



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การพัฒนาเมมเบรนพอลิเมอร์ที่นำโปรตอนได้ในช่วงอุณหภูมิขนาด
กลางของเซลล์เชื้อเพลิง: (I) ศึกษาความแข็งแรงเชิงกล

โดย: น.ส. นันทิยา หาญสุภลักษณ์ และคณะ

กรกฎาคม 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การพัฒนาเมมเบรนพอลิเมอร์ที่นำโปรตอนได้ในช่วงอุณหภูมิขนาด
กลางของเซลล์เชื้อเพลิง: (I) ศึกษาความแข็งแรงเชิงกล

คณะผู้วิจัย

สังกัด

1. ผศ.ดร. นันทิยา หาญสุภลักษณ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
2. ศ.ดร.รัตนา จิระรัตนานนท์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและ
สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และ สกอ. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือจากหน่วยงานต่อไปนี้สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์โดยให้ความช่วยเหลือผ่านโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิศวกรรมเคมี(ADB) ซึ่งรู้จักในปัจจุบันคือ ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง สำนักพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี รวมทั้งสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์และศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG4780089

ชื่อโครงการ: การพัฒนาเมมเบรนพอลิเมอร์ที่นำโปรตอนได้ในช่วงอุณหภูมิขนาดกลางของเซลล์เชื้อเพลิง: (I) ศึกษาความแข็งแรงเชิงกล

ชื่อนักวิจัย:

1. ผศ.ดร. นันทิยา หาญศุภลักษณ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
2. ศ.ดร.รัตนา จิระรัตนานนท์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

Email address: fengnyh@ku.ac.th (ผศ.ดร. นันทิยา หาญศุภลักษณ์)

ระยะเวลาโครงการ: 6 ปี 1 เดือน (1 กรกฎาคม 2547 – 31 กรกฎาคม 2553)

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับปรุงพอลิเมอร์ชนิดพอลิอีนอีเธอร์ซัลโฟนให้มีหมู่ที่แลกเปลี่ยนโปรตอนได้ ด้วยการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน และศึกษาอิทธิพลของ ซีโอเอ็มไฟร์ที่ผสมกับพอลิเมอร์ดังกล่าวที่มีต่อความแข็งแรงเชิงกลของแผ่นเมมเบรนที่ผ่านการบ่ม 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิต่างๆ (ห้อง 80 100 และ 120 องศาเซลเซียส) ที่ความชื้นสัมพัทธ์คงที่ 100 เปอร์เซ็นต์ โดยได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่องเอฟทีไออาร์และเอ็นเอ็มอาร์ และวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ เช่นความสามารถในการนำโปรตอน ค่าการอัมมำ เป็นต้น นอกจากนี้ได้วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่อง SEM ผลการทดลองพบว่าได้พอลิเมอร์ที่มีค่าดีกรีของการซัลโฟเนชันเป็น 8 เปอร์เซ็นต์ โดยพบว่าไม่เปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือละลายเมื่อแช่ในน้ำหรือสัมผัสกับความชื้นที่อุณหภูมิสูง การกระจายตัวของซีโอไลต์ ในพอลิเมอร์ ดีเมื่อมีปริมาณซีโอไลต์ต่ำกว่า 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ค่าการดูดซับน้ำ ค่าการนำโปรตอน และค่าการแลกเปลี่ยนประจุแปรผันตามกับปริมาณพอลิเมอร์ที่มีในเมมเบรนผสม เนื่องจากค่าการนำโปรตอนที่ได้ของเมมเบรนผสมที่มีซีโอไลต์ผสมตั้งแต่ 0 -20 เปอร์เซ็นต์นี้เมื่อเทียบกับแนฟฟิออน 117 ที่อุณหภูมิห้องและความชื้นสัมพัทธ์ 99.9% มีค่า $0.007 - 0.01 \text{ S/cm}$ ซึ่งต่ำกว่าแต่ก็ให้ผลใกล้เคียงกับค่าที่ยอมรับได้ที่ 0.01 ซีเมนตต่อเซนติเมตร จึงเหมาะสมที่จะนำไปพัฒนาใช้เป็นแผ่นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิง การเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ในเมมเบรนผสมจะลดการทนแรงดึง แต่เพิ่มค่า Young's modulus ของเมมเบรนผสมที่ทุกอุณหภูมิบ่มนี้ นอกจากนี้พอลิเมอร์ที่ผ่านซัลโฟเนชัน จะมีการทนแรงดึงได้ต่ำลง แต่การบ่มจะสามารถช่วยเพิ่มค่าดังกล่าวได้ อย่างไรก็ตามวิธีการเติมหมู่ซัลโฟเนตให้แก่พอลิเมอร์ชนิดนี้ควรมีการควบคุมที่ดีกว่านี้เพื่อสามารถควบคุมจำนวนหมู่ที่นำโปรตอนได้ดีกว่านี้

คำหลัก: เซลล์เชื้อเพลิง; พอลิอีนอีเธอร์ซัลโฟน; ซัลโฟเนชัน

Abstract

Project Code: MRG4780089

Project Title: Development and characterization of polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells: (I) Study of mechanical strength

Investigators:

1. Asst. Prof. Dr. Nanthiya Hansupalak Chemical Engineering Department,
Faculty of Engineering, Kasetsart University
2. Prof. Dr. Ratana Jiratananon Chemical Engineering Department, Faculty of
Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi

Email address: fengnyh@ku.ac.th (ผศ.ดร. นันทิยา หาญสกุลลักษณ์)

Project Period: 6 years 1 month (1 July 2004 – 31 July 2010)

The work focused on sulfonation of poly(arylene ether sulfone) based biphenol and characterization using FTIR, NMR, and SEM, including ion-exchange capacity, water uptake, and proton conductivity. In addition, effect of ZSM-5 in the composite membranes aged for 3 hours at 4 different temperatures (room temperature, 80, 100, and 120 C) and a constant relative humidity of 100 percent on mechanical strength was also investigated. It was found that sulfonated polymers did not deform or dissolve in water or when in contact with steam. Good distribution of ZSM-5 in the composite membranes could be obtained when there was less than 15% ZSM-5 in the membranes. Water uptake, proton conductivity, and ion-exchange capacity were proportional to the amount of sulfonated polymers in the membrane. The Proton conductivities of the composite membranes containing 0 – 20 % ZSM-5 were in the range of 0.007 – 0.01 S/cm which was lower than nafion-117 Nafion. As the acceptable value of the conductivity for regular proton-exchange membranes is about 0.01 S/cm, our composite membranes may have potential of being used in the proton-exchange membrane fuel cell. For aged membranes at all four different temperatures at a fixed relative humidity of 100%, increasing ZSM-5 reduced their tensile strength, and enhanced Young's moduli. Furthermore, sulfonated polymers had lower tensile strengths. However, the temperature-aging could improve the property.

Keywords: Fuel cell; poly(arylene ether sulfone); Sulfonation

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	1
บทคัดย่อไทย	2
บทคัดย่ออังกฤษ	3
สารบัญภาพ	5
สารบัญตาราง	6
บทที่ 1 บทนำ	7
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	8
บทที่ 3 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง	10
บทที่ 4 สรุปและข้อเสนอแนะ	23
หนังสืออ้างอิง	24
Output	26
ภาคผนวก	27

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1 กราฟ FTIR ของซัลโฟเนตีดมอโนเมอร์(SDCDPS) และซัลโฟเนตีดพอลิเมอร์ที่ได้จากวิธีการสังเคราะห์ที่ 1 (SPPSU-1)	11
ภาพที่ 2 กราฟ FTIR ของพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟน(PPSU) และซัลโฟเนตีดพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟนจากวิธีการสังเคราะห์ที่ 3 (SPPSU-3)	12
ภาพที่ 3 กราฟ ¹ H-NMR ของ SPPSU-3 และโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่คาดว่าสังเคราะห์ได้	13
ภาพที่ 4 ลักษณะส่วนพื้นผิวของแผ่นเมมเบรนผสมที่มีซีโอไลต์ (ก) 0 (ข) 5 (ค) 15 และ (ง) 25 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ที่กำลังขยาย 300 เท่า	14
ภาพที่ 5 ลักษณะภาคตัดขวางของแผ่นเมมเบรนผสมที่มีซีโอไลต์ (ก) 0 (ข) 5 (ค) 15 และ (ง) 25 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ที่กำลังขยาย 2400 เท่า	15
ภาพที่ 6 ลักษณะการกระจายตัวของซีโอไลต์ในแผ่นเมมเบรนผสมบนระบบ SEM-EDX (ก) 0 (ข) 5 (ค) 15 และ (ง) 25 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ที่กำลังขยาย 2400 เท่า	15
ภาพที่ 7 ลักษณะการกระจายตัวของซีโอไลต์ในภาพตัดขวางของแผ่นเมมเบรนผสมบนระบบ SEM-EDX (ก) 0 (ข) 5 (ค) 15 และ (ง) 25 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ที่กำลังขยาย 2400 เท่า	16
ภาพที่ 8 stress-strain curve ของแผ่นเมมเบรนผสม 0 5 และ 15เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิบ่ม (ก) อุณหภูมิห้อง (ข) 80 (ค) 100 และ (ง) 120 องศาเซลเซียส เส้นประแสดงค่าความเค้นที่เมมเบรนฉีกขาด	20
ภาพที่ 9 ค่าการทนแรงดึงของแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ที่สัดส่วนต่างๆ โดยบ่มที่อุณหภูมิต่างๆ ณ ความชื้นสัมพัทธ์คงที่ 99.9 เปอร์เซ็นต์ โดยดอกจันทร์และวงกลมทึบแสดงถึงค่าการทนแรงดึงของเมมเบรนผสมซีโอไลต์ 0 เปอร์เซ็นต์ที่ทำจากพอลิเมอร์ PPSU และ SPPSU ตามลำดับ โดยก่อนทดสอบนี้ เมมเบรนทั้งสองชนิดนี้จะเก็บไว้ในบรรยากาศของห้องปฏิบัติการเท่านั้น	21
ภาพที่ 10 ค่ายังโมดูลัสของแผ่นเมมเบรนผสมที่สภาวะอุณหภูมิบ่มต่างๆ ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 99.9 เปอร์เซ็นต์	22

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 ค่าการแลกเปลี่ยนประจุและค่าการดูดซับน้ำของซีโอไลต์และแผ่นเมมเบรนผสม	17
ตารางที่ 2 ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเมมเบรนผสมที่อุณหภูมิห้อง ความชื้น 99.9%	18
ตารางที่ 3 ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของแผ่นเมมเบรนผสมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและอากาศ	19
ตารางที่ 4 ค่าอุณหภูมิสูญเสียน้ำหนัก 5 เปอร์เซ็นต์ของแผ่นเมมเบรนผสมผสมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและอากาศ	19

บทนำ

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells : PEMFCs) เป็นพลังงานทดแทนรูปแบบหนึ่งที่ทำให้ค่าการแปลงพลังงานสูงและไม่ทำลายสภาพแวดล้อมซึ่งได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางทั้งทางด้านอุตสาหกรรม การคมนาคม และผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก เช่น มือถือ โน้ตบุ๊ก เป็นต้น ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนขึ้นกับหลายตัวแปร เช่น อุณหภูมิขี้นทำงานและค่าความชื้นสัมพัทธ์ของก๊าซในระบบ รวมทั้งความสามารถของแผ่นเมมเบรนที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ เป็นต้น(Sumner และคณะ, 2004; Jiang และคณะ, 2005; Ramani และคณะ, 2005) การเพิ่มค่าการนำโปรตอนในแผ่นเมมเบรนให้สูงขึ้นก็เป็นวิธีหนึ่งในการพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

ปัจจุบันแผ่นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนมีอยู่ด้วยกันหลายแบบ หนึ่งในนั้นที่ใช้กันอย่างแพร่หลายคือเนฟฟิออน(Nafion[®]) ของบริษัทดูปอง(Dupont) แต่ด้วยราคาของเนฟฟิออนในปัจจุบันยังมีราคาสูงและไม่สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงเกิน 100 องศาเซลเซียส ซึ่งที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยในการแตกตัวของก๊าซทำงานได้ดีขึ้น(Sumner, 2004) การพัฒนาแผ่นเมมเบรนที่มีราคาถูกและมีประสิทธิภาพดีขึ้นถือเป็นวัตถุประสงค์หลักของการวิจัยในปัจจุบัน

อะโรแมติกพอลิเมอร์(aromatic polymer)มีความทนต่อสารเคมี ทนต่อแรงเชิงกลและทนต่ออุณหภูมิได้ดี จึงได้รับความสนใจนำมาวิจัยเพื่อนำมาทดแทนพอลิเมอร์เมมเบรนในปัจจุบัน McGrath และคณะได้ศึกษาและพัฒนาแผ่นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแบบพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟเนต(poly(arylene ether sulfone))(Harrison, 2002; Wangและคณะ, 2002; Kim และคณะ, 2003) ด้วยการเติมหมู่ซัลโฟเนต(sulfonate) แล้วทำให้ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเมมเบรนอยู่ในระดับ 0.01 S/cm ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับเนฟฟิออนซึ่งได้ทดลองในสภาวะเดียวกัน นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยอื่นๆ ที่ศึกษาพอลิเมอร์ชนิดนี้ทั้งทางด้านการเพิ่มปริมาณหมู่ซัลโฟเนตและการเพิ่มสารอนินทรีย์เข้าไปในเนื้อพอลิเมอร์ซึ่งเป็นอีกวิธีหนึ่งในการเพิ่มค่าการนำโปรตอนให้แก่เมมเบรนและทำให้ทนต่ออุณหภูมิได้สูงขึ้น มีค่าการนำโปรตอนที่ดีขึ้นและอยู่ในราคาที่เหมาะสม(Kim, 2003; Kim, 2004; Ramani, 2005) นอกจากนี้ใน พ.ศ. 2549 ศิริประภา และ คณะ ได้ทดสอบผสมซีโอไลต์ซีเอสเอ็มไฟว์(ZSM-5) กับเนฟฟิออน และได้ค่าการนำโปรตอนที่สูงขึ้นได้ แต่การทดสอบนี้ยังทำที่อุณหภูมิห้องและความชื้น 99.9%

งานวิจัยนี้จึงสนใจพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟเนตที่มีหมู่หน้าโปรตอน(ซัลโฟเนต) ผสมกับซีโอไลต์ ซีเอสเอ็มไฟว์ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างเป็นโพรงและมีขั้วลบทำให้สามารถทำพันธะกับน้ำได้(ศิริประภา, 2006) จึงคาดว่าจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บรักษาน้ำไว้ได้

วิธีการทดลอง

1. การสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดพอลิอะริลอีเธอร์ซัลโฟน

1.1 การสังเคราะห์วิธีที่ 1(Harrison, 2002)

ละลายไดคลอโรไดฟีนิลซัลโฟนในกรดฟอสฟอริก หลังจากมอนอเมอร์ละลายจนหมดเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชม. เทสารละลายลงในน้ำปราศจากประจุเย็นจัดจากนั้นเทสารละลายโซเดียมคลอไรด์ เย็นลงไปเพื่อให้เกิดการตกตะกอน กรองเอาตะกอนออกมาละลายในน้ำปราศจากประจุ แล้วทำให้เป็นกลางด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ เติมโซเดียมคลอไรด์ลงไปในการละลายอีกครั้ง แล้วจึงกรองเอาตะกอนไปละลายด้วยสารละลายน้ำปราศจากประจุ ผสมเมทานอลก่อนนำมาตกผลึกเพื่อให้ได้ซัลโฟเนเต็ดมอนอเมอร์ที่บริสุทธิ์ กรองเอาตะกอนออกมาอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส 24 ชม.

ซัลโฟเนเต็ดไดคลอโรไดฟีนิลซัลโฟนจากขั้นตอนแรกผสมกับไดคลอโรไดฟีนิลซัลโฟนไบฟีนอลและโพแทสเซียมคาร์บอเนตในการละลายผสมระหว่างโกลูอินกับเมทริว-2-ไพโรลิโดน จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชม. จากนั้นค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 25 ชม. ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วเติมไดเมทริวอะเซตมาลงไป กรองเอาตะกอนออกเพื่อนำเอาสารละลายไปตกตะกอนด้วยน้ำปราศจากประจุ แล้วนำมาล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากประจุอีกหลายรอบ อบตะกอนที่ได้ที่ 60 องศาเซลเซียส 36 ชม.

1.2 การสังเคราะห์วิธีที่ 2(Jiang และคณะ, 2005)

ละลายพอลิอะริลอีเธอร์ซัลโฟนในกรดซัลฟูริกที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เพื่อทำปฏิกิริยาโดยได้เปลี่ยนแปลงระยะเวลาของการทำปฏิกิริยาเป็น 3 8 14 20 และ 24 ชั่วโมง แล้วตกตะกอนในน้ำปราศจากประจุ ล้างตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ และตามด้วยเมทานอล ก่อนนำไปอบที่ 80 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการทดลองคล้ายกันที่ 30 องศาเซลเซียส แต่ละอุณหภูมิลงเหลือ 20 องศาเซลเซียส ขณะทำปฏิกิริยาและใช้เวลาการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง

1.3 การสังเคราะห์วิธีที่ 3(Gohil และคณะ, 2006)

นำพอลิอะริลอีเธอร์ซัลโฟนมาละลายในคลอโรฟอร์มโดยมีสัดส่วน 1 กรัมของพอลิเมอร์ต่อ 10 มิลลิลิตรของคลอโรฟอร์ม เมื่อละลายพอลิเมอร์แล้วลดอุณหภูมิของสารละลายให้อยู่ที่ 2 องศาเซลเซียส เติมสารละลายที่ผสมกันระหว่างกรดฟอสฟอริกกับคลอโรฟอร์ม ซึ่งมีสัดส่วนระหว่างพอลิเมอร์ กรดฟอสฟอริก และคลอโรฟอร์มเป็น 2 กรัม : 1 มิลลิลิตร : 10 มิลลิลิตร โดยเติมสารละลายในลักษณะเป็นหยด เมื่อหยดกรดจนหมดปล่อยให้ทำปฏิกิริยา

ต่อเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำมาตกตะกอนด้วยเมธานอล ตะกอนที่ได้คือซัลโฟเนเต็ดพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟน จากนั้นนำพอลิเมอร์มาอบในเตาอบที่ 60 องศาเซลเซียส 24 ชม.

2. การเตรียมแผ่นเมมเบรนเพื่อใช้วิเคราะห์

พอลิเมอร์ถูกละลายในไดเมทิลอะเซตเตมาเพื่อให้มีความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์ นำสารละลายพอลิเมอร์เทลงบนแผ่นกระจกและอบที่ 60 องศาเซลเซียส 24 ชม.และอบต่อที่สูญญากาศ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม.

สำหรับเมมเบรนที่เตรียมจากสารละลายพอลิเมอร์ที่มีซีโอไลต์ในปริมาณ 0.5 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้เริ่มต้นด้วยการละลายพอลิเมอร์กับไดเมทิลอะเซตเตมา แล้วจึงผสมซีโอไลต์ลงในสารละลายพอลิเมอร์โดยในเครื่องกวนเหนือเสียงเป็นเวลา 15 นาที แล้วดำเนินการต่อไปเช่นเดียวกับเมมเบรนที่มีแต่พอลิเมอร์อย่างเดียว

3. การทดสอบการละลายน้ำของเมมเบรน

นำเมมเบรนมาแช่ลงในน้ำปราศจากประจุที่อุณหภูมิห้องและอ่างกับไอน้ำเดือดเพื่อดูลักษณะการละลายและเวลาที่แผ่นเมมเบรนเริ่มเกิดการละลาย

4. การวัดค่าการแลกเปลี่ยนประจุ

ชั่งน้ำหนักแผ่นเมมเบรนก่อนนำไปแช่ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 50 – 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม. โดยมีการคนตลอดเวลา นำสารละลายนี้ไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ โดยมีฟีนอล์ฟทาลีนเป็นสารแสดงจุดยุติ บันทึกค่าปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต นำค่าปริมาตรของสารละลายที่ได้มาหาจำนวนโมล ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ถูกใช้ในการไทเทรตแล้วนำมาคำนวณดังสมการที่ 3 จะได้ค่าการแลกเปลี่ยนประจุ มีหน่วยเป็นมิลลิอิกวาเลนต์ต่อกรัม(meq/g)

$$\text{ค่าการแลกเปลี่ยนประจุ} = \frac{(\text{ความเข้มข้น} \times \text{ปริมาตรที่ใช้ไทเทรต})_{\text{โซเดียมไฮดรอกไซด์}}}{\text{น้ำหนักเมมเบรนแห้ง}} \quad (3)$$

5. การทดสอบค่าการดูดซับน้ำ

อบแผ่นเมมเบรนที่ 80 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ จากนั้นแช่แผ่นเมมเบรนนี้ในน้ำปราศจากประจุที่อุณหภูมิห้อง 24 ชม. บันทึกน้ำหนักแผ่นเมมเบรนก่อนและหลังจากอิมมิดด้วยน้ำมาคำนวณตามสมการที่ 4

$$\text{ค่าการดูดซับน้ำ} = \frac{\text{น้ำหนักเมมเบรนอิมมิดด้วยน้ำ} - \text{น้ำหนักเมมเบรนแห้ง}}{\text{น้ำหนักเมมเบรนแห้ง}} \quad (4)$$

6. การทดสอบค่าการนำโปรตอน

วัดความหนาของแผ่นเมมเบรนขนาด 1 เซนติเมตร $\times$ 4 เซนติเมตร ก่อนนำไปแช่ในน้ำปราศจากประจุ 24 ชม. แล้วจึงนำขึ้นมาวางบนเครื่องมือวัดค่าการนำโปรตอนซึ่งได้ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์คงที่ที่ 99.9 เปอร์เซ็นต์ ที่ระบบให้เข้าสู่สมดุลประมาณ 30 นาที แล้วจึงเริ่มอ่านค่าความต้านทานที่ได้ จากนั้นนำค่าความต้านทานมาคำนวณหาค่าการนำโปรตอน (ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร) ตามสมการที่ 5

$$\text{ค่าการนำโปรตอน} = \frac{D}{R \times A} \quad (5)$$

โดยที่ D และ R คือระยะห่างระหว่างหลอดแพลตตินัม (เซนติเมตร) และค่าความต้านทาน (โอห์ม) ตามลำดับและ A คือพื้นที่หน้าตัดของแผ่นเมมเบรนมีหน่วยเป็นตารางเซนติเมตร

7. การทดสอบค่าความแข็งแรงเชิงกล

วัดความหนาของแผ่นเมมเบรนขนาด 1 เซนติเมตร $\times$ 10 เซนติเมตรแล้วบ่มเมมเบรนนี้ที่สภาวะความชื้นสัมพัทธ์ 100 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิ 25 80 120 และ 150 องศาเซลเซียส เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซีโอไลต์ในแผ่นเมมเบรนผสมที่ใช้ในการทดสอบมี 0 5 และ 15 แผ่นเมมเบรนที่ผ่านการอบในสภาวะต่างๆ แล้วจะนำไปเข้าเครื่องดึงวัดความแข็งแรงเชิงกล (Instron mechanical testing machine, Hounsfield H50KS) โดยมีการตั้งค่าระยะห่างระหว่างตัวจับเท่ากับ 5 เซนติเมตร อัตราเร็วในการดึงเท่ากับ 0.2 มิลลิเมตรต่อนาที

8. การวิเคราะห์อื่นๆ

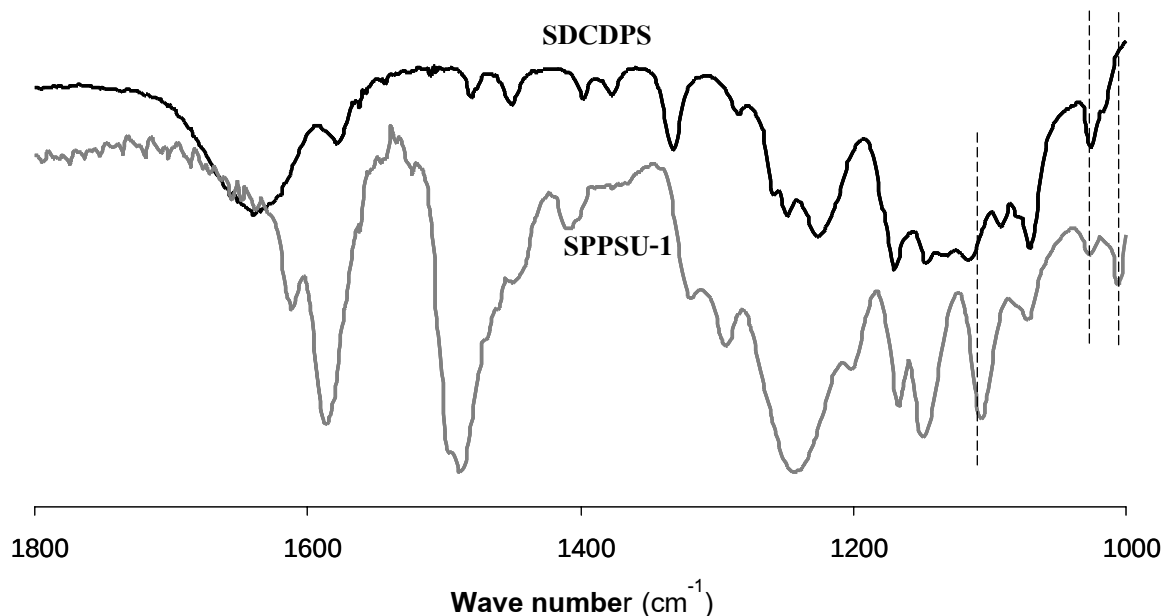
การวิเคราะห์ด้วย Thermo Gravimetric Analysis (STD 2960 Simultaneous DSC-TGA) ทำโดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีและเพิ่มอุณหภูมิจาก 50 ถึง 100 องศาเซลเซียสในสภาวะไนโตรเจนและอากาศ รวมทั้งศึกษาเทอร์โมกราฟีของเมมเบรนด้วย Scanning electron microscopy (Jeol JSM-56002v) รวมทั้งได้ใช้เทคนิค FTIR (Perkin-Elmer Spectrum GX FTIR Spectrometer) และ $^1\text{H-NMR}$ (Bruker Avance-300 NMR spectrometer) ในการวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

1. การสังเคราะห์ซิลโฟเนตเตดพอลิอะริลีนอีเธอร์ซิลโฟน

สิ่งที่ได้จากการสังเคราะห์ซิลโฟเนตเตดพอลิอะริลีนอีเธอร์ซิลโฟนวิธีที่ 1 คือผงสีน้ำตาล เมื่อขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรน พบว่าได้เมมเบรนที่เปราะมาก ไม่สามารถขึ้นรูปเป็น

แผ่นสมบูรณ์ได้ ผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR ของซัลโฟเนตีดมอเมอร์และซัลโฟเนตีดพอลิเมอร์เป็นดังภาพที่ 1 โดยในที่นี้ใช้ SDCDPS และSPPSU แทนมอเมอร์และพอลิเมอร์ที่มีหมู่ซัลโฟเนต ตามลำดับ โดยเลข 1 นั้นแสดงถึงหมายเลขวิธีการสังเคราะห์



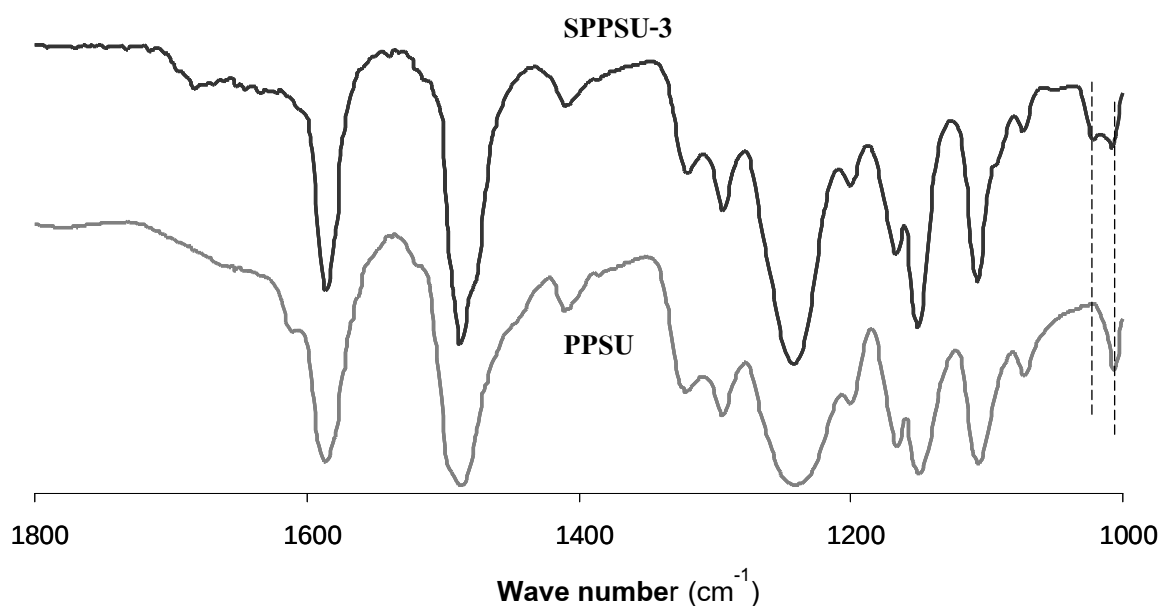
ภาพที่ 1 กราฟ FTIR ของซัลโฟเนตีดมอเมอร์(SDCDPS) และซัลโฟเนตีดพอลิเมอร์ที่ได้จากวิธีการสังเคราะห์ที่ 1 (SPPSU-1)

จากภาพที่ 1 เส้นกราฟของซัลโฟเนตีดมอเมอร์แสดงให้เห็นว่ามียอดกราฟที่ 1024 และ 1110 cm^{-1} ซึ่งใกล้เคียงกับตำแหน่งยอดกราฟของหมู่ซัลโฟเนตบนวงแหวนเบนซีนตามที่ Harrison (2002) ได้พบ จึงแสดงให้เห็นผลสำเร็จในการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับมอเมอร์ไดคลอโรไดฟีนิลซัลโฟน นอกจากนี้ยังพบยอดกราฟดังกล่าวด้วยสำหรับซัลโฟเนตีดพอลิเมอร์ซึ่งแสดงให้เห็นว่ายังคงมีหมู่ซัลโฟเนตติดอยู่บนวงแหวนเบนซีน ส่วนยอดกราฟของซัลโฟเนตีดพอลิเมอร์ที่ตำแหน่ง 1006 cm^{-1} แสดงให้เห็นการมีพันธะอีเธอร์ในการเชื่อมต่อเป็นสายโซ่ แต่เมื่อนำซัลโฟเนตีดพอลิเมอร์มาขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรนจะได้แผ่นเมมเบรนมีลักษณะแตกเปราะ จึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นพอลิเมอร์แลกเปลี่ยนโปรตอน โดยสาเหตุที่ทำให้เมมเบรนมีลักษณะแตกเปราะน่าจะมาจากพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นมาได้นั้นมีสายโซ่ที่สั้นซึ่งน่าจะเกิดจากขณะทำปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากระบบไม่ดีพอและไม่ได้อยู่ในสภาวะของระบบปิดอย่างสมบูรณ์ ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันนั้นโพแทสเซียมคาร์บอเนตจะถูกไฮโดรเจนแทนที่ตรงตำแหน่งของโพแทสเซียมจนสุดท้ายได้เป็นน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์(Harrison, 2002) อีกทั้งอากาศซึ่งมีความชื้นผ่านเข้ามาในระบบการสังเคราะห์และก๊าซไนโตรเจนที่ปล่อยเข้ามาไล่อากาศออกจากระบบไม่ได้มีตัว

กรองความชื้น ซึ่งความชื้นหรือน้ำในอากาศมีผลอย่างมากทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดอย่างไม่สมบูรณ์ ยิ่งความชื้นในบรรยากาศมีมากจะยิ่งส่งผลมากขึ้นตามไปด้วย

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟนวิธีที่ 2 เป็นก้อนสีขาวขุ่น เมื่อนำมาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มพบว่าสามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มเหนียวและใส การทดสอบด้วยการนำเมมเบรนไปแช่น้ำพบว่าแผ่นฟิล์มซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์วิธีนี้ที่อุณหภูมิ 20 และ 30 องศาเซลเซียส และทุกช่วงเวลากการทำปฏิกิริยาสามารถละลายน้ำได้ง่ายดาย แต่พบว่าซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสใช้เวลานานกว่าในการละลายในน้ำจนหมด นอกจากนี้แผ่นฟิล์มที่ได้จากสภาวะเหล่านี้ยังไม่สามารถทนความชื้นที่อุณหภูมิสูง โดยแผ่นเมมเบรนเมื่อสัมผัสกับอากาศซึ่งมีความชื้นและอุณหภูมิสูงเกิดการเสียรูปและละลาย ซึ่งสาเหตุที่ทำให้แผ่นเมมเบรนเหล่านี้ละลายในน้ำหรือทนความชื้นไม่ได้นี้น่าจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาที่รุนแรงของกรดซัลฟูริกเข้มข้น โดยกรดนี้จะตัดสายโซ่ของพอลิเมอร์ (Harrison, 2002; Roziere และ Jones, 2003)

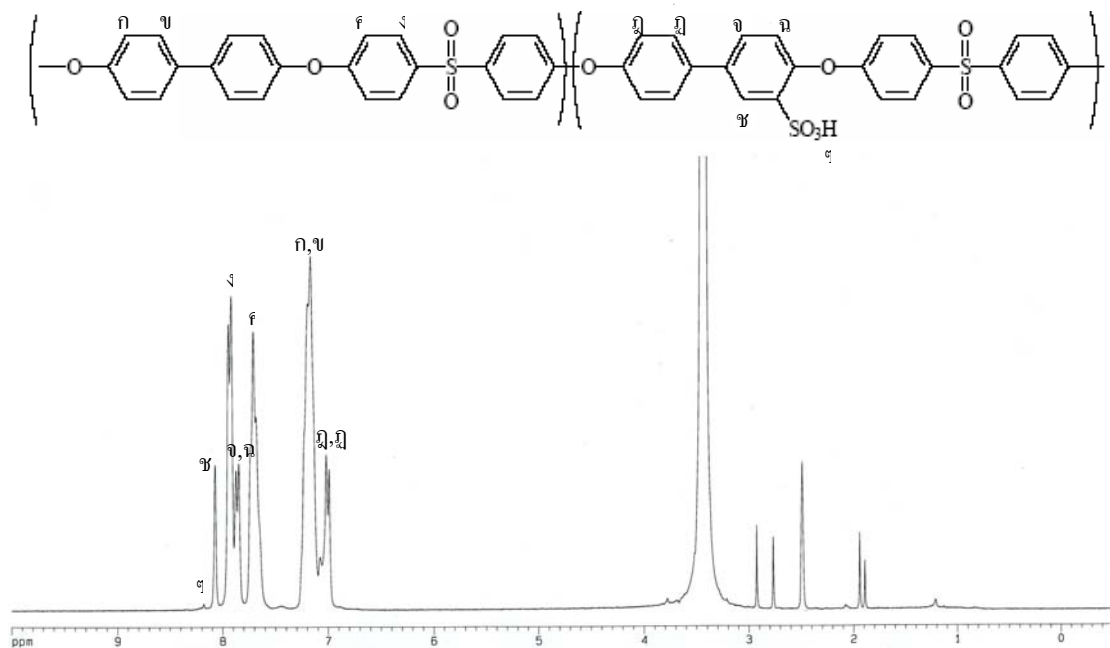
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟนวิธีที่ 3 เป็นก้อนสีขาวเหมือนกับสิ่งที่ได้จากวิธีสังเคราะห์ที่ 2 เมื่อนำมาขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรนได้เป็นแผ่นเมมเบรนเหนียวและใส ผลการทดสอบแช่น้ำ พบว่าแผ่นเมมเบรนไม่ละลายในน้ำและไม่เสียรูป จึงเหมาะสมที่จะใช้นำมาทดสอบคุณสมบัติอื่นๆ ของการเป็นพอลิเมอร์ที่นำโปรตอนได้ ซึ่งผลการทดสอบจากเครื่องมือ FTIR ของซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ที่ไม่ได้ผ่านปฏิกิริยาซัลโฟเนชันเป็นดังภาพที่ 2 โดยสามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงของกราฟได้ที่ตำแหน่งเวฟเนัมเบอร์ที่ 1022 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่ซัลโฟเนตบนสายโซ่พอลิเมอร์ (Harrison, 2002) นอกจากนี้ค่าการแลกเปลี่ยนประจุของแผ่นเมมเบรนที่ไม่ผ่านการ



ภาพที่ 2 กราฟ FTIR ของพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟน(PPSU) และซัลโฟเนเต็ดพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟนจากการสังเคราะห์ที่ 3 (SPPSU-3)

ทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันจะมีค่าเป็น 0 meq/g ซึ่งแสดงว่าพอลิเมอร์นั้นไม่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับโซเดียมไอออนในสารละลายได้ แต่เมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันแล้วค่าการแลกเปลี่ยนประจุมีค่าเป็น 1.23 meq/g ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีหมู่ซัลโฟเนตอยู่บนสายโซ่ของพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟเนตจริง วิธีการวัดค่าการแลกเปลี่ยนประจุที่ใช้เป็นวิธีที่มีผู้นิยมทำ (Jiang, 2005; Vetter, 2005) โดยอาศัยการแทนที่ตำแหน่งไฮโดรเจนในหมู่ซัลโฟเนตด้วยโซเดียมในสารละลายโซเดียมคลอไรด์

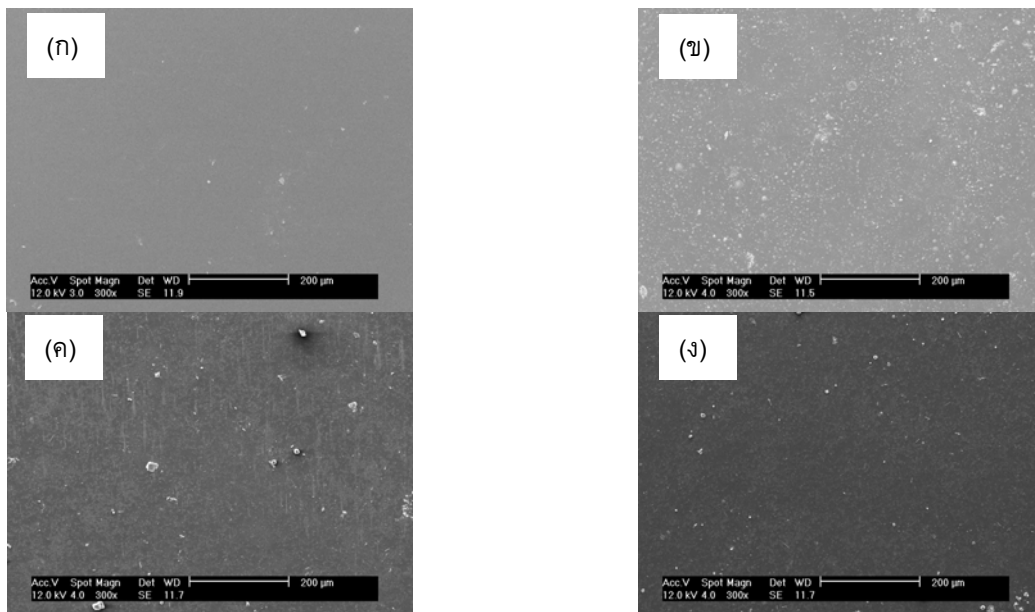
ภาพที่ 3 สามารถใช้หาเปอร์เซ็นต์ผลสำเร็จของการติดหมู่ซัลโฟเนตบนหนึ่งสายโซ่ (degree of sulfonation: DS) โดยใช้อัตราส่วนของพื้นที่ใต้กราฟของโปรตอนที่ติดกับหมู่ซัลโฟนิคแอซิด (sulfonic acid) ในตำแหน่ง ก ดังภาพที่ 3 ต่อพื้นที่ใต้กราฟของโปรตอนที่ไม่ถูกระทบจากการทำซัลโฟเนชันในตำแหน่ง ค และ ง ซึ่งได้ว่าเปอร์เซ็นต์ผลสำเร็จของการติดหมู่ซัลโฟเนตบนหนึ่งสายโซ่มีค่าเท่ากับ 8 เปอร์เซ็นต์โดยประมาณ ดังนั้นควรปรับปรุงสภาวะที่ใช้สังเคราะห์เพื่อให้ค่า DS สูงกว่านี้ และการวิเคราะห์ในหัวข้อถัดไปจะใช้ SPPSU แทน SPPSU-3 เนื่องจากพอลิเมอร์ที่ได้จากวิธีนี้เท่านั้นที่เหนียวพอที่จะทำเป็นเมมเบรนได้



ภาพที่ 3 กราฟ $^1\text{H-NMR}$ ของ SPPSU-3 และโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่คาดว่าสังเคราะห์ได้

2. การกระจายตัวของซีโอไลต์ในเมมเบรน

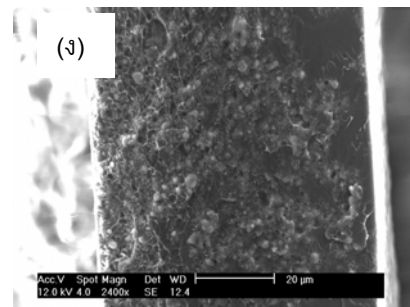
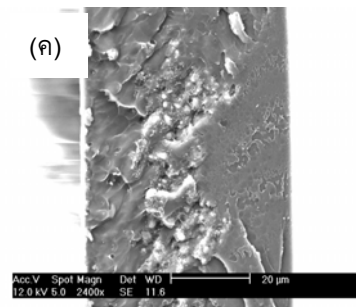
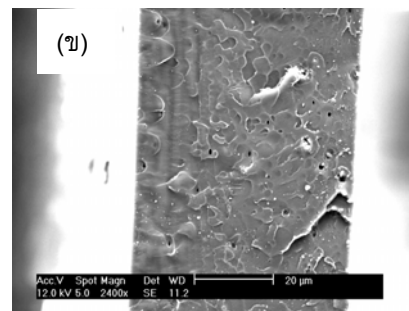
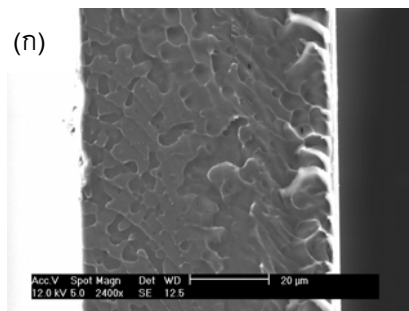
การกระจายตัวของซีโอไลต์ภายในเมมเบรนใช้เทคนิค SEM โดยได้แบ่งการทดสอบออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนพื้นผิวและส่วนตัดขวางของแผ่นเมมเบรนดังแสดงในภาพที่ 4 และ



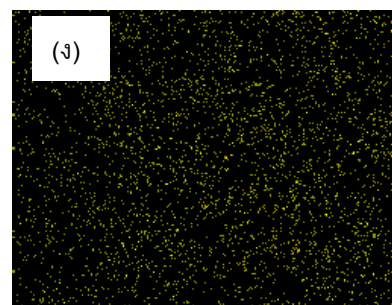
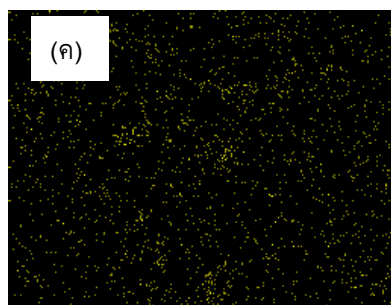
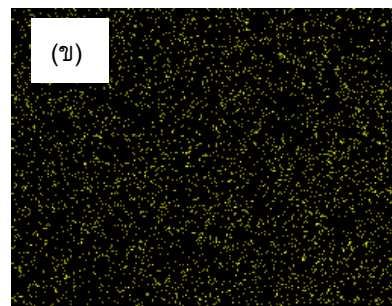
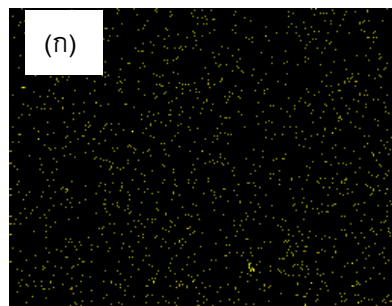
ภาพที่ 4 ลักษณะส่วนพื้นผิวของแผ่นเมมเบรนผสมที่มีซีโอไลต์ (ก) 0 (ข) 5 (ค) 15 และ (ง) 25 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ที่กำลังขยาย 300 เท่า

จากภาพที่ 4 แสดงให้เห็นว่าแผ่นเมมเบรน 0 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์ซึ่งก็คือแผ่นเมมเบรนที่ได้จากการขึ้นรูปซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์จะมีพื้นผิวที่เรียบ เมื่อเพิ่มสัดส่วนซีโอไลต์ลงไปพบว่าเกิดจุดสีขาวขึ้นเป็นพื้นผิวของเมมเบรนซึ่งเป็นส่วนของซีโอไลต์ ภาพนี้แสดงให้เห็นเพียงการกระจายตัวบางส่วนของซีโอไลต์บนแผ่นเมมเบรนเท่านั้นแต่ไม่สามารถมองเห็นการกระจายตัวภายในแผ่นได้ ซึ่งสามารถทำได้ด้วยการส่องภาคตัดขวางดังแสดงในภาพที่ 5

จากภาพที่ 5 แสดงให้เห็นว่าที่ 0 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์ภาพตัดขวางค่อนข้างเรียบ แต่ที่ 5 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์เริ่มพบจุดสีขาวกระจายตัวอยู่และมีโพรงขึ้นบางส่วนซึ่งเป็นส่วนของซีโอไลต์ที่หลุดออกไป ภาพตัดขวางที่ 15 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์ แสดงให้เห็นส่วนกระจุกตัวของซีโอไลต์กลางแผ่นได้อย่างชัดเจนและที่ 25 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์พบซีโอไลต์ที่ด้านซ้ายของแผ่นเมมเบรนมากกว่าด้านขวาซึ่งคาดว่าด้านซ้ายของแผ่นเมมเบรนคือส่วนล่างของแผ่น ขณะที่ทำการขึ้นรูปทำให้ซีโอไลต์ที่มีจำนวนมากตกลงไปยังด้านล่างของแผ่นเมมเบรน แต่อย่างไรก็ดีภาพที่ได้จาก SEM นี้ยังไม่สามารถแสดงการกระจายตัวของซีโอไลต์ได้ชัดเจน จึงเปลี่ยนวิธีการทดสอบโดยใช้วิธี SEM-EDX แทนซึ่งเป็นระบบที่มีอยู่ในกล้อง SEM อยู่แล้ว และวิธีนี้จะแสดงตำแหน่งของธาตุ(เช่น ซิลิกอน อะลูมิเนียม เป็นต้น) ในสารตัวอย่าง โดยในที่นี้ซีโอไลต์มีธาตุซิลิกอนเป็นองค์ประกอบที่สำคัญ ในขณะที่ไม่มีธาตุนีในพอลิเมอร์ ดังนั้นจุดขาวในภาพที่ 6 แสดงตำแหน่งของธาตุดังกล่าว หรือการกระจายของซีโอไลต์ในพอลิเมอร์นั่นเอง



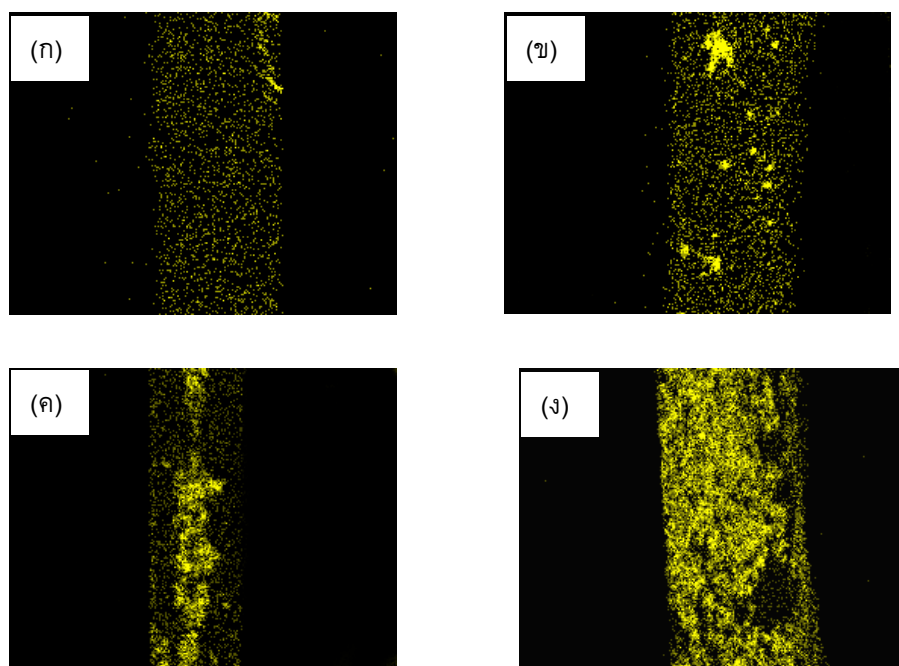
ภาพที่ 5 ลักษณะภาคตัดขวางของแผ่นเมมเบรนผสมที่มีซิลิโอส (ก) 0 (ข) 5 (ค) 15 และ (ง) 25 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ที่กำลังขยาย 2400 เท่า



ภาพที่ 6 ลักษณะการกระจายตัวของซิลิโอสในแผ่นเมมเบรนผสมบนระบบ SEM-EDX (ก) 0 (ข) 5 (ค) 15 และ (ง) 25 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ที่กำลังขยาย 2400 เท่า

จากภาพที่ 6 จุดคือตำแหน่งของซิลิกอนภายในแผ่นเมมเบรนผสม ปริมาณของจุดจะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของแผ่นเมมเบรนผสม ที่ 5 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์การกระจายตัวของจุดในแผ่นเมมเบรนค่อนข้างดี เมื่อเพิ่มขึ้นเป็น 15 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์ จะเริ่มพบการกระจุกตัวของจุดหรือการกระจุกตัวของซีโอไลต์และจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีสัดส่วน 25 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์ แต่สำหรับที่ 0 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์พบจุดบนภาพถ่ายในระบบอีดีเอกซ์มีความเป็นไปได้ว่าแผ่นเมมเบรนอาจบางจนทำให้รังสีที่ใช้ในการตรวจสอบธาตุทะลุผ่านไปยังแท่นรองแผ่นเมมเบรนจึงทำให้เกิดเป็นจุดขึ้น

ลักษณะการกระจายตัวของซีโอไลต์ของแผ่นเมมเบรนผสมในลักษณะส่วนภาพตัดขวาง ในระบบ SEM-EDX เป็นดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 ลักษณะการกระจายตัวของซีโอไลต์ในภาพตัดขวางของแผ่นเมมเบรนผสมบนระบบ SEM-EDX (ก) 0 (ข) 5 (ค) 15 และ (ง) 25 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ที่กำลังขยาย 2400 เท่า

ภาพที่ 7 แสดงให้เห็นว่ามีการกระจุกตัวภายในแผ่นเมมเบรนเริ่มตั้งแต่ที่สัดส่วน 5% ซีโอไลต์ ซึ่งจะไม่สามารถมองเห็นการกระจุกตัวได้จากภาพที่ 28ข. และจะพบการกระจุกตัวมากขึ้นตามสัดส่วนของซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น ที่ 15 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์มีการกระจุกตัวอยู่กลางแผ่นเมมเบรนมากสอดคล้องกับภาพที่ 28ค. และที่ 25 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์พบการกระจุกตัวลงซีโอไลต์เต็มพื้นที่ของแผ่นเมมเบรนซึ่งจะเห็นว่าด้านซ้ายของภาพมีปริมาณซีโอไลต์มากกว่า บ่งบอกให้เห็นถึงการตกของซีโอไลต์ลงด้านล่างของแผ่นเมมเบรนขณะทำการขึ้นรูป

3. ค่าการแลกเปลี่ยนประจุของแผ่นเมมเบรนผสม

ค่าการแลกเปลี่ยนประจุของซีโอไลต์และแผ่นเมมเบรนผสมซึ่งได้จากการทดลองและจากการคำนวณแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งในการคำนวณนั้นจะใช้สมมติฐานที่ว่าค่าการแลกเปลี่ยนประจุของแผ่นเมมเบรนผสมควรมีค่าเท่ากับค่าการแลกเปลี่ยนประจุของซิลโฟเนตเตดพอลิเมอร์และซีโอไลต์ตามสัดส่วนของน้ำหนักของแต่ละสารที่มีอยู่ในเมมเบรนผสมนี้ ดังแสดงตามสมการที่ 6

$$\begin{aligned} \text{ค่าการแลกเปลี่ยนประจุรวม} = & (\text{สัดส่วนโดยน.น.} \times \text{ค่าการแลกเปลี่ยนประจุ})_{\text{ซีโอไลต์}} \\ & + (\text{สัดส่วนโดยน.น.} \times \text{ค่าการแลกเปลี่ยนประจุ})_{\text{ซิลโฟเนตเตดพอลิเมอร์}} \end{aligned} \quad (6)$$

ซึ่งค่าการแลกเปลี่ยนประจุซีโอไลต์ และค่าการแลกเปลี่ยนประจุของเมมเบรนจะได้อัตราการวัดค่าการแลกเปลี่ยนประจุของสารแต่ละชนิด ตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าค่าการแลกเปลี่ยนประจุที่ได้จากการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการวัด และจากการทดลองนี้พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณซีโอไลต์(ลดสัดส่วนปริมาณพอลิเมอร์) เข้าไปในแผ่นเมมเบรนผสม ค่าการแลกเปลี่ยนประจุของเมมเบรนผสมที่วัดได้มีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการลดลงที่พบได้จากการคำนวณซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าสาเหตุของการลดลงของค่าการแลกเปลี่ยนประจุน่าจะเกิดจากปริมาณพอลิเมอร์ที่ลดลง

ตารางที่ 1 ค่าการแลกเปลี่ยนประจุและค่าการดูดซับน้ำของซีโอไลต์และแผ่นเมมเบรนผสม

ตัวอย่าง	ค่าการแลกเปลี่ยน ประจุที่วัดได้ (meq/g)	ค่าการแลกเปลี่ยน ประจุที่คำนวณได้ (meq/g)	ค่าการดูดซับน้ำ (เปอร์เซ็นต์)
ซีโอไลต์ซีเอสเอ็มไฟว์	0.81	-	
เมมเบรน-0%ซีโอไลต์	1.23	-	19.42
เมมเบรน-5%ซีโอไลต์	1.23	1.21	18.94
เมมเบรน-15%ซีโอไลต์	1.21	1.17	19.16
เมมเบรน-25%ซีโอไลต์	1.13	1.13	12.99

4. ค่าการดูดซับน้ำ

พอลิอะริลีนอีเธอร์ซิลโฟนโดยปกติเป็นพอลิเมอร์ประเภทไม่ชอบน้ำ(hydrophobic polymer) ดังนั้นจึงมีค่าการดูดซับน้ำต่ำมากประมาณ 0.37 เปอร์เซ็นต์ (<http://www.solvay.com>) การเติมหมู่ซิลโฟเนตทำให้ซิลโฟเนตเตดพอลิเมอร์เกิดความเป็นขั้วมากขึ้นจึงทำให้สามารถดูดซับน้ำได้มากขึ้น(Harrison, 2002) ค่าการดูดซับน้ำของแผ่นเมม

เบรณผสมเป็นดังตารางที่ 1 โดยแสดงเป็นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นเทียบกับน้ำหนักของเมมเบรณแห้ง

จากตารางพบว่าค่าการดูดซับมีค่าเปลี่ยนแปลงตามการเปลี่ยนแปลงของค่าการแลกเปลี่ยนประจุที่วัดได้เนื่องจากค่าการดูดซับน้ำแปรผันตามค่าการแลกเปลี่ยนประจุ อย่างไรก็ตามการเติมซีโอไลต์เข้าไปแทนที่พอลิเมอร์ในเมมเบรณผสมนี้ด้วยน้ำหนักที่เท่ากันพบว่าไม่สามารถเพิ่มการดูดซับน้ำให้มากขึ้นอย่างชัดเจนได้ ซึ่งคาดว่ามิสาเหตุจากพอลิเมอร์ที่มีค่าเปอร์เซ็นต์ผลสำเร็จของการติดหมู่ซิลโฟเนตบนหนึ่งสายโซ่เพียง 8 เปอร์เซนต์จึงทำให้พอลิเมอร์เมทริกซ์มีความชอบน้ำไม่สูงนักทำให้ไปขัดขวางการดูดซับน้ำของซีโอไลต์ที่อยู่ภายในเมมเบรณ

5. ค่าการนำโปรตอน

ตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่าค่าการนำโปรตอนของแผ่นเมมเบรณผสมที่อุณหภูมิห้อง ความชื้นสัมพัทธ์ 99.9 เปอร์เซนต์ มีค่าอยู่ระหว่าง 0.0071– 0.1175 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ในขณะที่ค่าการนำโปรตอนของแนฟฟิออนที่วัดที่สภาวะเดียวกันและเครื่องมือเดียวกันมีค่า 0.1130 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ดังนั้นจะเห็นว่าค่าการนำโปรตอนของซิลโฟเนตพอลิเมอร์ที่ต่ำที่สุดนี้ ยังมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ยอมรับได้ที่ 0.01 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร(Jiang และคณะ, 2005; Vernon และคณะ, 2005) ดังนั้นเมมเบรณผสมนี้มีศักยภาพที่จะนำไปใช้แผ่นเมมเบรณแลกเปลี่ยนโปรตอนได้

ตารางที่ 2 ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเมมเบรณผสมที่อุณหภูมิห้อง ความชื้น 99.9%

ตัวอย่าง	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร)
แนฟฟิออน 117	0.1130
เมมเบรณ 0%ซีโอไลต์	0.0093
เมมเบรณ 5%ซีโอไลต์	0.0071
เมมเบรณ 15%ซีโอไลต์	0.1175
เมมเบรณ 25%ซีโอไลต์	0.0113

6. ความเสถียรต่ออุณหภูมิ

ตารางที่ 3 แสดงค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่วัดของพอลิอะริลีนอีเธอร์ ซัลโฟน Radel-R[®] ที่ได้โดยตรงจากบริษัท Solvay และของซิลโฟเนตพอลิอะริลีนอีเธอร์ ซัลโฟนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีที่ 3 โดยพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟนมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเท่ากับ 224 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้เคียงกับ 220 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นค่า

อุณหภูมิที่ได้มีรายงานไว้ในสิ่งพิมพ์ข้อมูลผลิตภัณฑ์ของ Radel-R[®] ของบริษัท Solvay(<http://www.solvay.com>)

ซัลโฟเนตเต็ดพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟนมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วมากกว่าพอลิเมอร์ที่ไม่มีหมู่ดังกล่าว ซึ่งสอดคล้องกับงานของ Harrison (2002); Wang และคณะ (2002) โดยอาจมีสาเหตุจากหมู่ซัลโฟเนตที่ติดที่สายโซ่ ทำให้สายโซ่มีขนาดใหญ่ขึ้นส่งผลให้การเคลื่อนตัวของสายโซ่เกิดได้ยากขึ้น อีกประการมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนบอกระหว่างหมู่ซัลโฟเนตได้ทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงมากขึ้นส่งผลให้อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วสูงขึ้น(Harrison, 2002) ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่ได้จากการทดสอบในบรรยากาศไนโตรเจนไม่แตกต่างจากค่าได้จากการทดสอบในบรรยากาศปกติ

ตารางที่ 3 ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของแผ่นเมมเบรนผสมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและอากาศ

ตัวอย่าง	ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (องศาเซลเซียส)	
	ไนโตรเจน	อากาศ
พอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟน	224	224
เมมเบรน 0%ซีโอไลต์	320	320
เมมเบรน 25%ซีโอไลต์	314	308

ตารางที่ 4 แสดงให้เห็นว่าพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟนมีอุณหภูมิที่ทำให้สูญเสียน้ำหนักไป 5 เปอร์เซ็นต์ค่อนข้างสูง เป็นเพราะพอลิเมอร์ไม่มีหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ นอกจากสายโซ่หลัก ที่อุณหภูมิ 540 เซลเซียส จึงเป็นการทำลายพันธะของสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ แต่สำหรับซัลโฟเนตเต็ดพอลิเมอร์จะมีหมู่ซัลโฟเนตบนสายโซ่ซึ่งมีความแข็งแรงน้อยกว่า

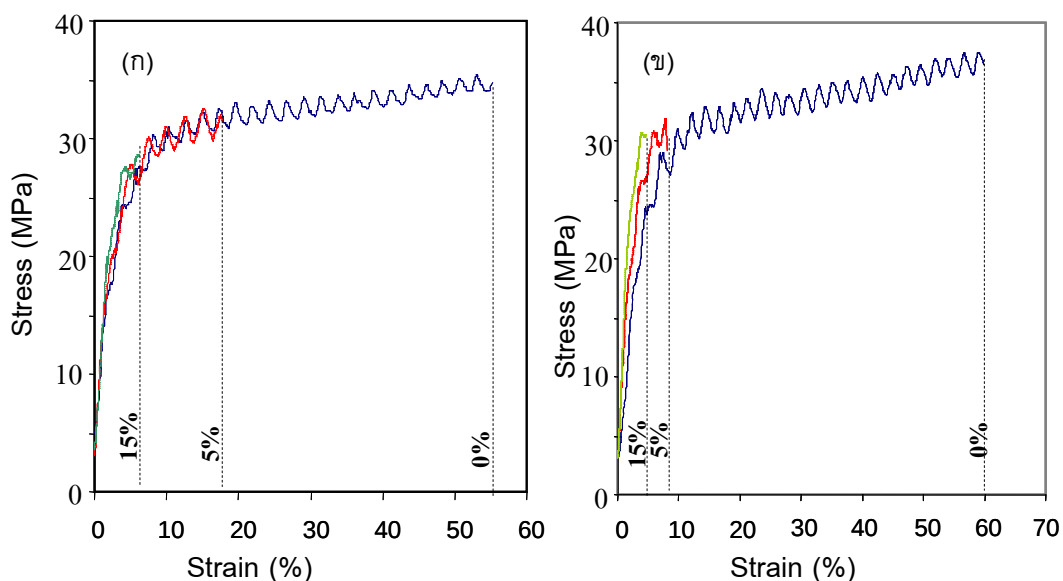
ตารางที่ 4 ค่าอุณหภูมิสูญเสียน้ำหนัก 5 เปอร์เซ็นต์ของแผ่นเมมเบรนผสมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและอากาศ

ตัวอย่าง	ค่าอุณหภูมิสูญเสียน้ำหนัก 5 เปอร์เซ็นต์ (องศาเซลเซียส)	
	ไนโตรเจน	อากาศ
พอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟน	540	519
เมมเบรน 0%ซีโอไลต์	217	213
เมมเบรน 25%ซีโอไลต์	232	233

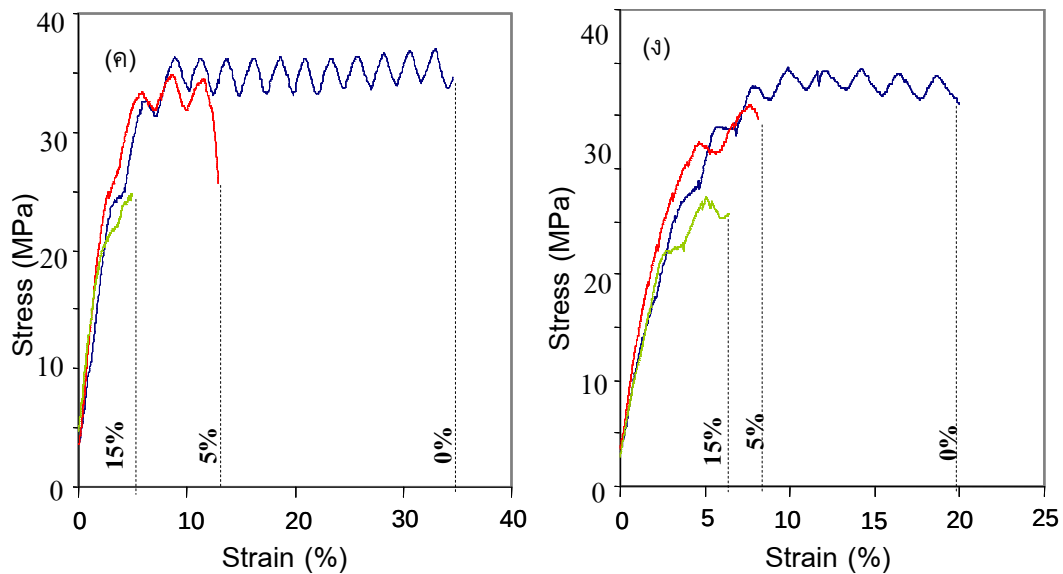
พันธะของอะตอมบนสายโซ่หลัก ดังนั้นจึงได้ว่าการสูญเสียน้ำหนัก 5 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิประมาณ 217 องศาเซลเซียส สำหรับเมมเบรนผสมที่ไม่มีซีโอไลต์ และที่ 232 องศาเซลเซียส สำหรับเมมเบรนผสมที่มีซีโอไลต์ 25 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งซีโอไลต์นั้นจะไม่เกิดการสูญเสียน้ำหนัก ณ ที่อุณหภูมินี้ ดังนั้นการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิช่วงนี้จะเกิดเนื่องจากการสูญเสียหมู่ซัลโฟเนตเท่านั้น(Harrison, 2002)

6. ค่าความแข็งแรงเชิงกล

ภาพที่ 8-ง แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าความเครียด (stress) ที่ค่าความเค้น (strain) ต่างๆ ของเมมเบรนผสมที่แต่ละสัดส่วนของซีโอไลต์ต่างๆ โดยได้มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิป้อน เป็นดังนี้ อุณหภูมิห้อง 80 100 และ 120 องศาเซลเซียส จากภาพจะเห็นได้อย่างชัดเจน ว่าในทุกอุณหภูมิป้อนที่สนใจนี้ แผ่นเมมเบรนผสม 0 เปอร์เซ็นต์มีค่าของการยืดตัวสูงที่สุด (20-60 เปอร์เซ็นต์) รองลงมาเป็นแผ่นเมมเบรนผสมที่มีซีโอไลต์ผสมอยู่ 5 และ 15 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ โดยมีค่าการยืดตัวอยู่ในช่วง 7-18 เปอร์เซ็นต์ และ 5-6 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังนั้นเห็นได้ว่า แผ่นเมมเบรนผสมมีความแข็งแรงและเปราะมากขึ้นตามสัดส่วนซีโอไลต์ที่ใส่เพิ่มลงไป

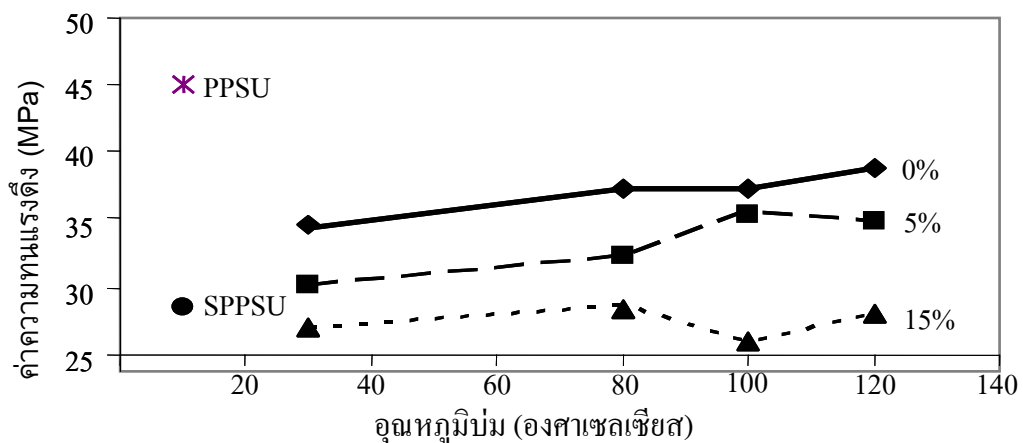


ภาพที่ 8 stress-strain curve ของแผ่นเมมเบรนผสม 0 5 และ 15 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิห้อง (ก) อุณหภูมิห้อง (ข) 80 (ค) 100 และ (ง) 120 องศาเซลเซียส เส้นประแสดงค่าความเค้นที่เมมเบรนฉีกขาด



ภาพที่ 8 (ต่อ)

ภาพที่ 9 แสดงค่าความทนแรงดึง (Tensile strength) ของแผ่นเมมเบรนผสมที่ สัดส่วน 0 5 และ 15 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์ที่ได้บ่มนาน 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิต่างๆ แผ่นเมมเบรน PPSU มีค่าความทนแรงดึงสูงที่สุดในทุกอุณหภูมิบ่ม นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อแผ่นเมมเบรนผสมได้ผ่านการบ่มที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะมีแนวโน้มทำให้ทนต่อแรงดึงได้มากขึ้น อย่างไรก็ตาม สำหรับ แผ่นเมมเบรนผสม 15 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์นั้น จะมีปริมาณพอลิเมอร์น้อย และจากภาพโครงสร้างจุลภาค ยังแสดงให้เห็น

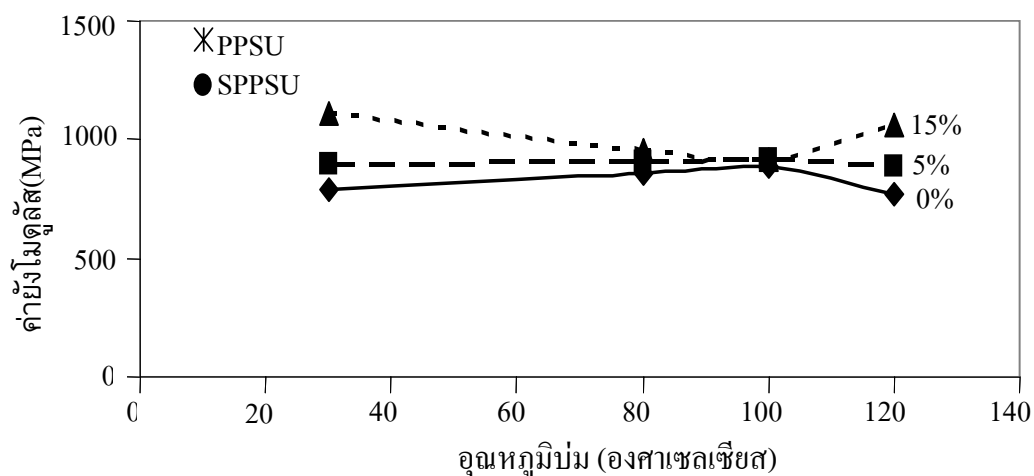


ภาพที่ 9 ค่าการทนแรงดึงของแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์บ่มที่อุณหภูมิต่างๆ ความชื้นสัมพัทธ์คงที่ 99.9 เปอร์เซ็นต์ โดยดอกจันและวงกลมทึบแสดงถึงค่าการทนแรงดึงของเมมเบรนผสมซีโอไลต์ 0 เปอร์เซ็นต์ที่ทำจากพอลิเมอร์ PPSU และ SPPSU ตามลำดับ โดยก่อนทดสอบนี้ เมมเบรนทั้งสองชนิดนี้จะเก็บไว้ในบรรยากาศของห้องปฏิบัติการเท่านั้น

เห็นการกระจุกตัวของซีโอไลต์ทั่วแผ่น โดยไม่มีพอลิเมอร์ซึ่งเป็นส่วนที่สามารถต้านทานแรงดึงได้ดีแทรกตัวอยู่ นี่จึงอาจเป็นสาเหตุของความทนแรงดึงของเมมเบรนผสมนี้ที่มีค่าต่ำ และอิทธิพลของการเพิ่มอนุภาคนาโนที่มีต่อค่าการทนแรงดึงที่ไม่สามารถสังเกตได้อย่างชัดเจน

นอกจากนี้จากภาพที่ 9 ยังเห็นได้ว่า สำหรับเมมเบรนที่ทำจากพอลิเมอร์ที่มีและไม่มี หมู่ซัลโฟเนต (SPPSU และ PPSU ตามลำดับ) ที่ไม่ได้บ่มที่ความชื้นสัมพัทธ์ 100 เปอร์เซ็นต์ ก่อนนำไปทดสอบ จะได้ค่าการทนแรงดึงที่แตกต่างกัน โดยพอลิเมอร์ที่มีหมู่ซัลโฟเนตมีค่าการทนแรงดึงที่ต่ำกว่า ซึ่งคาดว่าน่าจะมีสาเหตุจากขณะทำซัลโฟเนชัน เกิดการตัดสายโซ่ และการบ่มแผ่นเมมเบรนที่ความชื้นสัมพัทธ์ 100 ที่อุณหภูมิต่างๆ นี้ ซึ่งต่ำกว่า T_g อาจก่อให้เกิดการจัดเรียงตัวของกลุ่มอะตอมหรืออะตอมบนสายโซ่ได้ ซึ่งทำให้สามารถทนแรงดึงได้มากขึ้น

ภาพที่ 10 แสดงค่ายังโมดูลัส(young's modulus) ของแผ่นเมมเบรนผสมที่สัดส่วน 0 5 และ 15 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์ ที่ได้ผ่านการบ่มที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ความชื้นสัมพัทธ์คงที่ 99.9 เปอร์เซ็นต์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 10 ค่ายังโมดูลัสของแผ่นเมมเบรนผสมที่สภาวะอุณหภูมิต่างๆ ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 99.9 เปอร์เซ็นต์

ค่ายังโมดูลัสของแผ่นเมมเบรนผสมที่ทดสอบทุกสัดส่วนซีโอไลต์นี้ถือว่าอยู่ในค่าของระดับพลาสติก(700-1000MPa) และจากกราฟที่ 10 ค่ายังโมดูลัสของแผ่นเมมเบรน 15 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์มีค่าสูงที่สุด รองลงมาเป็น 5 และ 0 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าแผ่นเมมเบรน 15 เปอร์เซ็นต์มีความแข็งแรง เพราะ มากกว่าแผ่นเมมเบรนผสมที่มีสัดส่วนซีโอไลต์ต่ำกว่า ซึ่งสอดคล้องกับค่าความเค้นของเมมเบรนนี้ที่มีค่าต่ำสุดในภาพที่ 8 และ

พบว่าเมื่อผ่านสภาวะบ่มแผ่นเมมเบรนจะมีความอดุลัสเปลี่ยนแปลง โดยค่านี้ของแผ่นเมมเบรนผสม 5 เปอร์เซนต์ซีโอไลต์มีการเปลี่ยนแปลงน้อยสุด

ผลการทดสอบค่าความแข็งแรงเชิงกลของแผ่นเมมเบรนผสมที่ได้กล่าวข้างต้นนี้สามารถนำไปใช้เป็นข้อมูลแสดงสมบัติแผ่นเมมเบรนที่ผ่านสภาวะบ่มดังที่ได้กล่าวมา โดยจะพบว่าคุณสมบัติความแข็งแรงเชิงกลมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อผ่านสภาวะต่างๆ แต่ยังคงต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมถึงสาเหตุของการเปลี่ยนแปลงนี้

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

การสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์ด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันโดยตรงกับพอลิเมอร์ในวิธีที่ 3 เป็นวิธีการที่ง่ายและให้ผลสำเร็จ สำหรับการสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์โดยทำการพอลิเมอร์ไรเซชันกับซัลโฟเนเต็ดมอนอเมอร์นั้นถึงจะให้ผลดีกว่า(Harrison, 2002) แต่พอลิเมอร์ไรเซชันเป็นปฏิกิริยาที่ไวต่อสภาวะความชื้นทำให้ยากต่อการสังเคราะห์ จำเป็นต้องเพิ่มอุปกรณ์เพื่อรักษาสภาวะการทำปฏิกิริยาเป็นอย่างดี

ซัลโฟเนเต็ดพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟเนที่ได้จากวิธีที่ 3 เหมาะที่จะนำไปทดสอบคุณสมบัติของแผ่นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อดูจากค่าการแลกเปลี่ยนประจุเมื่อผ่านการทำซัลโฟเนชันและค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วมีค่าสูง

การผสมซีโอไลต์ลงในแผ่นเมมเบรนผสมมีความเป็นไปได้ที่จะเพิ่มประสิทธิภาพของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเพิ่มขึ้น เนื่องจากตัวซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนประจุได้และเมื่อนำมาผสมเป็นแผ่นเมมเบรนก็ยังคงรักษาความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุ ดังนั้นแผ่นเมมเบรนผสมระหว่างซัลโฟเนเต็ดพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟเนแลซีโอไลต์ซีเอสเอ็มไฟว์ถือว่าเป็นทางเลือกใหม่ในการนำไปพัฒนาเพื่อนำไปใช้เป็นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิง

ข้อเสนอแนะ

ถึงแม้การทำซัลโฟเนชันกับพอลิเมอร์โดยตรงจะสามารถให้ผลสำเร็จในการทำซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์ แต่การควบคุมประมาณของหมู่ซัลโฟเนตที่ถูกเติมลงไปทำได้ยาก ขึ้นอยู่กับเวลาและอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา จึงเห็นควรที่จะแก้ไขวิธีการสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์โดยการพอลิเมอร์ไรเซชันของซัลโฟเนเต็ดมอนอเมอร์เพื่อให้ได้ซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์ที่มีคุณภาพที่ดีขึ้น

หนังสืออ้างอิง

- ศิริประภา พิมพ์พรม. 2006. การสังเคราะห์เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนคอมโพสิต
แนฟฟิออน/ซีโอไลต์ชนิด analcime และ Y สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง. วิทยานิพนธ์
ปริญญาโท. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- Gohil, G.S., R.K. Nagarale, V.V. Binsu and V. Shahi. 2006. Preparation and
characterization of monovalent cation selective sulfonated poly(ether ether
ketone) and poly(ether sulfone) composite membranes. **Journal of Colloid
and Interface Science**. 298: 845-853
- Harrison, W.L. 2002. **Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(arylene
ether sulfone) Copolymers via Direct Copolymerization: Candidates for
Proton Exchange Membrane Fuel Cells., in Chemistry**. D. Thesis, Virginia
Polytechnic Institute and State University.
- Jiang, R., H.R. Kunz and J.M. Fenton. 2005. Investigation of membrane property
and fuel cell behavior with sulfonated poly(ether ether ketone) electrolyte:
Temperature and relative humidity effects. **Journal of Power Sources**. 150:
120-128
- Kim, Y.M., S.H. Choi, H.C. Lee, M.Z. Hong, K. Kim and H.-I Lee. 2004. Organic-
inorganic composite membranes as addition of SiO₂ for high temperature-
operation in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs).
Electrochimica Acta. 49(26): 4787-4796.
- Kim, Y.S., Wang, F., Hickner, M., McCartney, S., Hong, Y.T., Harrison, W.,
Zawodzinski, T.A., and McGrath, J.E. 2003. Effect of Acidification Treatment
and Morphological Stability of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)
Copolymer Proton-Exchange Membranes for Fuel-Cell Use Above 100°C.
Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics. 41(22): 2816-2828.

- Ramani, V., H.R. Kunz, and J.M. Fenton. 2005. Stabilized composite membranes and membrane electrode assemblies for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation. **Journal of Power Sources**. 152: 182-188.
- Roziere, J. and D. Jones. 2003. Non-Fluorinated Polymer Material for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Annual Review of Materials Research**. 33: 503-555
- Sumner, M.J., W.L. Harrison, R.M. Weyers, Y.S. Kim, J.E. McGrath, J.S. Riffle, A. Brink and M.H. Brink. 2004. Novel proton conducting sulfonated poly(arylene ether) copolymers containing aromatic nitriles. **Journal of Membrane Science**. 239(2): 199-211.
- Vernon, D., F. Meng, S. Dec, D.L. Williamson, J. Turner and A. Herring. 2005. Synthesis, Characterization, and conductivity measurements of hybrid membranes containing a mono-lacunary heteropolyacid for PEM fuel cell applications. **Journal of Power Sources**. 139: 141-151
- Vetter, S., B. Ruffmann, I. Buder and S.P. Nunes. 2005. Proton conductive membranes of sulfonated poly(ether ether ketone). **Journal of Membrane Science**. 260 :181-186
- Wang, F., M. Hickner, Y.S. Kim, T.A. Zawodzinski and J.E. McGrath. 2002. Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes. **Journal of Membrane Science**. 197(1-2): 231-242

<http://www.solvay.com>

Output

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ มีจำนวน 2 เรื่อง
 - 1.1 Nanthiya Hansupalak, Parichart Kitsongsermthon, Ratana Jiraratananon, Immobilized Flavourzyme on Chitosan Beads for Seasoning Sauce Production: Covalent Binding VS Entrapment, a chapter in ACS Book entitled "Contemporary Science of Polymeric Materials", 2010, **In press**. (ดูภาคผนวก)
 - 1.2 Sorotsiri Srithong, Ratana Jiraratananon, Nanthiya Hansupalak, A Simple Postsulfonation of Poly(Arylene Ether Sulfone) Radel® R, Journal of Applied Polymer Science, 2010, **In press**. (ดูภาคผนวก)
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์
 - 2.1 เชิงพาณิชย์ ยังไม่มี
 - 2.2 เชิงนโยบาย ยังไม่มี
 - 2.3 เชิงสาธารณะ ยังไม่มี
 - 2.4 เชิงวิชาการ
 - สร้างนักวิจัยใหม่ที่มีวุฒิการศึกษาระดับปริญญาโททั้งสิ้น 3 คน ระดับปริญญาตรีทั้งสิ้น 5 คน
 - นำไปต่อยอดงานวิจัย โดยศึกษาต่อทางด้าน การนำไปผสมกับสารชนิดอื่นเพื่อแก้ไขปัญหาที่พบในโครงการวิจัยนี้
 - นำไปใช้ประกอบการเรียนวิชา 01202471 วิศวกรรมพอลิเมอร์ ของภาควิชาฯ
3. อื่นๆ
 -

ภาคผนวก

Immobilized Flavourzyme on Chitosan Beads for Seasoning Sauce Production: Covalent Binding VS Entrapment

Journal:	ACS Books
Manuscript ID:	bk-2010-000573
Manuscript Type:	Symposium Series Chapter
Date Submitted by the Author:	21-Jan-2010
Complete List of Authors:	Hansupalak, Nanthiya



Chapter

Immobilized Flavourzyme on Chitosan Beads for Seasoning Sauce Production: Covalent Binding VS Entrapment

Nanthiya Hansupalak^{1,*}, Parichart Kitsongsermthorn¹, Ratana Jiraratananon²

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok, 10900 Thailand

²Department of Chemical Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, 10140 Thailand

Flavourzyme was immobilized on chitosan beads using two methods, covalent and entrapment, in which beads were identically prepared. Optimum conditions for covalently binding enzyme on beads activated by glutaraldehyde were examined prior to the study of pH- and thermal- stabilities of immobilized enzymes. The quality of seasoning sauce produced by using immobilized enzymes was measured in terms of the total amino acid nitrogen amount. Both immobilizing techniques improved pH- and thermal-stabilities of free protease. Though the covalent immobilization showed the highest loading efficiency, it yielded the lowest enzymatic activity. Nevertheless due to being the most operational stabilities, covalently bound enzymes gave the highest amount of amino acid nitrogen, which was also greater than that from the similar process where free enzymes (Flavourzyme and amylase) were used, suggesting the potential of using immobilized Flavourzyme for the process.

Introduction

Commercial Flavourzyme is a fungal protease/peptidase complex produced from nongenetically modified *Aspergillus oryzae* and contains both endoprotease and exopeptidase activities, which can digest peptide bonds. The enzyme mixture also contains other substances such as salts and stabilizing agents, but it is nontoxic to human. Traditionally brewed soy sauce is made by mixing soybeans and *Aspergillus oryzae* strains, which then release protease enzymes to break down soybean proteins into shorter peptide chains and amino acids, contributing the meat-like, unique flavor of soy sauce. To shorten the processing time from months to days, hydrochloric acid is used to hydrolyze proteins, but an inferior taste and undesired and carcinogenic byproducts, i.e. chloropropanols, occur (1-3). Recently it has been found that protease enzymes from crude (or commercial) Flavourzyme can replace hydrochloric acid and yields the product called 'seasoning sauce', containing very small (acceptable) amount of carcinogenic byproducts, but having a similar flavor to the brewed soy sauce (4). Pure enzyme is, however, intrinsically unstable and costly due to its production and complicated purification. Immobilizing enzyme onto suitable supports, stable in the medium and large enough to prevent the enzyme loss, is one way to lower the production cost as it facilitates the separation of enzyme from the product and allows the enzyme to be used repeatedly in addition to enhancement of enzyme stability.

Immobilization technique is not new to the soy sauce production. For instance, immobilization of protease, protease-producing fungi, glutaminase, and glutaminase-producing yeast in the soy sauce and seasoning sauce productions have been investigated (5-10). In addition, protease immobilization via covalent, entrapment, or physical adsorption on several supports have been examined widely for various purposes such as production of casein hydrolysates, peptide purification, and protein digestion in proteomics (11-15). There are also reports on Flavourzyme immobilization via encapsulation, covalent, and electrostatic adsorption on numerous supports such as sodium alginate/starch mixture, Lewatit R258-K, and glyoxyl-agarose (16-18). Nonetheless, none of those works are related to the immobilization of crude Flavourzyme on weak-acid and high-ionic-strength resistant chitosan beads, specifically designed for the seasoning sauce making. In addition this current work prepared chitosan beads for covalent and entrapment in the exact same way, employing ionic interactions between chitosan and sodium tripolyphosphate to solidify chitosan beads (19). Therefore, comparison of the immobilized enzyme activities could be made without interferences from the bead preparation. The chitosan is food grade and thus safe for utilizing in the sauce production.

The main objectives of this work was to investigate the possibility of using immobilized Flavourzyme to produce the seasoning sauce. Two immobilization techniques, Covalent and entrapment, were compared. For covalent immobilization, optimum conditions for activating chitosan support using glutaraldehyde and for binding protease on the activated support were examined first so that optimally immobilized Flavourzyme could be employed in the sauce making. Glutaraldehyde is used as a crosslinking molecule to form Schiff bases with a chitosan mer at one end and with an enzyme molecule at the other end (20). Also total amino acid nitrogen was used as a key parameter reflecting the sauce quality.

Experimental

Materials

Flavourzyme protease (500 unit/g or U/g) from Novozymes was a gift from East Asiatic (Thailand) and chitosan (deacetylation degree of 90 and MW~500k) from Elan Corp. (Thailand). All chemicals were used directly without further purification.

Protease Immobilization

Optimum chitosan concentration for entrapping enzymes has been investigated (21, 22) and the 2%w/v chitosan solution is found to be appropriate because the fully formed bead is not too dense to obstruct mass transfer of substrate and products or too loose to hold enzymes. **Covalent Method:** 10 ml of the chitosan solution, made of 2%w/v of chitosan dissolved in 1%v/v acetic acid, was dropped into 0.13 M sodium tripolyphosphate (TPP) solution, which was prepared in 0.1M sodium phosphate buffer (pH7), through a syringe with a 22G needle. After the chitosan beads being cured for 75 min in the same TPP solution, the solution was decanted, and the beads were washed twice using 0.1M sodium phosphate buffer solution (pH7). Next, cleaned beads were agitated in 20 mL of glutaraldehyde solution at pH 7 (prepared in 0.1M sodium phosphate buffer) at room temperature (~28°C) and 220 rpm and later were washed with 0.1M sodium phosphate buffer solution. They were then soaked in 20.5 ml of 0.5M sodium phosphate buffer solution, containing 0.5 ml of Flavourzyme, and shaken at 160 rpm for 3 hr. pH and temperature for the immobilization were varied between 5 – 9 and 30 – 60°C, respectively. Afterwards the beads were stored at 4 °C for 18 hr and then washed in 2M NaCl and deionized water, respectively. **Entrapment:** The same method was applied,

except that the chitosan solution was already well mixed with 0.5 ml of Flavourzyme prior to the solidification in the TPP solution. After being immersed in the same TPP solution for 75 min., the beads were washed twice using 0.1M sodium phosphate buffer solution (pH7) and ready to use.

Making Seasoning Sauce

The seasoning sauce was made according to (4) with slight modification (the total hours of 17.5 hr was still unchanged). Briefly, 20 ml of defatted soybeans were soaked and shaken in 100 ml distilled water at 220 rpm and 50°C for 4.5 hr. Then optimally immobilized protease was added and the shaking was continued for additional 13 hr at the same temperature. This process was performed in distilled water (pH-7) without buffering. The liquid and solid portions were separated by vacuum filtration for further characterization. Amino acid nitrogen amount in the liquid portion was characterized using a FP-528 LECO instrument (USA).

Protease Assay and Protein Amount

Protease assay: A mixture of 1 ml of 1.5%w/w casein in 0.1M sodium phosphate buffer solution and approximately 0.15 g of beads containing enzyme (or 1 ml of the liquid containing free enzyme) was allowed to react for 10 min at 160 rpm and 40°C. The tyrosine occurred in the solution was quantified by adding 5 ml of Na₂CO₃ and 1 ml of Folin reagent prior to the absorbance measurement at 660 nm using a Shimadzu UV-visible spectrophotometer UV160A (23). The activity (U/mg) was expressed as the amount of tyrosine (μmol) produced per reaction time (min) and protein amount. *Protein amount:* 0.6 ml of the liquid part containing enzymes, obtained from experiments, was mixed with 1.5 ml of Coomassie Brilliant Blue G. at room temperature. The UV absorbance of the solution was measured at 595 nm (24).

pH- and Temperature- Stabilities

pH-stability was performed by soaking (free or immobilized) enzymes in 0.1M phosphate buffer (ionic strength = 0.05M) at 50°C and various pH for 15 min, prior to the activity measurement. Similarly, the temperature stability was carried out by incubating (free or immobilized) enzymes in 0.1M phosphate buffer (ionic strength = 0.05M) at pH 7 and various temperature for 15 min. Note that optimum activation and immobilization conditions were utilized to covalently immobilize Flavourzyme on chitosan beads.

Results and Discussion

Optimum Conditions for Bead Activation

The covalent bonds between a support and an enzyme can strongly affect enzyme conformation and in turn its activity. Thus it is necessary to find optimum conditions to activate chitosan beads with glutaraldehyde at pH 7 before binding with enzymes. Figure 1 shows that enzymatic activity increases with glutaraldehyde concentration when the concentration is less than 0.1%v/v, after which the activity reduction is observed instead. This is typical for covalent immobilization (25-27). The number of covalent bonds formed between the support and enzymes through glutaraldehyde molecules plays an important role here. At low glutaraldehyde concentration, the amount of bonds per one enzyme molecule is too low to hold still an enzyme (single point immobilization), resulting in the leakage, which can be prevented by raising the glutaraldehyde concentration. However, at too high concentration, there are too many bonds per one enzyme (multipoint immobilization), distorted conformation, or enzyme denaturation, occurs. In this work external mass transfer effect may be another cause as high enzyme immobilized amount on the bead surface was observed (results are not shown here).

At a fixed glutaraldehyde concentration of 0.05%v/v where the number of bonds per one enzyme is small, the low enzymatic activity is observed. Varying the activation time, or exposure time to the glutaraldehyde solution, can alter the enzymatic activity as illustrated in Figure 1. Similarly, the rise in the amount of covalent bonds formed per one enzyme, resulting from the increment of the activation time, may account for the change in the activity.

In Figure 1 the activation conditions yielding the highest Flavourzyme activity are an activation time of 2.5 hr and 0.1%v/v glutaraldehyde concentration solution. Note that the optimum activation time was found by using polynomial regression, yielding R² of 1. The highest specific activity at the optimum conditions (0.089 U/mg protein, equivalent to 3.54 U/ml solution) is much smaller than one reported for thiol protease immobilized on glutaraldehyde-activated chitosan beads (32 U/ml) (27). This may be explained by the mass/volume ratio of chitosan to the enzyme solution in the current work being 16 times higher, resulting in much lower enzyme loading on chitosan beads. However the specific activity obtained from this current work is still comparable or somewhat higher than what one reported for crude Flavourzyme immobilized on Diaion HP20, glass beads, and silica gel 60 (17).

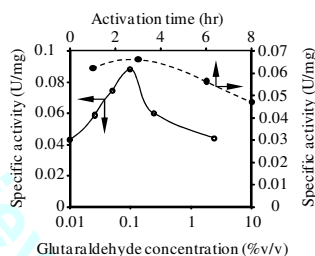


Figure 1. Optimum conditions for activating chitosan beads using glutaraldehyde: activation time (●; dash lined was obtained by the polynomial regression and $R^2 = 1$; 0.05%v/v glutaraldehyde conc. was used) and glutaraldehyde concentration (○; activation time of 2.5 hr. was used). The immobilization pH and temperature were pH 7 and room temperature, respectively.

Optimum Conditions for Enzyme Immobilization by Covalent Binding

pH and temperature can influence enzyme conformation, and unsuitable conformation of enzyme can cause the lower enzymatic activity (28). It is thus necessary to find optimum pH and temperature for a specific immobilization. It should be noted that for the entrapment the polymeric support should entrap free enzyme as it remains in the active conformation and thus the optimum pH and temperature must be the same as those of free enzymes.

For Flavourzyme immobilization on chitosan beads activated using aforementioned optimum conditions, the immobilization conditions yielding the highest activities are pH 7 and 40°C (Figure 2). Note that for this purpose all experiments were conducted in buffer solutions, of which ionic strength was 0.05 M. The optimum pH and temperature found herein correspond to the optimum values suggested by the Novozymes product sheet for neutral free enzymes (24), implying the enzyme's conformation unaffected by the present covalent immobilization conditions.

For similar protease immobilization on chitosan beads, Sangeetha and Abraham (15) observed the shift in the optimum pH and temperature to higher pH and lower temperature, which implies the conformational change upon the immobilization. This is probably due to his harsher condition, i.e., high glutaraldehyde concentration (2%v/v) such that all amino groups on the enzyme

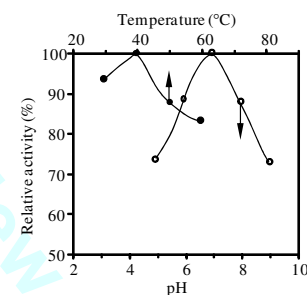


Figure 2. Optimum conditions for Flavourzyme immobilization onto optimally activated chitosan beads: pH (○; constant 30°C) and temperature (●; constant pH 7).

surface are probably linked with glutaraldehyde. Thus untouched acidic groups ionizing at high pH are responsible for shifting the optimum pH to the alkaline region. In contrast when dilute glutaraldehyde concentration solution (0.05 – 1% v/v) is used, the shifting of the optimum pH towards higher pH is not seen (27, 29).

Thermal and pH Stabilities

Enzyme pre-incubation in a phosphate buffer for 15 min at a constant pH or temperature was exercised to observe temperature- and pH-stabilities of enzymes. In Figure 3A, the highest activities obtained from both immobilizations are achieved at the same temperature (50°C) as that of free enzyme, and covalently bound enzyme is the most thermal-stable over a temperature range of 30 – 70°C. In fact both immobilization types improve temperature stability of enzyme, as seen elsewhere (27, 29). The greater temperature stability is due to the crosslinks between the support and enzyme and chitosan matrix that protects immobilized enzymes from heat.

Figure 3B displays both immobilizations expanding pH stability of enzymes to both acidic and basic ranges. The covalently attached enzyme shows the greatest pH stability, reflecting the strongest bonds between the support and enzyme that can maintain the active conformation of enzyme in this pH range.

The enhancement of pH stabilities after protease's immobilization on chitosan beads have been observed (15, 27, 30-32), but optimum temperature and pH values are different depending on the protease types, chitosan concentration and molecular weight, and immobilization techniques.

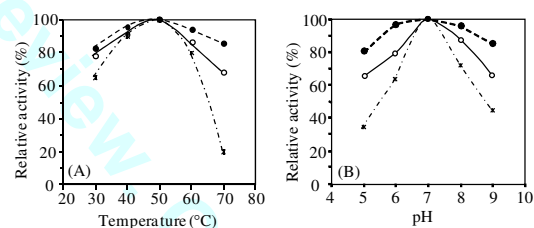


Figure 3. (A) Temperature- and (B) pH-stabilities of free (*), entrapped (○), and covalently bound (●) enzymes.

Loading Efficiency and Quality of the Seasoning Sauce

Enzyme losses during the covalent and entrapment immobilizations are summarized in Table I as mean $\pm$ standard deviation. The covalent immobilization retains more enzyme than the entrapment. In the entrapment process, the greatest enzyme loss occurs during the chitosan solidification in TPP solution because the beads are not fully formed, as reported elsewhere (21). Free Flavourzyme expresses the highest activity, followed by the entrapped and covalently bound enzymes, respectively. That is because immobilization, especially the covalent, hinders enzyme's ability to combine with substrate (casein). In addition the existence of external and internal mass transfer of substrates, which has already been proved (32), leads to a decrease in enzymatic activity, as reported elsewhere (33).

The covalently bound enzyme can, however, produce the seasoning sauce which contains the largest concentration of amino acid nitrogen, which represents the quality of the seasoning sauce (2, 4, 10). It is attributed to the ability of the covalently bound enzyme to withstand the operation conditions better than the entrapped and free enzymes, as discussed previously.

The amino acid nitrogen amount obtained from employing immobilized enzymes is greater than that obtained from free enzymes (4). It should be noted

Table I. Enzyme Loading Efficiency and Amino Acid Nitrogen Amount

Immobilization Method	Initial Protein Amount (mg)	Protein Losses (mg)			Loading Efficiency (%)	Specific activity (U/mg)	Total amount of amino acid nitrogen produced (g/dm ³)
		In TPP	Unbound enzymes	In buffer wash			
Covalent	17.44 $\pm$ 0.94	-	3.64 $\pm$ 0.18	0.49 $\pm$ 0.03	76.3 $\pm$ 0.90	0.086	21.5
Entrapment	17.44 $\pm$ 0.94	9.19 $\pm$ 0.24	-	1.15 $\pm$ 0.03	40.7 $\pm$ 1.40	0.093	15.1
Free enzyme ^a	-	-	-	-	-	0.48	4.1

NOTE: All experiments were repeated thrice.

^a obtained from (4).

that (i) Sahasakmontri (4) utilized both free Flavourzyme and amylase to produce the sauce and the soaking time of 30min before adding enzymes and (ii) defatted soybeans and protease in his work and the current paper came from the same sources. Therefore, the advantage of the current work is that only Flavourzyme is applied (though the longer soaking time before adding protease was needed) and yet can produce higher amino acid nitrogen amount.

Conclusions

Optimized entrapment conditions reported elsewhere were applied herein. For the covalent method, to obtain a high activity value chitosan beads must have been activated using 0.1%v/v glutaraldehyde for 2.5 hr. before immobilization. The optimal immobilization pH and temperature were pH 7 and 40°C, respectively, identical to optimum values of free enzyme, suggesting unchanged conformation during the immobilization. Both covalent and entrapment immobilizations boosted pH and thermal stabilities.

It was found that the covalent method enabled beads to retain enzymes more than the entrapment, because the latter took a few seconds for a chitosan bead to be firm enough to effectively hold enzymes, during which the loss of enzyme occurred. However covalently bound enzyme showed the lowest activity, but due to its most operational stability it could produced the largest amount of amino acid nitrogen, indicative of the better quality seasoning sauce. Surprisingly, the nitrogen amount found in this work, using immobilized Flavourzyme protease alone, was higher than that when using both protease and amylase in the free form, suggesting the potential of applying immobilized Flavourzyme on chitosan in the real sauce production. Nonetheless, to approach the real practice conditions, immobilization of more enzyme amount on chitosan beads should be examined further in order to obtain higher activity.

Acknowledgement

Financial supports from Kasetsart University Research and Development Institute (KURDI), Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, S&T Postgraduate Education and Research Development Office (PERDO), and Thailand Research Fund (TRF, Grant no. MRG4780089) are gratefully acknowledged.

References

1. Hamlet, C. G.; Sadd, P. A.; Crews, C.; Velisek, J.; Baxter, D. E. *Food Addit. Contam.* **2002**, *19*, 619-631.
2. Steinkraus, K. H., *Handbook of Indigenous Fermented Foods (Revised and Expanded)*, 2 ed.; CRC Press: New York, 1996.
3. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food Survey of 3-monochloropropane-1,2-diol(3-MPCD) in acid hydrolysed vegetable protein Food Surveillance Information Sheet 181; London,1999.
4. Sahasakmontri, K. M.S. thesis, Kasetsart University, Bangkok, Thailand, 2001.
5. Khare, S. K.; Jha, K.; Gandhi, A. P. *Food Chem.* **1994**, *50*, 121-123.
6. Choi, M.-R.; Sato, N.; Yamagishi, T.; Yamauchi, F. *J. Ferment. Bioeng.* **1991**, *72*, 214-216.
7. Koseko, S.; Hisamatsu, M.; Hirano, K.; Yamada, T. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* **1994**, *41*, 210-213.
8. Kanematsu, Y.; Kasahara, M.; Hiraguri, Y.; Honkawa, Y. *Nippon Shoyu Kenkyusho Zasshi* **1992**, *18*, 260-269.
9. Motokawa, Y.; Kanematsu, Y.; Kasahara, M.; Yamagata, Y.; Tanaka, T.; Hara, F.; Negi, H. J.P. Patent 64010957, 1989.
10. Motokawa, Y.; Kanematsu, Y.; Yamagata, Y.; Tanaka, T.; Hara, F.; Negi, H. J.P. Patent 62278960, October 20, 1987.
11. Ge, S.-J.; Bai, H.; Yuan, H.-S.; Zhang, L.-X. *J. Biotechnol.* **1996**, *50*, 161-170.
12. Křenková, J.; Klepárník, K.; Foret, F. *J. Chromatogr. A* **2007**, *1159*, 110-118.
13. Nicoli, R.; Rudaz, S.; Stella, C.; Veuthey, J.-L. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 2695-2699.
14. Megias, C.; Pedroche, J.; Yust, M. M.; Giron-Calle, J.; Alaiz, M.; Millan, F.; Vioque, J. *J. Agric. Food. Chem.* **2007**, *55*, 3949-3954.
15. Sangeetha, K.; Abraham, T. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 2899-2908.
16. Kailasapathy, K.; Perera, C.; Phillips, M. *Int. J. Food Eng.* **2006**, *2*.
17. Chae, H. J.; In, M.-J.; Kim, E. Y. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1998**, *73*, 195-204.
18. Yust, M. d. M.; Pedroche, J.; Alaiz, M.; Giron-Calle, J.; Vioque, J.; Mateo, C.; Guisan, J. M.; Millan, F.; Fernandez-Lafuente, R. *J. Agric. Food. Chem.* **2007**, *55*, 6503-6508.
19. Hsieh, F.-M.; Huang, C.; Lin, T.-F.; Chen, Y.-M.; Lin, J.-C. *Process Biochem.* **2008**, *43*, 83-92.

20. L'opez-Gallego, F.; Betancor, L.; Hidalgo, A.; Alonso, N.; Fernandez-Lorente, G.; Guisan, J. M.; Fernandez-Lafuente, R. *Enzyme Microb. Technol.* **2005**, *37*, 750-756.
21. Betigeri, S. S.; Neau, S. H. *Biomaterials* **2002**, *23*, 3627-3636.
22. Adriano, W. S.; Mendonc, D. B.; Rodrigues, D. S.; Mammarella, E. J.; Giordano, R. L. C. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 2170-2179.
23. X.Q.Han; F.Shahid *Food Chemistry* **1995**, *52*, 71-76.
24. Bradford, M. M. *Anal. Biochem.* **1976**, *72*, 248-254.
25. Spagna, G.; Barbagallo, R. N.; Casarini, D.; Pifferi, P. G. *Enzyme Microb. Technol.* **2001**, *28*, 427-438.
26. Jiang, D.-S.; Long, S.-Y.; Huang, J.; Xiao, H.-Y.; Zhou, J.-Y. *Biochemical Engineering Journal* **2005**, *25*, 15-23.
27. Bhandari, S.; Gupta, V. K.; Singh, H. *Biocatal. Biotransform.* **2009**, *27*, 71-77.
28. Chaplin, M. F.; Bucke, C., *Enzyme Technology*, Cambridge University: 1990.
29. Altun, G. D.; Cetinus, S. A. *Food Chem.* **2007**, *100*, 964-971.
30. Ha, B.-J.; Lee, O.-S.; Lee, Y.-S. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **1996**, *7*, 186-193.
31. Hayashi, T.; Ikada, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 85-92.
32. Yaosong, N.; Hansupalak, N. Fungal protease covalently bound on chitosan beads: microscopy and mass transfer aspects. In *2nd Polymer Graduate Conference of Thailand*; 2009 May 21-22; Chulalongkorn University; Thailand, 2009; In preparation.
33. Benyahia, F.; Polomarkaki, R. *Process Biochem.* **2005**, *40*, 1251-1262.

Separate Table Caption List

Table I. Enzyme Loading Efficiency and Amino Acid Nitrogen Amount

Table I

Immobilization Method	Initial Protein Amount (mg)	Protein Losses (mg)			Loading Efficiency (%)	Specific activity (U/mg)	Total amount of amino acid nitrogen produced (g/dm ³)
		In TPP	Unbound enzymes	In buffer wash			
Covalent	17.44±0.94	-	3.64±0.18	0.49±0.03	76.3±0.90	0.086	21.5
Entrapment	17.44±0.94	9.19±0.24	-	1.15±0.03	40.7±1.40	0.093	15.1
Free enzyme ^a	-	-	-	-	-	0.48	4.1

NOTE: All experiments were repeated thrice.

^a obtained from (4).

A Simple Postsulfonation of Poly(Arylene Ether Sulfone) Radel[®] R

Sorotsiri Srithong,¹ Ratana Jiratananon,² Nanthiya Hansupalak¹

¹Department of Chemical Engineering, Kasetsart University, Bangkok, Thailand

²Department of Chemical Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand

Received 18 March 2010; accepted 12 May 2010

DOI 10.1002/app.32799

Published online 00 Month 2010 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: Commercially available Radel[®] R, a poorly acid resistant biphenol-based poly(arylene ether sulfone), was successfully sulfonated by a simple and rapid postsulfonation reaction using oleum as the sulfonating agent. Polymer degradation due to contact with acid could easily be minimized by adjusting reaction conditions. The suitable reaction conditions, when the 1 : 3 molar ratio of the polymer to the sulfonating agent was used, were: 10% of oleum in chloroform, 10% concentration of Radel[®] R in

chloroform, and temperature between 0 and 50°C. Under these conditions, the reaction was complete within 45 min. Thermal properties, degradation characteristics and the viscosity of the postsulfonated polymer are reported. © 2010 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 000: 000–000, 2010

Key words: functionalization of polymers; ionomers; ion exchangers; sulfonation; Radel[®] R

INTRODUCTION

Sulfonated poly(arylene ethers), or sPAE, has excellent thermal and mechanical properties. It is therefore commonly used as a thermostable supportive matrix for conductive polymers and as ion-exchange membranes for separation applications.^{1,2} sPAE can be produced by sulfonating poly(arylene ethers). This is the postsulfonation method as sulfonation occurs postpolymerization. Sulfonation of the monomer before polymerization is known as presulfonation, or direct-polymerization. Compared to presulfonation, postsulfonation produces sPAE with a lower degree of sulfonation (DS) because only one sulfonate group can be attached to each monomer unit of the polymer;³ however, postsulfonation is much simpler, faster, and easier than the sulfonation of the monomer followed by a polymerization step.^{3,4} Furthermore, a high DS is not always desired because it leads to water-swelling of the polymer membranes in applications such as fuel cells and filtration of aqueous media.

Radel[®] R is a commercial biphenol-based poly(arylene ethers) that has good mechanical properties, but is less resistant to acids than poly(arylene ethers) such as polyethersulfone (PES) and poly(ether ether ketone) (PEEK). Because of their acid resistance, PES and PEEK can be readily postsulfonated using concentrated sulfuric acid and oleum.^{5–7} All chemical agents suitable for sulfonating poly(arylene ethers) are acidic and, therefore, only mild sulfonation conditions can be used so that the polymer chains are not degraded. Several successful postsulfonation methods have been reported for Radel[®] R,^{3,8} but they all involve complex reaction systems and long reaction times (>10 hours). Furthermore, all these methods cause a significant reduction in chain length which may affect mechanical properties.

This work reports on a simple, mild, and rapid postsulfonation method for sulfonating Radel[®] R using oleum, a readily available sulfonating agent. Chain degradation and thermal properties of the sulfonated polymer obtained from the postsulfonation were examined at two reaction temperatures and compared with those reported in literature for sulfonated Radel[®] R produced from similar technique, but using different sulfonating agent, and that from the direct-polymerization of presulfonated monomers. Note that same conditions were applied to test our product.

EXPERIMENTAL

Materials

Radel[®] R ($M_n = 24,000$), or poly(arylene ether sulfone), was a gift from Solvay advanced polymers.

Correspondence to: N. Hansupalak (fengnyh@ku.ac.th).

Contract grant sponsor: Thailand Research Fund; contract grant number: MRG4780089.

Contract grant sponsors: Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, S&T Postgraduate Education and Research Development Office (PERDO), National Metal and Materials Technology Center, Thailand (MTEC), Kasetsart University Research and Development Institute (KURDI).

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 000, 000–000 (2010)
© 2010 Wiley Periodicals, Inc.

Oleum (65% w/v SO_3) purchased from Merck was used as a sulfonating agent. Chloroform and the other chemicals mentioned were analytical reagent grade or higher and used directly.

Postsulfonation of Radel® R

A molar ratio of the polymer to the sulfonating agent was 1 : 3 in all experiments. A three necked round bottomed flask equipped with a mechanical stirrer in the center neck and glass stoppers in the other necks, was used to dissolve 2 g of oven-dried Radel® R in 20 mL of chloroform at room temperature overnight while stirring. A dropping funnel was used for drop-wise addition of a dispersion of 1 mL of 65% oleum and 10 mL of chloroform into the agitated flask over a period of 30 min, during which temperature of the polymer solution was set at 0°C (or 50°C). The reaction was then allowed at that temperature for a further 15 min and stopped by adding a sufficient quantity of methanol to cover the precipitate formed in the reaction flask. The precipitate was recovered by filtration and neutralized by rinsing with deionized water. The precipitate was dried in an oven at 60°C for 24 h and then at 80°C in a vacuum oven for a further 24 h. Sulfonated Radel® R, or sRAD, was thus obtained.

Characterizations

Thin sheets of the polymer samples prepared by solution casting technique were used to measure the FTIR spectra in a Perkin–Elmer Spectrum GX FTIR Spectrometer (Perkin–Elmer). The DS of synthesized products was calculated from the ^1H -NMR spectra, obtained from a Bruker Avance-300 NMR spectrometer, as the ratio of the peak areas for the protons adjacent to the pendant ionic groups to that of the other aromatic protons.

For measuring the intrinsic viscosity, the polymer samples were dissolved in dimethylacetamide (DMac) and measured at 25°C using a Ubbelohde U-tube viscometer. To test tensile strength using a Hounsfield H50KS universal testing machine (UK), a 10-by-1 cm thin polymer membrane was subject to a speed of 0.2 mm/min at room temperature (25°C). The thermal properties were determined in an STD 2960 simultaneous DTA/TGA (TA Instruments). Measurements of thermal properties were carried out under a nitrogen atmosphere at up to 800°C with a heating rate of 10°C/min.

RESULTS AND DISCUSSION

Sulfonated Radel® R, sRAD, was successfully produced by postsulfonation with oleum under mild conditions that minimized damage to the acid sensitive parent polymer. The reactor setup is simplified,

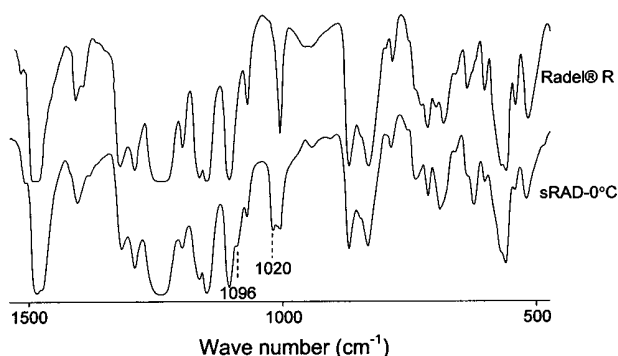


Figure 1 FTIR spectra of Radel® R and sRAD synthesized at 0°C.

compared to the other published postsulfonation methods.^{3,8} There is no need for a condenser nor a nitrogen atmosphere during the reaction. The polymer produced was in the protonated-form which is suitable for making proton-conducting membranes of a fuel cell or of other applications.^{3,4,9}

The suitable reaction conditions that did not damage the acid-sensitive Radel® R were found after many failed experiments: a dilute solution of oleum in chloroform (~ 10% v/v), the polymer solution in chloroform (~ 10% w/v), and a low temperature (approximately 0–50°C). It is necessary to remind that temperature less than 0°C might not be desirable as it significantly lengthened the reaction time. Use of temperature greater than 50°C or relatively concentrated acidic solutions caused chain degradation, yielding brittle polymer samples that readily dissolved in water. In addition, as reported previously,³ the acidic solution had to be added to the reactor very slow to prevent polymer precipitation.

Properties of the polymer samples produced under the preferred processing conditions were characterized. Figure 1 shows the FTIR spectra of Radel® R and the product polymer synthesized at 0°C. The absorption peaks at 1020 and 1096 cm^{-1} , corresponding to sulfonate groups, confirming that postsulfonation was achieved. The same peaks were also discerned from the sRad synthesized at 50°C. The DS in Table I was increased with raising reaction temperature due to the enhanced rate of the sulfonation reaction.

The intrinsic viscosity of a polymer solution is indicative of the hydrodynamic volume of the polymer molecules. Postsulfonation was observed to increase the intrinsic viscosity relative to the precursor polymer (Table I). This was because the electrostatic repulsion associated with the ionized sulfonated groups increased the effective hydrodynamic diameter of the polymer molecules. The intrinsic viscosity of the product obtained at 50°C was lower than the product produced at 0°C (Table I). This was because of a greater degradation of the poly(arylene ether sulfone) chains

TABLE I
Properties of Radel® R and sRAD

Reaction temperature (°C)	DS ^a (%)	$[\eta]_{25^\circ\text{C}}^{\text{DMac}}$ (cm ³ /g)	Ultimate tensile strength (MPa)	$T_{5\%}^b$ (°C)	Char yield at 700°C ^c (%)	T_g (°C)
n/a ^d	0	67	44.96	544	45.7	224
0	48	248	30.16	374	50.5	233, 320
50	56	175	27.46	345	51.3	261, 315

^a Degree of sulfonation (DS) values were obtained from ¹H-NMR spectra (not shown here).

^b The 5% weight loss temperature ($T_{5\%}$).

^c Char yield at 700°C was obtained from TGA curves.

^d The sample was commercial Radel® R.

Note that all experiments were repeated at least twice with similar results.

at 50°C compared to at 0°C,^{7,10} which was confirmed by the decrease in the ultimate tensile strength shown in Table I. This degradation notwithstanding, the sRAD samples produced at 50°C could be satisfactorily cast into transparent nonbrittle thin films using the solution casting method.

As shown in Table I, the introduction of sulfonate groups affected the thermal properties of Radel® R. On sulfonation, the 5% weight loss temperature ($T_{5\%}$) was reduced by 30% or more, depending on the DS (Table I). As shown in Figure 2, thermal degradation of sRAD at 300°C and 480°C followed a two-step process compared with the one-step degradation of the pristine Radel® R. In two-step degradation, the first step was attributed to a loss of sulfonate groups. Hence, in the first step, the weight loss of sRAD with the higher DS was greater and began slightly earlier than the weight loss of the polymer with the lower DS (Fig. 2). The second weight loss step of sRAD occurred at the same temperature as for the pristine Radel® R and was, therefore, attributed to the decomposition of the polymer backbone.

The char yield for polymer decomposition at 700°C and the glass-transition temperature (T_g) increased

with increasing DS (Table I). The higher char yield of the more sulfonated polymer indicates that sulfonation improved the flame resistance of the polymer. An increasing glass transition temperature as a consequence of increasing sulfonation occurred because the presence of the ionized sulfonate groups reduced the flexibility and the mobility of the polymer chain. The two T_g values (Table I) for the sRAD were associated with the hydrophobic and the ionic clusters. Dual T_g values are typical of random amorphous ionomers in which the ionic clusters are large enough to hinder the movement of the nearby chain segments.^{11,12}

Similar effects of the DS on the intrinsic viscosity and the thermal properties of the polymer have previously been reported.³ In this study,³ a biphenol-based poly(arylene ether sulfone), that was chemically identical to Radel® R, was postsulfonated using trimethylsilyl chlorosulfonate. Thermal properties of sRAD produced in the current work were also found to be comparable to those previously reported.³ In contrast to the earlier study,³ for a comparable DS achieved by postsulfonation, the intrinsic viscosity at the same temperature of our sulfonated polymer was about one order of magnitude greater. Our intrinsic viscosity was close to a product produced previously by direct polymerization.^{3,4} Normally, a high intrinsic viscosity is expected for sulfonated poly(arylene ether sulfone) produced by direct polymerization because this method does not subject the polymer to acid degradation. Our work confirms that postsulfonation of Radel® R under suitable conditions can be used to produce sulfonated poly(arylene ether sulfone) that is quite comparable to the same product obtained by direct polymerization. In addition, our values of $T_{5\%}$, the char yield at 700°C and T_g for the polymer produced by postsulfonation were comparable to the values reported for the polymer produced by direct polymerization.⁴

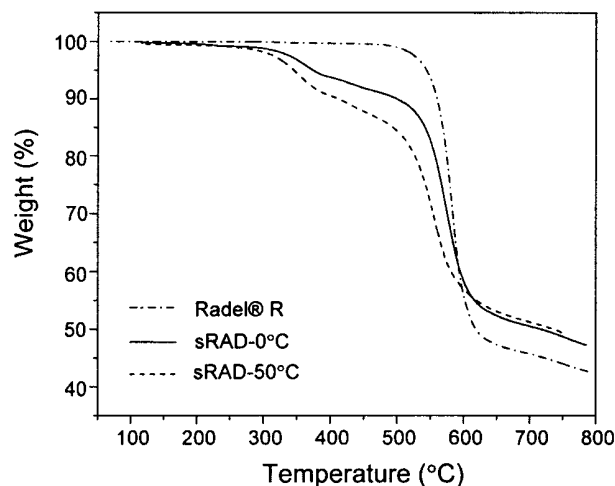


Figure 2 TGA curves of Radel® R and sRAD's synthesized at 0 and 50°C.

CONCLUSIONS

A simple, mild and rapid method for postsulfonation of the acid sensitive commercial poly(arylene

ether sulfone) Radel[®] R was established. Postsulfonation always requires acid conditions and the methods reported in the literature are unsatisfactory for use with

Radel[®] R because they produce severely degraded brittle sulfonated Radel[®] R. For the molar ratio of the polymer to sulfonating agent being 1 : 3, suitable sulfonation reaction conditions involved the use of readily available oleum at a concentration of 10%, a Radel[®] R concentration in the range of 10%, and temperature between 0 and 50°C. The reaction was completed within 45 min. Previously, sulfonated poly-(arylene ether sulfones) with properties comparable to those obtained in this study, had been produced only by direct polymerization from a presulfonated monomer. This suggests a strong potential of the proposed simple postsulfonation method.

Solvay Advanced Polymers, USA, are thanked for providing Radel[®] R.

References

1. Sankir, N. D.; Sankir, M.; Parlak, M. *Appl Phys A: Mater Sci Process* 2009, 95, 589.
2. Xing, D.; Kerres, J. J. *N Mater Electrochem Syst* 2006, 9, 51.
3. Harrison, W. L. Ph.D. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, 2002.
4. Wang, F.; Hickner, M.; Kim, Y. S.; Zawodzinski, T. A.; McGrath, J. E. *J Membr Sci* 2002, 197, 231.
5. Guan, R.; Zou, H.; Lu, D.; Gong, C.; Liu, Y. *Eur Polym J* 2005, 41, 1554.
6. Jaafar, J.; Ismail, A. F.; Mustafa, A. *Mater Sci Eng, A* 2007, 460, 475.
7. Cui, W. U.S. Pat. 6,878,803 (2005).
8. Noshay, A.; Robeson, L. M. *J Appl Polym Sci* 1976, 20, 1885.
9. Hong, Y. T.; Lee, C. H.; Park, H. S.; Kyung, A.; Min, Kim, H. J.; Nam, S. Y.; Lee, Y. M. *J Power Sources* 2008, 175, 724.
10. Lu, D.; Zou, H.; Guan, R.; Dai, H.; Lu, L. *Polym Bull* 2005, 54, 21.
11. Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. E. *Macromolecules* 1990, 23, 4098.
12. Salamone, J. C. *Polymeric Materials Encyclopedia*; CRC Press: Boca Raton, 1996.

Author Proof