEMA) เพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ 40%โดยน้ำหนักการเกิดกราฟต์ของ PHEMA บนพื้นผิวอนุภาคซีโอไลต์สามารถยืนยันได้ด้วยเครื่องฟลูอิดเรย์ทรานส์ฟอर्मอินฟราเรด สเปกโตรมิเตอร์ FT-IR ศึกษาการสลายตัวเชิงความร้อนด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมทรี/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาไลเซอร์(TG/DTA) พบว่าเกิดการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของ PVA และไตรเมทรอกซีไวนิลไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 230 – 300 องศาเซลเซียส และการสลายตัวของสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 350-530 องศาเซลเซียส ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC) และเครื่องศึกษาสมบัติเชิงพลวัตของวัสดุ (DMA) พบว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) มีค่าใกล้เคียงกับค่า T_g ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ส่วนสมบัติเชิงกลของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมพบว่าค่ามอดุลัสมีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของอนุภาคซีโอไลต์ที่กราฟต์ด้วยพอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต แต่ค่าการทนแรงดึงมีค่าลดลงเนื่องจากเกิดการเกาะกัน (Aggregate) ของอนุภาคซีโอไลต์ 4 เอที่กราฟต์บนเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมโดยศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) ค่าการบวมตัวมีค่าลดลงตามปริมาณซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้นในเยื่อเลือกผ่าน

คำสำคัญ: พอลิ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสม

สมบัติเชิงความร้อน ซีโอไลต์ 4 เอ สมบัติเชิงกล

Abstract

The Mixed Matrix Membranes (MMMs) were prepared from Polyvinyl alcohol (PVA) crosslinking with glutaraldehyde (GA) embedded with modified zeolite 4A was grafted with Poly (2-hydroxyethylmethacrylate) (PHEMA). It was found the %G was increased with the HEMA monomer increased and maximum was 40%w of HEMA monomer. The FT-IR spectra confirmed the grafting of PHEMA on the zeolite particles. The thermal behavior can be characterized by Thermogravimetry/ Differential Thermal Analyzer (TG/ DTA). It was found the weight loss of hydroxyl group of PVA and Trimethoxyvinylsilane were 230- 300°C and the main chain degradation

¹งานวิจัยและบริการวิชาการ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ขอนแก่น 40002

¹Research and Academic services, Faculty of Science, KhonKaen University, KhonKaen 40002

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ขอนแก่น 40002

²Department of chemistry, Faculty of Science, KhonKaen University, KhonKaen 40002

*Corresponding author: e-mail: phikra@kku.ac.th

Received: 27 August 2019, Accepted: 4 October 2019, Published: 21 October 2019



of polymer was 350-530°C. The glass transition temperature (T_g) of MMMs was close to T_g of PVA examined by Differential Scanning Calorimeter (DSC) and Dynamic Mechanical Analyzer (DMA). The mechanical properties were measurement by tensile testing found that the Young's modulus increased with grafted zeolite increased, whereas the elongation decreased because the grafted zeolite 4A aggregated in MMMs as characterized by Scanning Electron Microscope (SEM) and Atomic Force Microscope (AFM). Swelling measurement were carried out both water and ethanol, it was found the swelling degree in water decreased with increased zeolite loading in membranes.

Keywords: poly(2-hydroxyethylmethacrylate), polyvinyl alcohol, mix matrix membrane, thermal properties, zeolite 4 A, mechanical properties

บทนำ

ในการผลิตเอทานอลโดยกระบวนการกลั่น ไม่สามารถแยกเอทานอลได้ทุกสัดส่วนการผสม เนื่องจากน้ำกับเอทานอล มีสมบัติเป็นสารละลายที่มีองค์ประกอบเหมือนกันในสภาวะของเหลวและไอ (azeotropic) ดังนั้นถ้าจะแยกเอทานอลให้บริสุทธิ์จึงต้องใช้วิธีการแยกแบบอื่น เช่น การเติมตัวดูดซับบางตัวลงไป เพื่อใช้ในการดูดซับน้ำ เช่น สารจำพวกอะลูมิเนียมซิลิเกต (Chopade, 2015) เป็นต้น แต่ข้อจำกัดของสารที่ใช้ในการดูดซับน้ำคือต้องใช้เวลาในการดูดซับน้ำและต้องได้น้ำออกเมื่อต้องการนำกลับมาใช้ใหม่ ทำให้ไม่สามารถทำงานแบบต่อเนื่องได้ อีกวิธีการหนึ่งคือ การแยกโดยใช้เยื่อเลือกผ่านจะมีข้อดีกว่าการแยกโดยการกลั่นคือ กลไกการทำงานขึ้นอยู่กับความสามารถในการดูดซับสารของเยื่อเลือกผ่าน และการแพร่ของสารที่ต้องการแยก โดยไม่ต้องอาศัยความแตกต่างของสมดุลของเหลว-ไอ และใช้พลังงานน้อยกว่าการกลั่น อีกทั้งยังสามารถนำมาใช้ในกระบวนการต่อเนื่องได้ และสามารถนำสารที่แยกได้ไปใช้ได้อีกที่ การเตรียมเยื่อเลือกผ่านโดยทั่วไปสามารถเตรียมได้จากสารหลายชนิด พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ก็เป็นอีกชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาใช้ในการเตรียมเยื่อเลือกผ่านสำหรับการแยกน้ำออกจากของผสมของน้ำกับสารอินทรีย์ (Alghezawiet *et al.*, 2005; Lue and Shieh, 2009; Chen *et al.*, 2010; Amnuaypanich *et al.*, 2009; Dubey *et al.*, 2005) เนื่องจากมีสมบัติเป็น ไฮโดรฟิลิก (hydrophilic) แต่พอลิไวนิลแอลกอฮอล์มักเกิดการบวมตัวมากในกรณีที่ของผสมมีสัดส่วนของน้ำอยู่สูง ดังนั้นหนึ่งในวิธีลดการบวมตัวน้ำคือการใส่เยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสม ซึ่งเป็นการนำพอลิเมอร์ผสมกับวัสดุอินทรีย์ ที่มีโครงสร้างที่มีรูพรุนขนาดเล็ก เช่น ซีโอไลต์ 4 เอ ซิลิกา (Amnuaypanich *et al.*, 2009; Guan *et al.*, 2005; Shah *et al.*, 2000) โดยขนาดรูพรุนที่เล็กกว่าโมเลกุลของสารอินทรีย์แต่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดโมเลกุลของน้ำ นอกจากช่วยลดการบวมตัวของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์แล้วยังช่วยให้ค่าการแยกดีขึ้น (Patil, 2016) หรือการกราฟต์และเชื่อมขวางทางธรรมชาติกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เพื่อลดความชอบน้ำ (hydrophilic) ของ PVA (จริยา, 2552) จากการศึกษาการแยกน้ำออกจากสารละลายอะซีโตนด้วยเทคนิคเพอร์แวนพอเรชันโดยใช้เยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ กับซีโอไลต์ 4 เอ ที่กราฟต์ด้วยพอลิ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) (Khoonsap *et al.*, 2010) พบว่าการบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านจะลดลงเมื่อการเติมกราฟต์ซีโอไลต์ที่ปริมาณมากขึ้น และทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับน้ำเพิ่มขึ้นโดยเฉพาะเมื่อสัดส่วนของน้ำในของผสมน้ำกับอะซีโตนน้อย ข้อดีของการกราฟต์พอลิเมอร์บนอนุภาคของซีโอไลต์ Kusworo และคณะ (2008) พบว่าการกราฟต์พอลิเมอร์ทำให้การเคลื่อนที่ของสายโซ่ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ลำบากขึ้นทำให้เกิดการบวมน้อยลงเมื่อนำไปแยกแก๊สออกซิเจน

เยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสม ถูกนำมาใช้ใช้งานในเทคโนโลยีเยื่อเลือกผ่านแบบกระบวนการเพอร์แวนพอเรชัน เนื่องจากเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการแยกสูงแต่ราคาถูก ซึ่งกระบวนการเพอร์แวนพอเรชัน คือการใช้งานที่สภาวะที่มีความดันสุญญากาศ และใช้งานในสภาวะที่มีสารละลายซึ่งเหมาะสมกับสารที่ละลายตัวได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน เช่น เอทานอล, อะซีโตน เป็นต้น แม้ว่าอุณหภูมิการใช้งานจะเป็นอุณหภูมิห้อง แต่เมื่อการใช้งานอยู่ในสภาวะสุญญากาศ อุณหภูมิการใช้งานจะสูงขึ้น อีกทั้งเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมมีลักษณะเป็นฟิล์ม

ขนาดบาง เมื่อใช้งานในสภาวะดังกล่าวจึงทำให้ประสิทธิภาพ อายุการใช้งาน และความแข็งแรงของเยื่อเลือกผ่านลดลง เมื่อมีการใช้งานแบบต่อเนื่อง ดังนั้นการศึกษานี้จะศึกษาเพื่อเป็นการพัฒนาเยื่อเลือกผ่านแบบเมทริกซ์ผสมสำหรับการแยกน้ำจากเอทานอล ซึ่งซีโอไลต์มีราคาถูกและมีความเป็นรพุนสูงทำให้เพิ่มประสิทธิภาพในการแยก ลดการบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านและยังเป็นตัวเสริมแรงทำให้เยื่อเลือกผ่านมีความคงทนแข็งแรง การศึกษาสมบัติเชิงความร้อน การเปลี่ยนแปลงวัฏภาค (phase transition) การบวมตัวเมื่ออยู่ในสารละลาย สมบัติเชิงกลของเยื่อเลือกผ่านพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ผสมกราฟต์ซีโอไลต์ เมื่อมีการใช้งานที่สภาวะมีสารละลาย เพื่อเป็นการบ่งบอกถึงประสิทธิภาพในการใช้งาน ของเยื่อเลือกผ่านที่สังเคราะห์ขึ้นที่อัตราส่วนของซีโอไลต์แตกต่างกัน

ระเบียบวิธีวิจัย

สารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสม ได้แก่ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ จากบริษัท Sigma-Aldrich, พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (146,000 -186,000 กรัม/โมล) 87-89% hydrolyzed บริษัท Sigma-Aldrich , ซีโอไลต์ 4 เอ บริษัท Sigma-Aldrich, เอทานอล 99.9 %โดยน้ำหนัก บริษัท Merck , ไตรเมทรอกซีไวนิลไซเลน 97% จากบริษัท Sigma-Aldrich และตัวริเริ่มปฏิกิริยา คือโปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟต จากบริษัท Ajax วัสดุที่ใช้ในการทดลองเช่น ขวดกันกลม, เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง, ตูบ, เครื่องเขย่า, เตาให้ความร้อนพร้อมตัวกวน เป็นต้น

ปรับปรุงพื้นผิวของซีโอไลต์ด้วยไตรเมทรอกซีไวนิลไซเลน (Trimethoxyvinylsilane)

นำซีโอไลต์ 4 เอ มาปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารละลายไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ เพื่อเปลี่ยนพื้นผิวออกไซด์ให้เป็นไฮดรอกซิล (-OH) เป็นเวลา 30 นาที ทำการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (DI) และกรอง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำซีโอไลต์ 4 เอ 20 กรัมมาปรับปรุงพื้นผิวด้วยไตรเมทรอกซีไวนิลไซเลน 10% และ 20% ภายใต้การรีฟลักซ์โดยใช้ไซลีน (Xylene) 50 มิลลิลิตร เป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิคอนเดนเซอร์ (condenser) 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นล้างอนุภาคโดยการหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) 10,000 รอบต่อนาที นำอนุภาคที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมงนำไปวิเคราะห์หาเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟลูอิดรีทรานส์ฟอรั่มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer : FT-IR) รุ่น Spectrum one บริษัท PerkinElmer ที่เลขคลื่นช่วง $450-4000\text{ cm}^{-1}$ โดยใช้เทคนิค KBr สแกน 16 ความละเอียด (resolution) 4 cm^{-1} เพื่อยืนยันการเกาะติดของไตรเมทรอกซีไวนิลไซเลน และหาปริมาณของไตรเมทรอกซีไวนิลไซเลนที่เกาะติดโดยการสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตรี/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาไลเซอร์ (Thermogravimetry/Differential Thermal Analyzer :TG/DTA) (รุ่น Diamond: Perkin Elmer)

สังเคราะห์กราฟต์ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) บนพื้นผิวนอนุภาคซีโอไลต์ 4 เอ

ศึกษาผลของปริมาณ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต)มอนอเมอร์ ที่มีต่อปริมาณการเกิดกราฟต์บนอนุภาคของซีโอไลต์ 4 เอ โดยเลือกที่ 10% ของไตรเมทรอกซีไวนิลไซเลน เนื่องจากมีปริมาณ % weight loss สูงสุด นั้นแสดงว่ามีการเกาะติดของไซเลนมากที่สุด จากนั้นทำการเติม 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ (Monomer) 10%, 20%, 30%, 40% โดยน้ำหนักและตัวริเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) คือ โปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟต ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 1.5% โดยน้ำหนัก ซึ่งแตกตัวด้วยความร้อน ด้วยสารละลายเอทานอล 50% จำนวน 50 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

การหาลักษณะการเกิดกราฟต์พอลิเมอร์ (%Grafting) และการเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (%Conversion)

นำกราฟต์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มาชั่งน้ำหนัก จากนั้นนำตัวอย่างที่แห้งทั้งหมดนำไปสกัดโดยใช้วิธีเขย่า ด้วยเครื่องเขย่าสาร (shaker) เพื่อสกัดพอลิ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) (PHEMA) ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้จากการสกัดไประเหยแบบลดความดัน อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำอนุภาคที่เกิดกราฟต์ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำมาคำนวณหา %Grafting และ%Conversion ดังสมการ

$$\% \text{ Grafting} = \frac{\text{wt.g-PHEMA}}{\text{wt. zeolite}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\% \text{ Conversion} = \frac{\text{wt.g-PHEMA} + \text{wt.f-PHEMA}}{\text{wt. HEMA}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

เมื่อ wt.g-PHEMA คือ น้ำหนักพอลิเมอร์ที่เกิดการกราฟต์ (กรัม)
และ wt.f-PHEMA คือ น้ำหนักพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดการกราฟต์ (กรัม)

การเตรียมเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมของกราฟต์ซีโอไลต์กับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

เตรียมสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 10 %โดยน้ำหนัก ในน้ำปราศจากไอออน (DI) ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส กวนด้วยเครื่องกวนเชิงกล (mechanical stirrer) เติมกราฟต์ซีโอไลต์ (Zeolite-g-PHEMA) โดยเลือกจาก % conversion สูงซึ่งก็คือที่ 30% โดยน้ำหนัก ในอัตราส่วน 1, 2, 3, 4 และ 5% โดยน้ำหนัก PVA/Zeo1, 2, 3, 4 และ 5 ตามลำดับ และเติมกลูตารัลดีไฮด์ (GA) เป็นตัวเชื่อมขวางด้วยอัตราส่วน 5%โดย น้ำหนักของ PVA เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการเชื่อมขวางของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ จากนั้นนำไปอบที่ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทำการเชื่อมขวางโดยการอบที่อุณหภูมิ 120 องศา เซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

ทำการวิเคราะห์หา Tg ด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter : DSC) (รุ่น Pyris1: Perkin Elmer) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ -50 ถึง 200 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเครื่อง Thermo Gravimetry/Differential Thermal Analyzer

นำซีโอไลต์ที่ปรับปรุงพื้นผิว 10 และ 20% ตัวอย่างกราฟต์ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) บน พื้นผิวอนุภาคซีโอไลต์ 4 เอ และตัวอย่างเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมมาศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อน ด้วย เครื่องเทอร์โมกราวิเมทรี/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอานาไลเซอร์ (Thermogravimetry/Differential Thermal Analyzer :TG/DTA) (รุ่น Diamond: Perkin Elmer) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 30-550 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

ศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer และ เครื่อง Universal Testing Machine

ยืนยันการเชื่อมขวาง (crosslinking) ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ดังสมการที่ 3-4 (Barszczewska et al., 2017) และศึกษาสมบัติเชิงพลวัตโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ -100- 200 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 3 องศาเซลเซียส/นาที ที่ความถี่ 1 เฮิร์ต แอมพลิจูด 10 ไมโครเมตร ด้วยหัวจับแบบดึงฟิล์มโหมดที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ multi frequency strain (รุ่น Q800:TA)

$$M_c = \frac{3RT_d}{E'} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$M_c = \frac{M_w}{q} \quad \dots\dots\dots (4)$$

เมื่อ E' คือ ค่า มอดุลัสสะสม (storage modulus) (MPa)

M_c คือ น้ำหนักโมเลกุล ระหว่างการเชื่อมขวาง (g/mol)

T คือ อุณหภูมิ (K)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

d คือ ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ (g/cm³)

q คือ crosslinking density

M_w คือ น้ำหนักโมเลกุล (g/mol)

นำเยื่อเลือกผ่านที่สังเคราะห์ได้ขึ้นรูปเป็นแผ่น ด้วยเครื่องตัดตามมาตรฐาน ASTM D412-C จากนั้นนำมาตั้งเพื่อศึกษาสมบัติเชิงกลที่อุณหภูมิห้องด้วย Universal Testing Machine (UTM) บริษัท Instron ด้วยความเร็ว 20 มิลลิเมตร/วินาที โดยใช้โหลดเซลล์ (load cell) ขนาด 1 กิโลนิวตัน

ศึกษาสมบัติการบวมตัวของเยื่อเลือกผ่าน

นำเยื่อเลือกที่อบแห้งแล้วชั่งน้ำหนัก (W_d) จากนั้นนำตัวอย่างไปแช่น้ำ เอทานอล และของผสมน้ำกับเอทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง นำตัวอย่างซับด้วยกระดาษกรองเพื่อกำจัดของเหลวที่อยู่บริเวณผิวออก จากนั้นนำเยื่อเลือกผ่านที่บวมไปชั่งน้ำหนัก (W_s) นำมาหาค่า % การบวมตัว ดังสมการที่ 5

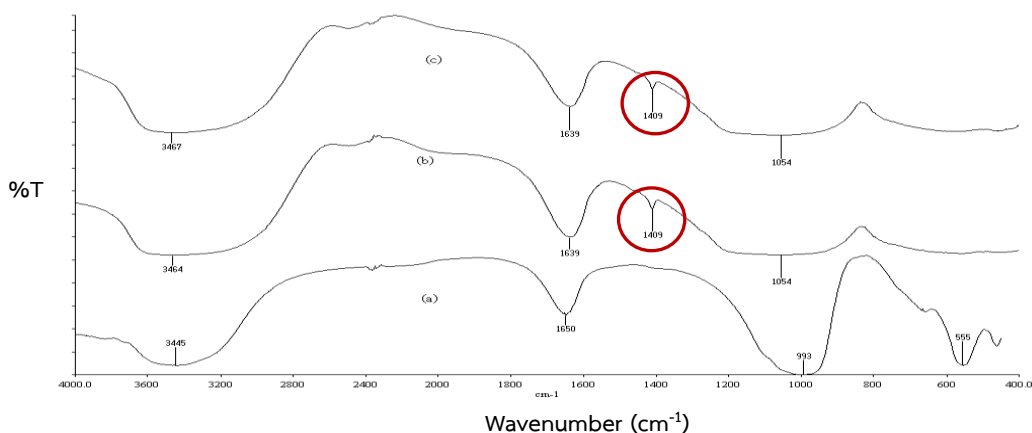
$$\% \text{ swelling degree} = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

ศึกษาลักษณะพื้นผิวเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopes: SEM) และกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope: AFM)

นำเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมติดบนเทปคาร์บอน วางบนสตัป จากนั้นนำไปเคลือบด้วยทองคำแล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น SNE 4500 M ทำการวิเคราะห์ธาตุด้วยชุดเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (EDS) ยี่ห้อ EDAX และทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มเยื่อเลือกผ่านผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ยี่ห้อ Park รุ่น XE120 ทำการตัดตัวอย่างขนาด 1x1 เซนติเมตรและนำไปแปะบนแท่นวางตัวอย่างที่เป็นแม่เหล็ก

ผลการวิจัย

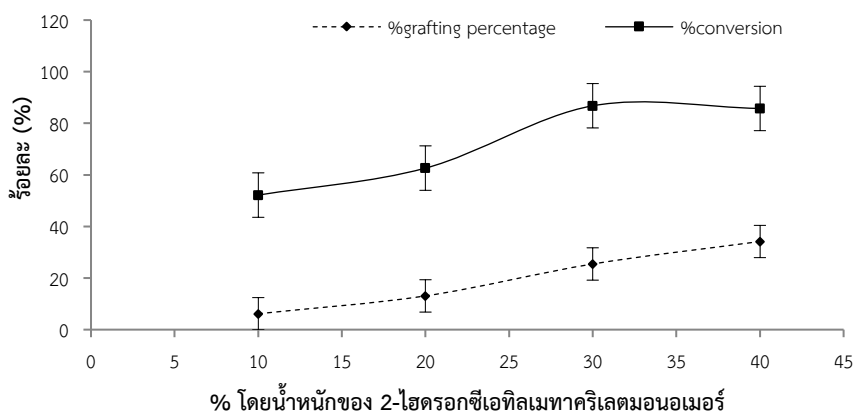
เมื่อนำอนุภาคของซีโอไลต์ และซีโอไลต์ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยไตรเมทรอกซีไวนิลไซเลนวิเคราะห์หาเอกลักษณ์ด้วยเครื่อง ฟลูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR) เพื่อพิสูจน์ว่ามีการเกาะติดของไตรเมทรอกซีไวนิลไซเลน พบสเปกตรัมแสดงเอกลักษณ์ของการสั่นของซีโอไลต์ที่ตำแหน่งเลขคลื่นที่ 1054 cm^{-1} (Patil, 2016) คือฟิสิกการสั่นของ Si-O ส่วนฟิสิกการสั่น 3300-3500 cm^{-1} คือฟิสิกการสั่นของ -OH ของน้ำ เช่นเดียวกันกับ 1639 cm^{-1} เป็นฟิสิกการสั่นแบบงอของ หมู่ -OH (Beganskiene *et al.*, 2004) และพบฟิสิกการแสดงเอกลักษณ์ของไตรเมทรอกซีไวนิลไซเลน หมู่ C=C ที่ 1409 cm^{-1} แสดงดังภาพที่ 1 จากผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR พบว่า เกิดการเกาะติดของไซเลน 10% และ 20% บนอนุภาคของซีโอไลต์จริง



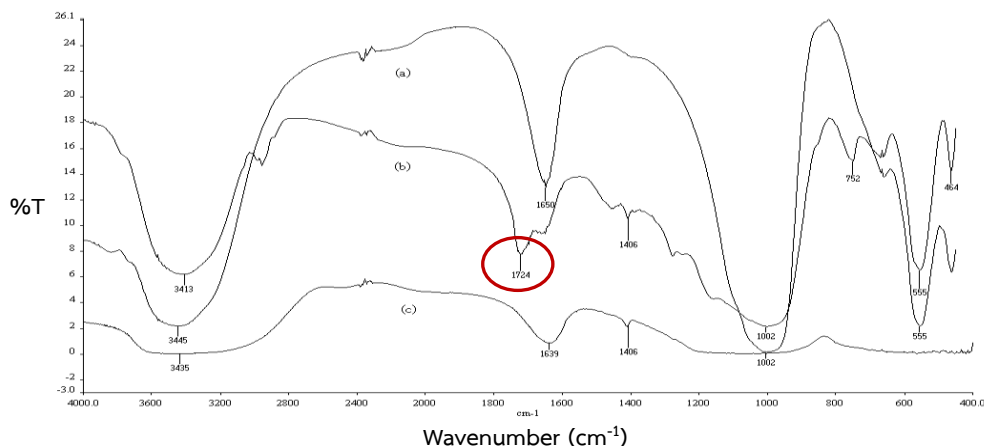
ภาพที่ 1 (a) FT-IR สเปกตรัมของอนุภาคของซีโอไลต์ที่ยังไม่ปรับปรุงพื้นผิว (b) อนุภาคของซีโอไลต์ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยไซเลน 10%, (c) 20% ตามลำดับ

การหาล้อยละการเกิดกราฟต์พอลิเมอร์ (%Grafting) และการเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (%Conversion)

พบว่าเมื่อปริมาณ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) มอนอเมอร์ เพิ่มขึ้นปริมาณการเกิดกราฟต์บนอนุภาคของซีโอไลต์ มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น และมีค่า %G สูงสุดเท่ากับ 34.17% ส่วน % conversion จะมีค่าสูงสุดที่ปริมาณ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) มอนอเมอร์ที่ 30% โดยน้ำหนักจากนั้นก็มีค่าลดลง ดังภาพที่ 2 เนื่องจากเกิดการถ่ายโอนอนุมูลอิสระไปยังมอนอเมอร์ นั่นคืออนุมูลอิสระแทนที่จะทำให้เกิดการเชื่อมต่อกันของ HEMA มอนอเมอร์เป็นสายโซ่ยาวของ PHEMA เมื่อมีปริมาณมากเกินไปทำให้อนุมูลอิสระส่วนหนึ่งรวมตัวกับมอนอเมอร์ หรืออนุมูลอิสระตัวอื่นจึงทำให้ความสามารถในการเกิดพอลิเมอร์เช่ซันเสียไป ส่งผลให้ % conversion ลดลงที่ 40% โดยน้ำหนัก เมื่อนำไปวิเคราะห์หาเอกลักษณ์ ด้วยเครื่อง FT-IR เพื่อแสดงการเกิดกราฟต์ของพอลิเมอร์กับอนุภาคซีโอไลต์พบว่า พิกัดการสั่นที่แสดงเอกลักษณ์ของ PHEMA คือ C=O ที่ 1724 cm^{-1} (Bach *et al.*, 2012) ส่วนพิกัดการสั่นที่แสดงของไตรเมทอกซีไวนิลไซเลนคือ พิก C=C ที่ 1409 cm^{-1} ส่วน 1002 cm^{-1} คือพิกัดการสั่นแสดงเอกลักษณ์ของ Si-O แสดงดังภาพที่ 3



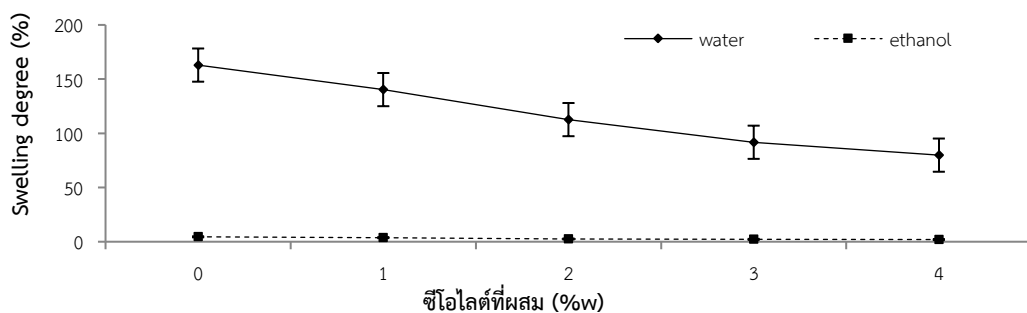
ภาพที่ 2 ร้อยละของ Grafting และ Conversion ของอนุภาคซีโอไลต์ที่กราฟต์ด้วยพอลิ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต)



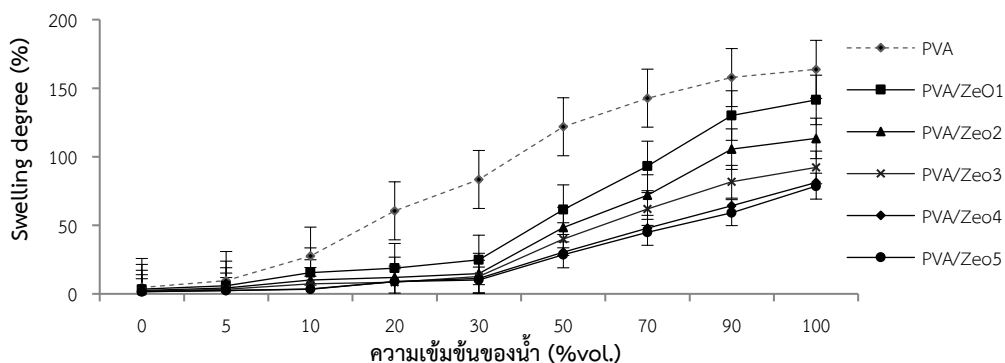
ภาพที่ 3 FT-IR สเปกตรัมของ (a) อนุภาคของซีโอไลต์ที่ยังไม่ปรับปรุงพื้นผิว (b) อนุภาคของซีโอไลต์ที่กราฟต์ด้วยพอลิ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) 30%โดยน้ำหนักของ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ (c) อนุภาคของซีโอไลต์ที่ปรับปรุงพื้นผิวที่ 10% ไซเลน

ผลการศึกษาสมบัติการบวมตัวของเยื่อเลือกผ่าน

การบวมตัวของเยื่อเลือกผ่าน แสดงดังภาพที่ 4 พบว่า การเติมซีโอไลต์เพิ่มขึ้นทำให้การบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านลดลง แต่ทั้งนี้ทั้งนั้นการเพิ่มปริมาณของซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้สัดส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับน้ำลดลงนั่นคือ หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ลดลงด้วย ทำให้การบวมตัวมีค่าลดลงตามปริมาณของซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น และยังทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการยืดหยุ่นลดลง การแพร่ของน้ำเข้าสู่โครงสร้างจึงลดลง การเติมซีโอไลต์มากขึ้นเป็นผลให้ free volume ลดลง ทำให้ปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับน้อยลงด้วย ส่วนการดูดซับเอทานอลของซีโอไลต์นั้นจะเกิดได้น้อยเนื่องจากรูพรุนของซีโอไลต์มีขนาดเล็กกว่าขนาดโมเลกุลของเอทานอล ผลของปริมาณซีโอไลต์ที่มีต่อการบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสม แสดงดังภาพที่ 5 พบว่า การบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำในสารละลายเพิ่มขึ้น ซึ่งพฤติกรรมการบวมตัวเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างน้ำกับหมู่ไฮดรอกซิล ของ PVA และเมื่อมีการเติมเอทานอลลงไปเพิ่มขึ้นการเกิดอันตรกิริยาก็ลดลง อีกทั้งการเกิดการเชื่อมขวางทางกายภาพ (Physical crosslink) ที่เกิดอันตรกิริยาระหว่าง PVA และ PHEMA บนซีโอไลต์ทำให้การเคลื่อนที่ของสายโซ่หลักของ PVA เกิดได้ยากขึ้น การบวมตัวจึงลดลง (Chuang *et al.*, 2000)



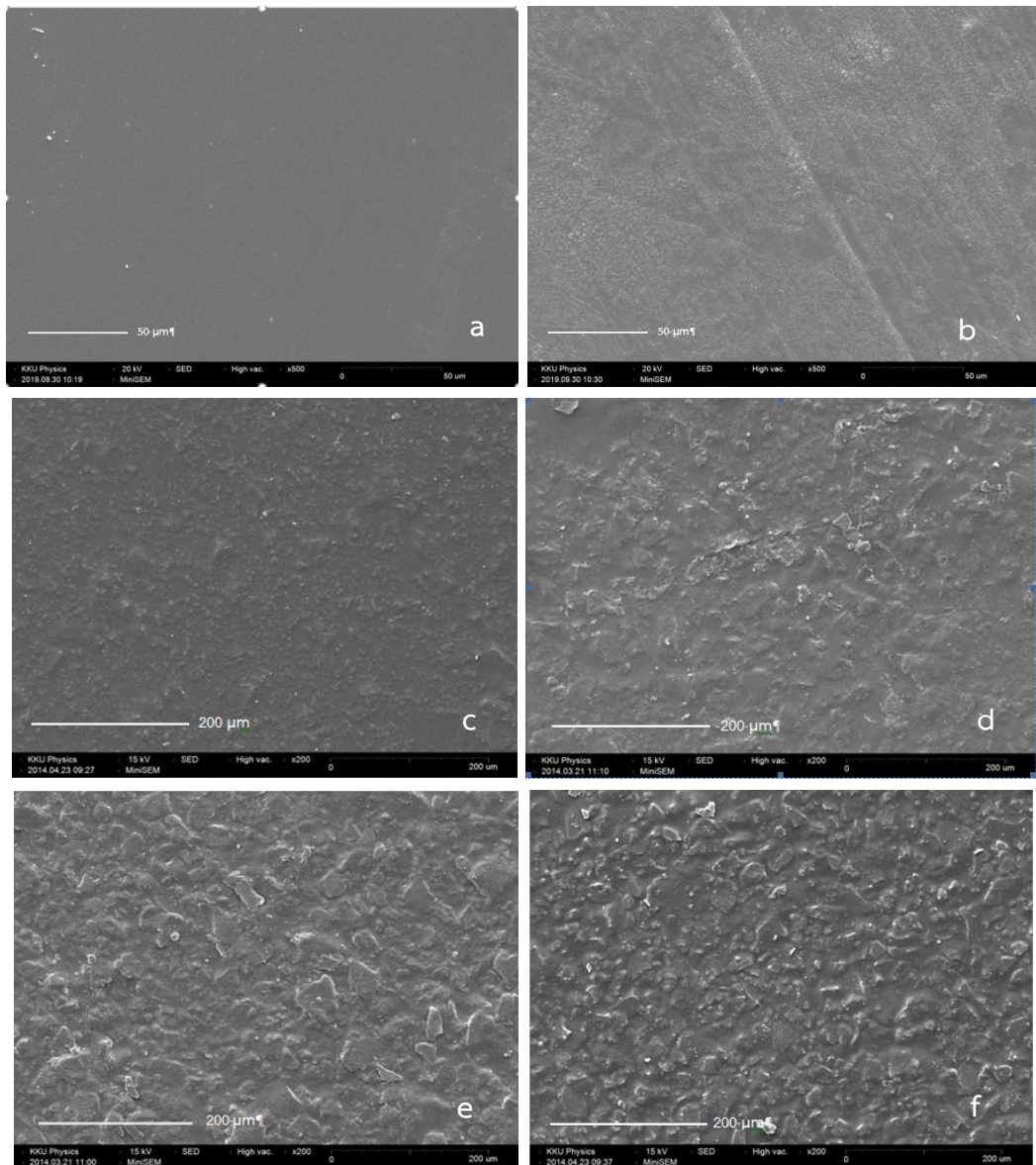
ภาพที่ 4 ผลของปริมาณซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่าน ต่อการบวมน้ำและเอทานอล



ภาพที่ 5 ผลการบวมตัวในสารละลายน้ำกับอะซีโตนของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสม

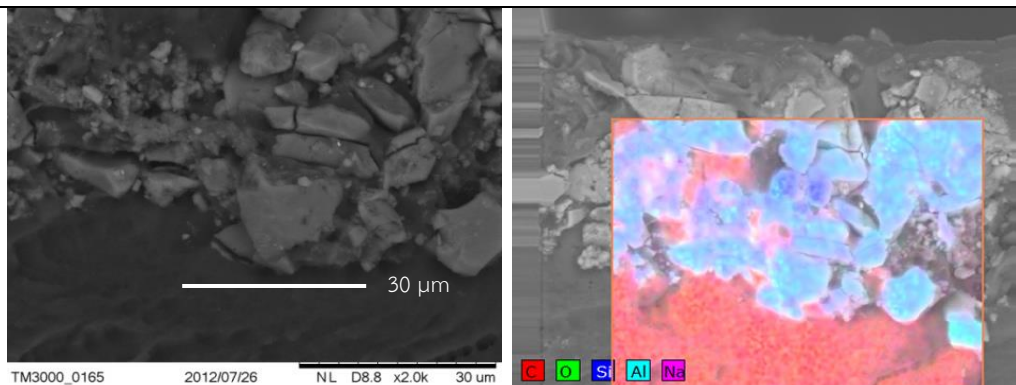
การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

พบว่าเยื่อเลือกผ่าน PVA/Zeo1 และ PVA/Zeo2 มีขนาดของซีโอไลต์ ประมาณ 3-8 ไมโครเมตร เมื่อปริมาณซีโอไลต์ที่กราฟต์เพิ่มขึ้นการกระจายตัวของอนุภาคซีโอไลต์มีค่าลดลง เกิดการจับตัวเป็นก้อน (Aggregate) ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นประมาณ 10-20 ไมโครเมตร (ภาพที่ 6) ทำให้ประสิทธิภาพของเยื่อเลือกผ่านลดลงเนื่องจากซีโอไลต์เกิดเกาะกันมากขึ้น เกิดช่องว่างขนาดใหญ่ และสามารถหลุดได้ง่ายขึ้น อาจส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแยกน้ำลดลง เพราะเกิดช่องว่างและรอยแตกขนาดใหญ่ (caging effect) ทำให้โมเลกุลของเอทานอลสามารถแพร่ผ่านได้ เมื่อปริมาณอนุภาคซีโอไลต์ที่กราฟต์มีปริมาณสูง ๆ (Amnuaypanich *et al.*, 2009)

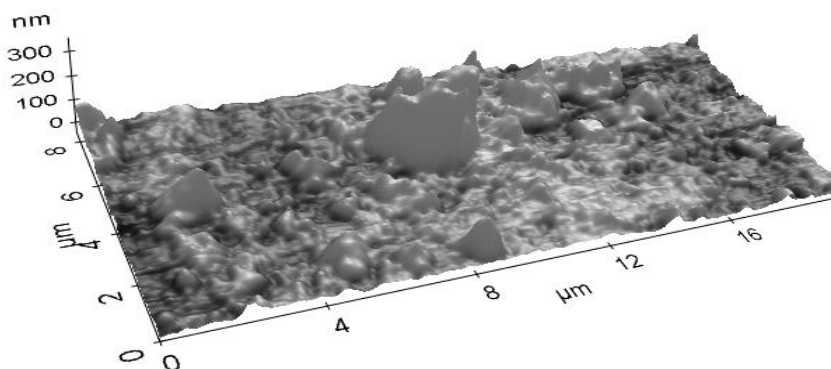


ภาพที่ 6 ลักษณะของพื้นผิวของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมของ a: PVA, b: PVA/Zeo1, c: PVA/Zeo2, d: PVA/Zeo3, e: PVA/Zeo4 และ f: PVA/Zeo5

เมื่อนำมาวิเคราะห์ทางองค์ประกอบของธาตุด้วยหัววัดชุดเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive Spectroscopy: EDS) และทำการเพิ่มสีที่ตำแหน่งการพบธาตุต่าง ๆ ลงบนรูปภาพจะพบว่า มี ธาตุ Si, Al, Na และ O ซึ่งเป็นองค์ประกอบของธาตุจากซีโอไลต์เกิดการรวมตัวกันเป็นก้อน ขนาดประมาณ 3-20 ไมโครเมตร และ ธาตุคาร์บอน จากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และฟิล์มคาร์บอน ดังภาพที่ 7 และเมื่อนำไปศึกษาพื้นผิวเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ในตัวอย่าง PVA/Zeo4 ซึ่งเป็นตัวอย่างที่มีการเกาะกันของซีโอไลต์ขนาดใหญ่ พบว่า ซีโอไลต์เกิดการจับตัวกันเป็นก้อนอย่างเห็นได้ชัดและความสูงแตกต่างกันตั้งแต่ 80-300 นาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 8



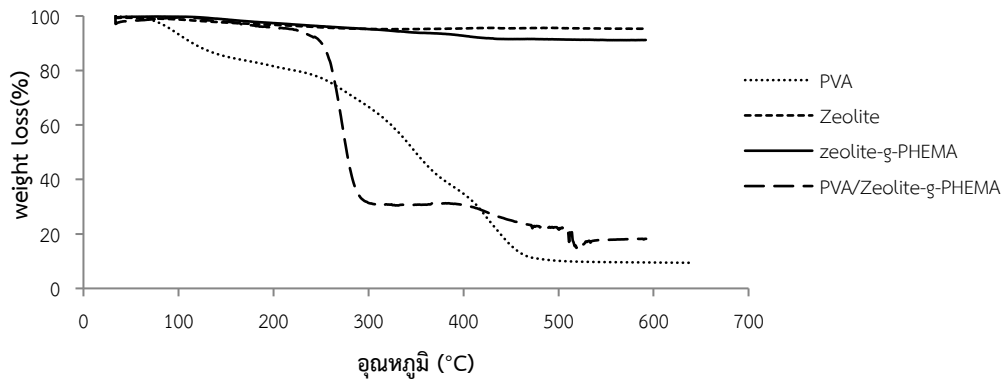
ภาพที่ 7 ลักษณะของพื้นผิวของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมของ PVA/Zeo4



ภาพที่ 8 ลักษณะของพื้นผิวของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมที่ศึกษาด้วย AFM

การสลายตัวเชิงความร้อนของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมที่สังเคราะห์

การสลายตัวเชิงความร้อนของซีโอไลต์ที่ปรับปรุงพื้นผิว 10 และ 20% ของไฮดรอกซีไวนิลไซเลน พบว่าการสลายตัวของซีโอไลต์ที่ปรับปรุงพื้นผิว 10% มีค่าประมาณ 3.99 % ซึ่งมากกว่า 20% ที่อุณหภูมิ 260-300 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงเลือก 10% ในการปรับปรุงพื้นผิวที่ 20% มีการสลายตัวน้อยกว่า เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาของไวนิลไซเลนกับอนุภาคของซีโอไลต์ 4 เอ มีพื้นที่จำเพาะที่มีหมู่ไฮดรอกซิลปริมาณน้อย การเข้าทำปฏิกิริยาจึงน้อยด้วย อีกทั้งไซเลนที่เกาะอยู่อาจมีการหลุดหายไปในการบวนการล้างเนื่องจากไซเลนเป็นสารประสานคู่ควบ (Coupling agent) ส่วน PVA มีการสลายตัว 2 ช่วง คือ ที่ช่วงอุณหภูมิ 40-200 องศาเซลเซียส ประมาณ 19.29% เป็นการสลายตัวของน้ำที่บริเวณผิวและในโครงผลึกของเยื่อเลือกผ่าน ส่วน 250-450 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของสายโซ่หลัก ประมาณ 71.1% ส่วนซีโอไลต์ที่กราฟต์ด้วยพอลิ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) มีการสลายตัวช่วงเดียวที่ช่วงอุณหภูมิ 130-430 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของน้ำในโครงผลึกและการสลายตัวของสายโซ่ของพอลิเมอร์ ประมาณ 8.48% สำหรับเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับซีโอไลต์ 4 เอ ที่กราฟต์ด้วยพอลิ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) มีการสลายตัว 3 คือช่วง 130-200 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของน้ำ ประมาณ 8% ช่วงที่ 2 คือ ที่ช่วงอุณหภูมิ 230-300 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิล (khoonsap and Ammuaypanich, 2011) ประมาณ 60% และที่ช่วงอุณหภูมิ 350 - 530 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของสายโซ่หลักของ PVA และ PHEMA ประมาณ 10% ส่วนซีโอไลต์เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 9 การเติมซีโอไลต์ทำให้การสลายตัวด้วยความร้อนของสายโซ่หลักของพอลิเมอร์มีอุณหภูมิสูงขึ้น



ภาพที่ 9 แสดงเทอร์โมแกรมการสูญเสียน้ำหนักของ PVA, zeolite, zeolite-g-PHEMA40 และ PVA/Zeol

จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมโดย DSC ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 1 พบว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนสภาวะคล้ายแก้ว (T_g) ของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมที่ปริมาณซีโอไลต์ต่าง ๆ จะมีค่าไม่แตกต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจาก ปริมาณซีโอไลต์ที่กราฟต์ด้วยพอลิ (2-ไฮดรอกซีเมทาคริเลต) มีค่า T_g ใกล้เคียงกับ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์และมีปริมาณการของการกราฟต์ด้วย PHEMA ต่ำและเมื่อนำผสมกับ PVA ที่ปริมาณน้อย และการเติมซีโอไลต์ที่กราฟต์ด้วยพอลิ (2-ไฮดรอกซีเมทาคริเลต) ลงไป ไม่ได้กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในเมทริกซ์ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ อีกทั้งซีโอไลต์มีความเป็นผลึกสูงค่า T_g จึงไม่รายงานแต่จะพบเป็นค่า T_c แทน ดังนั้น T_g ที่ได้จึงเป็นค่า T_g ของพอลิเมอร์ในที่นี้คือ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่เชื่อมขวางและ PHEMA ที่กราฟต์บนซีโอไลต์ แสดงดังตารางที่ 1 การวิเคราะห์หา T_g โดยใช้เครื่อง DSC สำหรับวัสดุที่มีความเป็นผลึกสูงนั้น วัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะค่อนข้างกว้าง (broad) จึงสังเกตได้ยาก ดังนั้นจึงควรศึกษาค่า T_g จากเทคนิคอื่นเช่น เครื่องศึกษาสมบัติเชิงพลวัตของวัสดุ (Dynamic Mechanical analysis :DMA) จากค่า $\tan \delta$ จึงจะเหมาะสมกว่า

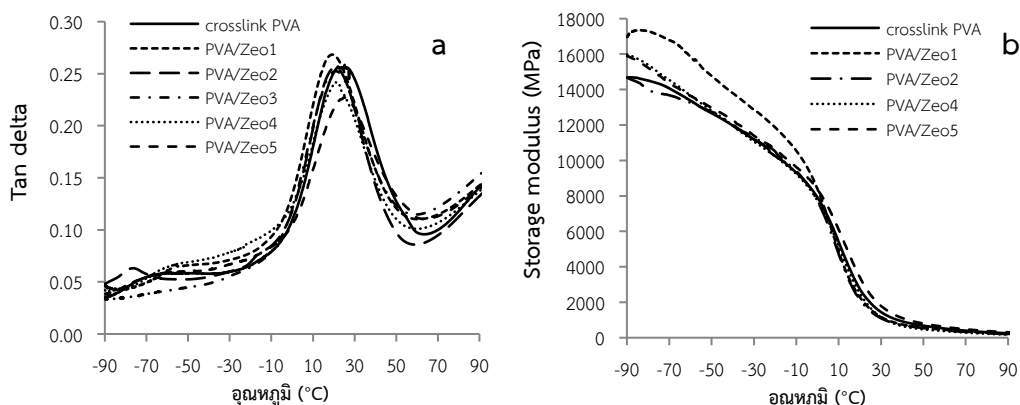
ตารางที่ 1 ค่า T_g ของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสม

T_g (องศาเซลเซียส)						
PVA	Zeolite-g-PHEMA	PVA/Zeol1	PVA/Zeol2	PVA/Zeol3	PVA/Zeol4	PVA/Zeol5
101	98	98	100	102	100	103

ศึกษาสมบัติเชิงกลของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA)

เป็นที่ทราบกันดีว่าค่ามอดุลัสจะเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะ (transition) ในวัสดุ ดังนั้นอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาวะคล้ายแก้วของวัสดุจึงสามารถหาค่าได้จากค่ามอดุลัสสะสม (storage modulus) และค่ามอดุลัสสูญเสีย (loss modulus) ที่ตอบสนองต่ออุณหภูมิและความเค้น จากการศึกษพบว่าค่า T_g จะมีค่าไม่แตกต่างกันเมื่อปริมาณของซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น 1-3 %ของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสม โดย T_g ได้จากอุณหภูมิที่จุดสูงสุดของพีค $\tan \delta$ แสดงดังภาพที่ 10(a) ซึ่งพบว่า ตัวอย่าง PVA, PVA/Zeol1, PVA/Zeol2, PVA/Zeol3, PVA/Zeol4, และ PVA/Zeol5 มีค่า T_g เท่ากับ 21, 20, 20, 20, 22 และ 25 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากซีโอไลต์มีปริมาณที่น้อยเมื่อเทียบกับปริมาณของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Toommee and pratumpomg, 2018) แต่ที่ปริมาณของซีโอไลต์ 4-5% T_g มีค่าที่สูงขึ้น อาจเป็นผลมาจากปริมาณของซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้นไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ในรูปแบบพันธะไฮโดรเจนระหว่างพอลิเมอร์กับอนุภาคของซีโอไลต์ (Kusworo *et al.*, 2008: Kim *et al.*, 2018)

ความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสะสมกับอุณหภูมิเมื่อเพิ่มปริมาณซีโอไลต์เพิ่มขึ้น พบว่า ค่ามอดูลัสสะสมที่สถานะแก้ว (E'_{glassy}) มีค่าไม่แตกต่างกันในเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสม แต่เยื่อเลือกผ่าน PVA/Zeo1 มีค่ามอดูลัสสะสมที่สถานะแก้วสูง เนื่องจากมีปริมาณที่น้อยและขนาดเล็กของซีโอไลต์ และเกิดการกระจายตัวที่ดีในเยื่อเลือกผ่านอย่างสม่ำเสมอ จึงช่วยในการเสริมความแข็งแรงให้กับเยื่อเลือกผ่าน ส่วนมอดูลัสสะสมที่สถานะยาง (E'_{rubbery}) มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของมอดูลัสสะสมที่สถานะยางที่เพิ่มขึ้นบ่งบอกถึงการเพิ่มขึ้นของการเชื่อมขวาง ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เคลื่อนที่ได้ยากขึ้นความแข็งแรงเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของซีโอไลต์ที่เติมลงไป (ตารางที่ 2) (Barszczewska-Rybarek *et al.*, 2017)



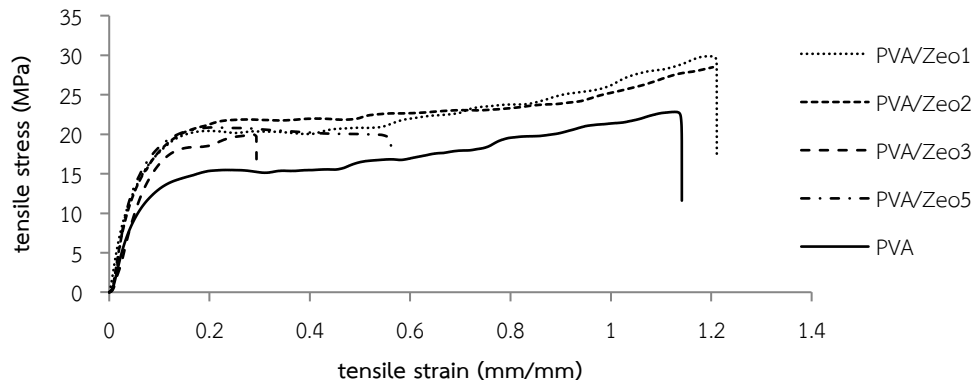
ภาพที่ 10 ความสัมพันธ์ระหว่าง a: Tan delta และ b: storage modulus กับอุณหภูมิของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมที่ปริมาณซีโอไลต์แตกต่างกัน

ตารางที่ 2 ค่ามอดูลัสสะสมที่สถานะแก้วและมอดูลัสสะสมที่สถานะยางของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสม

ตัวอย่าง	มอดูลัสสะสมที่สถานะแก้ว (MPa)	มอดูลัสสะสมที่สถานะยาง (MPa)	Crosslinking density
PVA	12807	219.8	0.92
PVA/Zeo1	14767	256.8	1.06
PVA/Zeo2	12751	257.4	1.08
PVA/Zeo3	11348	258.3	1.09
PVA/Zeo4	12664	312	1.31
PVA/Zeo5	12969	377.3	1.58

สมบัติเชิงกลของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมด้วยเครื่อง Universal Testing Machine

ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (stress) กับความเครียด (strain) ของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมแสดงดังภาพที่ 11 พบว่าเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นจากค่ามอดูลัสที่เพิ่มขึ้น แต่ทนต่อการยืดลดลง (ตารางที่ 3) เพราะการเติมซีโอไลต์ 4 เอ ที่กราฟต์ด้วยพอลิ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) เป็นตัวเชื่อมขวางทางฟิสิกส์จากการกราฟต์พอลิเมอร์และพอลิเมอร์ยังเกิดพันธะไฮโดรเจน ซึ่งมีโครงสร้างที่เป็นผลึกของซีโอไลต์ ซึ่งมีความแข็งแรงสูง ทำให้เยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมมีความแข็งแรงขึ้น จึงส่งผลต่อค่ามอดูลัสเริ่มต้นที่สูงขึ้น ส่วนค่าการทนต่อแรงดึง ณ จุดขาดจะมีค่าลดลงเมื่อเติมซีโอไลต์ที่กราฟต์เพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ปริมาณซีโอไลต์ที่กราฟต์สูงๆ เกิดการจับตัวเป็นก้อน (Aggregation) ในตัวอย่าง PVA/Zeo4 และ PVA/Zeo5 ส่งผลให้การทนแรงดึงลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับเยื่อเลือกผ่านพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ส่วนเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสม PVA/Zeo1 PVA/Zeo2 และ PVA/Zeo3 จะพบว่าที่ค่ามอดูลัสและค่าการทนแรงดึง ณ จุดขาด มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากซีโอไลต์ที่เติมลงไปมีการกระจายตัวที่ดีค่าความแข็งแรงจึงมีค่าสูงกว่า PVA แต่การเติมซีโอไลต์ที่มากเกินไปทำให้เกิดการจับตัวเป็นก้อนเกิดรอยแตกและช่องว่างขนาดใหญ่ขึ้น (caging effect) ทำให้เยื่อเลือกผ่านเกิดการขาดได้ง่ายขึ้นค่า การยืดออก ณ จุดขาดจึงลดลง



ภาพที่ 11 ความสัมพันธ์ระหว่าง Stress และ Strain ของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสม

ตารางที่ 3 ผลของสมบัติเชิงกลของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมที่สัดส่วนกราฟต์ซีโอไลต์ต่าง ๆ

ตัวอย่าง	มอดุลัส (MPa)	ความทนแรงดึง ณ จุดขาด (MPa)	การยืดออก ณ จุดขาด (%)
PVA	259.31	22.82	112.8
PVA/Zeo1	278.13	29.87	119.5
PVA/Zeo2	277.24	29.23	120.1
PVA/Zeo3	312.31	23.02	34.65
PVA/Zeo4	359.03	14.93	66.6
PVA/Zeo5	371.24	19.00	56.1

สรุปผลการวิจัย

จากการสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับซีโอไลต์ 4 เอ จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต)มอนอเมอร์เพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุดที่ 40% โดยน้ำหนัก ให้ค่า %grafting เท่ากับ 34.17 ส่วนค่า %conversion จะมีค่าสูงสุดที่ 30%โดยน้ำหนัก เท่ากับ 86.78 ดังนั้นจึงเลือกใช้ซีโอไลต์ที่มี %conversion สูงสุดมาทำการสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสม เมื่อนำไปยืนยันการเกิดการกราฟต์ด้วยเครื่อง FTIR จะปรากฏพีคการสั่นที่แสดงเอกลักษณ์ของหมู่เอคริเลต (C=O) ที่เลขคลื่น 1724 cm^{-1} ของ PHEMA ส่วนเลขคลื่น 3445 และ 1639 cm^{-1} เป็นพีคการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ในซีโอไลต์และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ส่วนพีคการสั่นที่ 1406 cm^{-1} คือพีคการสั่นของ C=C ของไวนิลไซเลน และพีคของ Si-O ที่ตำแหน่ง 1025 cm^{-1} การเชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์เพื่อป้องกันการละลายของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ขณะใช้งานเยื่อเลือกผ่านโดย crosslinking density เท่ากับ 0.92 จากการศึกษาสมบัติการบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมพบว่าปริมาณซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้นทำให้การบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านลดลงเนื่องจากซีโอไลต์ทำให้สายโซ่ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เคลื่อนที่ได้ยากขึ้นโมเลกุลของน้ำจึงแพร่ผ่านได้ลดลง ลักษณะของพื้นผิวของเยื่อเลือกผ่านเมื่อเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของซีโอไลต์โดยมีขนาดประมาณ 3-20 ไมโครเมตร และอนุภาคของซีโอไลต์มีความสูงแตกต่างกันตั้งแต่ 80-300 นาโนเมตร การสลายตัวด้วยความร้อนของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมมีการสลายตัว 3 ช่วง คือช่วงอุณหภูมิ 130-200 องศาเซลเซียสคือการสลายตัวของน้ำที่บริเวณผิวและภายในโครงผลึกปริมาณ 8% ช่วงที่ 2 อุณหภูมิ 230-300 องศาเซลเซียสเป็นการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิลของ PVA ประมาณ 60% และช่วงที่ 3 การสลายตัวด้วยความร้อนของสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 350-530 องศาเซลเซียส ประมาณ 10% เมื่อศึกษาสมบัติทางความร้อนพบว่า ค่า Tg ของเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมมีค่าไม่แตกต่างกันเมื่อปริมาณซีโอไลต์ 1-3% โดยน้ำหนัก แต่จะมีความแตกต่างกรณีที่มีปริมาณซีโอไลต์ 5% เนื่องจากปริมาณของพอลิ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) มีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับปริมาณของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ทำให้ Tg ที่วิเคราะห์ได้เป็นค่า Tg ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ แต่ที่ 5% โดยน้ำหนัก Tg มีค่าสูงเนื่องจากเกิดการเชื่อมขวางทางฟิสิกส์ของซีโอไลต์ที่กราฟต์ด้วย

พอลิ (2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) ผลการศึกษาสมบัติเชิงกลพบว่าเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น แต่เยื่อเลือกผ่าน PVA/Zeo1, PVA/Zeo2 มีความแข็งแรงเหนียว ส่วนเยื่อเลือกผ่าน PVA/Zeo3, PVA/Zeo4 และ PVA/Zeo5 มีความแข็งแรงเปราะ ค่าการยืดออก ณ จุดขาดจึงลดลง เมื่อเทียบกับ PVA ดังนั้นการเลือกเยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมที่จะนำมาใช้งานในเทคโนโลยีเยื่อเลือกผ่านจะต้องสามารถแยกน้ำได้ดีแล้วควรคำนึงถึงความแข็งแรงที่ทำให้เยื่อเลือกผ่านยังคงสภาพเป็นแผ่นได้โดยไม่เกิดการฉีกขาดที่เร็วเกินไป และไม่เกิดการละลายออกมากับสารที่แยกได้

เอกสารอ้างอิง

- จริยา ปัตถานะ. 2552. การแยกน้ำออกจากสารละลายเอทานอลด้วยเทคนิคเพอร์แวกพอเรชันโดยใช้เยื่อเลือกผ่านเมทริกซ์ผสมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และซีโอไลต์. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยขอนแก่น. 86 หน้า.
- Algehezawi, N., Sanli, O., Aras, L. and Asman, G. 2005. Separation of acetic acid-water mixtures through acrylonitrile grafted poly (vinyl alcohol) membranes by pervaporation. *Chemical Engineering and Processing*. 44: 51-58.
- Amnuaypanich, S., Patthana, J. and Phinyocheep, P. 2009. Mixed matrix membranes prepared from natural rubber/poly(vinyl alcohol) semi-interpenetrating polymer network (NR/PVA semi-IPN) incorporating with zeolite 4A for the pervaporation dehydration of water-ethanol mixtures. *Chemical Engineering Science*. 64: 4908-4918.
- Bach, L.G., Islam, M.R., Mai, T.B., Nga, T.T., Niranjana, L. and Lim, K.T. 2012. Synthesis, characterization, and protein immobilization study of phema grafted hydroxyapatite nanocrystals via surface initiated radical polymerization. *ECCM15 – 15th European conference on composite materials*. Venice, Italy, 24-28 June 2012.
- Beganskiene, A., Sirutkaitis, V., Kurtinaitiene, M., Juškeenas, R., Kareiva, A. 2004. FTIR, TEM and NMR investigations of Stöber silica nanoparticles. *Materials Science*. 10(4): 287-290.
- Barszczewska-Rybarek, I.M., Korytkowska-Walach, A., Kurcok, M., Chladek, G. and Kasperski, J. 2017. DMA analysis of the structure of crosslinked poly(methyl methacrylate)s. *Acta of Bioengineering and Biomechanics* 19(1): 47-53.
- Chen, J., Huang, J., Li, J., Zhan, X., and Chen, C. 2010. Mass transport study of PVA membranes for the pervaporation separation of water/ethanol mixtures. *Desalination*. 256: 148-153.
- Chuang, W.Y., Young, T.H., Wang, D.M., Luo, R.L. and Sun, Y.M., 2000. Swelling behavior of hydrophobic polymer in water/ethanol mixtures. *Polymer*. 41:8339-8347.
- Dubey, V., Pandey, L. K. and Saxena, C. 2005. Pervaporative separation of ethanol/water azeotrope using a novel chitosan-impregnated bacterial cellulose membrane and chitosan-poly(vinyl alcohol) blends. *Journal of Membrane Science*. 251: 131-136.
- Guan, H-M., Chung, T-S., Huang, Z., Chng, M.L. and Kulparthipanja, S. 2005. Poly (vinyl alcohol) multilayer mixed matrix membranes for the dehydration of ethanol – water mixture. *Journal of membrane science*
- Khoonsap, S. and Amnuaypanich, S. 2011. Mixed matrix membranes prepared from poly(vinyl alcohol) (PVA) incorporated with zeolite 4A-graft-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (zeolite-g-PHEMA) for the pervaporation dehydration of water-acetone mixtures. *Journal of Membrane Science*. 367: 182-189.
- Khoonsap, S., Khansawai, P. and Amnuaypanich, S. 2010. Mixed matrix membranes from crosslinked poly(vinyl alcohol)(PVA) composited with zeolite 4A grafted with poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(zeolite-g-PHEMA). *Advanced Materials Research*. 93-94: 137-140.
- Lue, S.J. and Shieh, S.J. 2009. Modeling water states in polyvinyl alcohol-fumed silica nano-composites. *Polymer* 50: 654-661..
- Kusworo, T.D., Ismail, A. F., Mustafa, A., and Li, K. 2008. The effect of type zeolite on the gas transport properties of polyimide-based mixed matrix membranes. *Reaktor* 12(2): 68-72.
- Kim, D., Thanakkasaranee, S., Seo, J. and Khan, S.B. 2018. Effect of porous zeolite on temperature-dependent physical properties of polypropylene/octadecane (PP/OD) composite films. *eXPRESS Polymer Letters* 12(7): 658-674.

- Patil, M.B. 2016. Hybrid adsorbent membranes of Poly(vinyl alcohol) and Zeolite A for pervaporation dehydration of Ethanol at their Azeotropic Point. *Journal of Materials Science & Surface Engineering* 4(1): 320-325.
- Shah, D., Kissick, K., Ghorpade, A., Hannah, R. and Bhattacharyya, D. 2000. Pervaporation of alcohol-water and dimethylformamide-water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: Mechanisms and experimental results. *Journal of Membrane Science*. 179(1-2): 185-205.
- Toommee, S. and Pratumpong, P. 2018. PEG-template for surface modification of zeolite: A convenient material to the design of polypropylene based composite for packaging films. *Results in Physics*. 9: 71-77.