



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านแบบเมทริกผสมระหว่างซีโอไลต์กับพอลิเมอร์
ผสมของยางธรรมชาติ (NR) และพอลิอะคริลิกแอซิด (PAA) สำหรับใช้แยก
น้ำจากของผสมของน้ำกับเอทานอลโดยกระบวนการเพอร์แวกพอร์ชัน

หัวหน้าโครงการวิจัย

ผศ.ดร. สิทธิพงษ์ อำนวยพานิชย์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

นักวิจัยที่ปรึกษา

รศ.ดร. ปราณี ภิญโญชีพ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านแบบเมทริกผสมระหว่างซีโอไลต์กับพอลิเมอร์
ผสมของยางธรรมชาติ (NR) และพอลิอะคริลิกแอซิด (PAA) สำหรับใช้แยก
น้ำจากของผสมของน้ำกับเอทานอลโดยกระบวนการเพอร์แวกพอร์เรชัน

หัวหน้าโครงการวิจัย

ผศ.ดร. สิทธิพงษ์ อำนวยพานิชย์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

นักวิจัยที่ปรึกษา

รศ.ดร. ปราณี ภิญโญชีพ
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(งานวิจัยยังไม่เสร็จสมบูรณ์ โปรดอย่านำไปใช้อ้างอิง)

สัญญาเลขที่ MRG5180289

โครงการ การสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านแบบเมทริกผสมระหว่างซีโอไลต์กับพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติ (NR) และพอลิอะคริลิกแอซิด (PAA) สำหรับใช้แยกน้ำจากของผสมของน้ำกับเอทานอลโดยกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน

หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน ผศ.ดร. สิทธิพงษ์ อำนวยพานิชย์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
E-mail: asitti@kku.ac.th

นักวิจัยที่ปรึกษา รศ.ดร. ปราณี ภิญญูชีพ
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 15 พฤษภาคม 2551 ถึงวันที่ 15 พฤษภาคม 2553

1. บทคัดย่อ

ทำการเตรียมเยื่อเลือกผ่านแบบเมทริกผสมจากพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริลิกแอซิดเติมด้วยซีโอไลต์ 4A ศึกษาประสิทธิภาพการแยกน้ำออกจากของผสมของน้ำกับเอทานอลผ่านกระบวนการเพอร์แวกพอเรชันพบว่าเยื่อเลือกผ่านที่พัฒนาขึ้นให้ค่าฟลักซ์ของน้ำที่สูงกว่าเอทานอลมาก และการเติมซีโอไลต์ 4A ทำให้ค่าฟลักซ์และประสิทธิภาพการแยกเพิ่มสูงขึ้น เมื่อปริมาณน้ำในสารป้อนเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ทั้งฟลักซ์ของน้ำและเอทานอลเพิ่มขึ้นซึ่งทำให้ประสิทธิภาพการแยกลดต่ำลง ส่วนการเพิ่มอุณหภูมิของสารป้อนก็ส่งผลต่อการแยกของเยื่อเลือกผ่านเช่นเดียวกันกับการเพิ่มปริมาณน้ำในสารป้อน ในกรณีของค่าเพอมีแอนซ์ พบว่าเพอมีแอนซ์ของน้ำลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำในสารป้อนหรือเพิ่มอุณหภูมิของสารป้อน ในขณะที่เพอมีแอนซ์ของเอทานอลเพิ่มสูงขึ้น

The mixed matrix membranes were developed from the composite of hydrophobic-hydrophilic NR-blend-PAA with zeolite 4A. The separation performance of the membranes was investigated by performing the pervaporation dehydration of water-ethanol mixtures. The results showed the dramatically greater flux of water than the ethanol flux indicating a highly water-selective of the developed membranes. The flux and separation factor were significantly improved upon incorporating of zeolite 4A. Increasing of water content in the water-ethanol feed mixtures resulted in both water and ethanol fluxes to increase leading to a decrease in water separation factor. Similarly the flux-separation factor trade-off was observed as elevating feed temperature. The water permeance, however, declined as increased either feed water concentration or feed temperature suggesting that the driving force, the partial pressure difference, affects pronouncedly on the water flux enhancement. On the other hand, the driving force seems to be less influential on the ethanol permeance.

คำสำคัญ: ยางธรรมชาติ; พอลิอะคริลิกแอซิด; ซีโอไลต์ 4A; เยื่อเลือกผ่านเมทริกผสม; กระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน

Keywords: Natural Rubber; Poly(acrylic acid); Zeolite 4A; Mixed Matrix Membrane; Pervaporation

2. Executive summary

วัตถุประสงค์

เพื่อพัฒนาเยื่อเลือกผ่านเมทริกผสมของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริลิกแอซิด และซีโอไลต์ 4A และศึกษาประสิทธิภาพการแยกน้ำออกจากสารละลายของเอทานอลในน้ำผ่านกระบวนการเพอร์แควพอเรชัน

การดำเนินการวิจัย

1. สังเคราะห์เยื่อเลือกผ่าน NR/PAA และเยื่อเลือกผ่านเมทริกผสม NR/PAA-Zeolite
2. วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR)
3. วิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของเยื่อเลือกผ่านด้วยเทคนิค Thermal Gravity Analysis (TGA)
4. วิเคราะห์สมบัติเชิงกล
5. วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน
6. ทดสอบการบวมตัวแบบสมดุลของเยื่อเลือกผ่าน และสภาวะของน้ำในเยื่อเลือกผ่าน
7. ทดสอบการดูดซับของเยื่อเลือกผ่าน
8. ทดสอบประสิทธิภาพการแยกน้ำออกจากสารละลายเอทานอลในน้ำโดยกระบวนการเพอร์แควพอเรชัน

ผลการวิจัย

สามารถพัฒนาเยื่อเลือกผ่านที่แยกน้ำได้ดีจากพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริลิกแอซิด และเติมซีโอไลต์ 4A ทำการเชื่อมขวางพอลิอะคริลิกแอซิดด้วยเอริลีนไกลคอล ซึ่งการเชื่อมขวางสามารถยืนยันได้จากผลของ FT-IR การสลายตัวเชิงความร้อนของเยื่อเลือกผ่านเกิดขึ้น 4 ขั้นตอนคือ 1) น้ำในเยื่อเลือกผ่านเกิดการระเหยในช่วงอุณหภูมิ 30 -180 °C 2) การแตกออกของการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์กับสารเชื่อมขวางในช่วงอุณหภูมิประมาณ 180 – 200 °C 3) การสลายตัวของยางธรรมชาติในช่วงอุณหภูมิประมาณ 200 – 380 °C 4) การแตกของสายโซ่โมเลกุลของ PAA ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 380 – 500 °C เมื่อเติมซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA พบว่าความแข็งแรง (strength) มีค่าเพิ่มขึ้นในขณะที่ความทนต่อการยืดลดลง (Elongation at break) เพราะว่าโครงสร้างของซีโอไลต์ที่เป็นสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตมีความเป็นผลึก ทำให้มีความแข็งแรงมาก การเติมซีโอไลต์จึงทำให้เกิดความเป็นผลึกสูงในเยื่อเลือกผ่าน จึงส่งผลให้ค่าความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ในขณะที่การยืดออกมีค่าต่ำ การบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ PAA ในเยื่อเลือกผ่าน แต่มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับเยื่อเลือกผ่านที่ไม่ผสมซีโอไลต์ เมื่อเพิ่มปริมาณของซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่านยังทำให้การบวมตัวลดลงอีก ค่าประสิทธิภาพการดูดซับน้ำมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่านเพิ่มขึ้น เนื่องจากรูพรุนของซีโอไลต์มีความจำเพาะต่อโมเลกุลของน้ำ นั่นคือน้ำมีขนาดเล็กกว่ารูพรุนของซีโอไลต์จึงสามารถเข้าไปภายในรูพรุนของซีโอไลต์ได้ และเมื่อปริมาณน้ำในของผสมเพิ่มสูงขึ้น PAA เกิดการบวมตัวเพิ่มขึ้น ทำให้โอกาสที่ทั้งน้ำและเอทานอลจะแพร่ผ่านเข้าสู่เยื่อเลือกผ่านจึงเพิ่มขึ้น ค่าประสิทธิภาพการดูดซับน้ำจึงลดลง พบว่าเยื่อเลือกผ่านให้ค่าฟลักซ์ของน้ำที่สูงกว่าเอทานอลมาก และการเติมซีโอไลต์ 4A ทำให้ค่าฟลักซ์และประสิทธิภาพการแยกเพิ่มสูงขึ้น เมื่อปริมาณน้ำในสารป้อนเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ทั้งฟลักซ์ของน้ำและเอทานอลเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพการแยกลดต่ำลง ส่วนการเพิ่มอุณหภูมิของสารป้อนก็ส่งผลต่อการแยกของเยื่อเลือกผ่านเช่นเดียวกันกับการเพิ่มปริมาณน้ำในสารป้อน ในกรณีของค่าเพอมีแอนซ์ พบว่าเพอมีแอนซ์ของน้ำลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำในสารป้อนหรือเพิ่มอุณหภูมิของสารป้อน ในขณะที่เพอมีแอนซ์ของเอทานอลเพิ่มสูงขึ้น

3. วัตถุประสงค์

- 3.1 สังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านจากพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริลิกแอซิด และซีโอไลต์ 4A
- 3.2 เพื่อศึกษาการแยกน้ำออกจากของผสมของน้ำกับเอธานอล อาศัยเทคนิคเพอร์แควพอร์ชันโดยใช้เยื่อเลือกผ่านที่สังเคราะห์ขึ้น

4. วิธีทดลอง

4.1 การสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่าน NR/PAA และเยื่อเลือกผ่านเมทริกผสม NR/PAA-Zeolite

1. ละลายพอลิอะคริลิกแอซิด (PAA) (น้ำหนักโมเลกุล 1,250,000 g/mol) ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เข้มข้น 30% w/w เนื่องจาก PAA เป็นกรดอ่อนจึงสามารถละลายได้ดีในสารละลายที่เป็นเบส
2. ผสมซีโอไลต์ในสารละลาย PAA ทำการกวนโดยเครื่องกวนเชิงกลตลอดเวลา
3. ผสมสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 กับน้ำยางธรรมชาติ (NR) เพื่อป้องกันการจับตัวของน้ำยางธรรมชาติ แล้วเติมในของผสมของ PAA กับซีโอไลต์
4. เติมเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, EG) ซึ่งเป็นสารเชื่อมขวางในของผสมที่อุณหภูมิ 70°C ปลดปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 24 ชั่วโมง สภาวะการสังเคราะห์ของเยื่อเลือกผ่านแบบต่างๆแสดงดังตารางที่ 4.1 และ 4.2

ตารางที่ 4.1 สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่าน NR/PAA

Membrane	อัตราส่วน NR/PAA	NR* (g)	PAA (g)	EG (g)	Triton X-100 (g)	NH_4OH (mL)	น้ำ (mL)
NR/PAA5	95/5	6.0	0.32	0.14	0.1	2	100
NR/PAA10	90/10	6.0	0.67	0.50	0.1	2	100
NR/PAA20	80/20	6.0	1.50	0.65	0.1	2	100
NR/PAA30	70/30	6.0	2.57	1.11	0.1	2	100

ตารางที่ 4.2 สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่าน NR/PAA-Zeolite

Membrane	NR* (g)	PAA (g)	Zeolite (g)	EG (g)	Triton X-100 (g)	NH_4OH (mL)	น้ำ (mL)
NR/PAA10-Z5	6.0	0.32	0.33	0.14	0.1	2	100
NR/PAA10-Z10	6.0	0.67	0.74	0.50	0.1	2	100
NR/PAA10-Z20	6.0	1.50	1.88	0.65	0.1	2	100
NR/PAA10-Z30	6.0	2.57	3.67	1.11	0.1	2	100

* เป็นน้ำหนักของยางแห้ง (Dry Rubber)

4.2 โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR)

การวิเคราะห์หาเอกลักษณ์ของการเกิดการเชื่อมขวางด้วยเทคนิคอินฟราเรด โดยเตรียมตัวอย่างเป็นแผ่นฟิล์ม จากนั้นนำไปวิเคราะห์หาการเกิดการเชื่อมขวางของพอลิอะคริลิกแอซิด โดยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) รุ่น spectrum one ผู้ผลิตคือ PerkinElmer วัดที่ความยาวคลื่นช่วง $450\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$

4.3 สมบัติเชิงความร้อนของเยื่อเลือกผ่านด้วยเทคนิค Thermal Gravity Analysis (TGA)

นำเยื่อเลือกผ่านน้ำหนักไม่เกิน 10 มิลลิกรัม ทำการวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วย Thermal Gravity Analysis (TGA) รุ่น Pyris diamond TG/DTG ผู้ผลิต Perkin Elmer ในช่วงความร้อน $30\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนด้วยอัตราการให้ความร้อน $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$

4.4 สมบัติเชิงกลของเยื่อเลือกผ่าน

ตัดเยื่อเลือกผ่านให้ได้ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นรูปดรัมเบลแล้วทดสอบค่าความทนแรงดึง (Tensile strength) และตามมาตรฐาน ASTM D412-C โดยเครื่อง Universal testing Machine LLOYD instrument UK รุ่น LR 50 K ที่ความเร็ว 20 mm/min โหลดเซลล์ ขนาด 1 kN

4.5 ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscopy (SEM)

ศึกษาลักษณะพื้นผิวด้านหน้าและด้านข้างของเยื่อเลือกผ่าน สำหรับด้านข้างทำโดยนำตัวอย่างที่ผ่านการอบแห้งแล้วมาจุ่มในไนโตรเจนเหลวแล้วจึงหักตัวอย่าง นำไปติดเทปคาร์บอนบนสตัป จากนั้นนำไปเคลือบด้วยทองก่อนนำไปวิเคราะห์ โดย Scanning Electron Microscopy (SEM) LEO 1450 VP

4.6 สัญฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน Transmission Electron Microscopy (TEM)

นำตัวอย่างที่เตรียมได้ตัดเป็นชิ้นเล็กๆขนาด $1\times 1\text{ mm}$ ทำการย้อมสี (staining) ด้วย Osmium tetroxide เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นล้างออกด้วยน้ำกลั่น นำตัวอย่างที่ล้างเสร็จแช่ในอะซิโตน เพื่อแทนที่น้ำด้วยอะซิโตน ที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังนี้ $20\text{ }40\text{ }60\text{ }80$ และ $100\text{ vol\%}$ ครั้งละ 20 นาที นำตัวอย่างไปผสมกับเรซิน เพื่อให้รูปร่างและองค์ประกอบภายในคงรูป โดยการแทนที่อะซิโตนด้วยพลาสติกที่อัตราส่วนของอะซิโตนต่อพลาสติกดังนี้ $2:1\text{ }1:1$ และ $1:2$ ครั้งละ 12 ชั่วโมง จากนั้นทำการแทรกซึมด้วย spur's บริสุทธิ์ 3 ครั้งๆ ละ 12 ชั่วโมง ทำการฝังตัวอย่างลงบน flat mould และอบที่อุณหภูมิ $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และทำการตัดตัวอย่างให้มีขนาด $1200\text{--}1500\text{ nm}$ ด้วยเครื่อง ultramicrotome จากนั้นตัดตัวอย่างด้วยไบมีดเพชรให้มีขนาด $60\text{--}90\text{ nm}$ แล้วใช้ชุบซ้อนตัวอย่างวางบน Grid ชั้บให้แห้งสนิท นำ Grid ตัวอย่างไปศึกษาด้วย Transmission Electron Microscopy (TEM) ยี่ห้อJOEL รุ่นJEM 1230

4.7 การบวมตัวแบบสมดุลของเยื่อเลือกผ่าน (Equilibrium swelling)

นำเยื่อเลือกผ่านที่อบแห้งแล้ว มาทำการชั่งน้ำหนัก (W_d) จากนั้นนำตัวอย่างไปแช่ในน้ำ หรือ เอทานอล หรือ ของผสมน้ำ-เอทานอล ณ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เพื่อให้เยื่อเลือกผ่านสามารถดูดซับสารละลายจนอิ่มตัว นำตัวอย่างที่บวมตัวมาชั่งด้วยกระดาศกรอง เพื่อเอาสารละลายที่อยู่บริเวณผิวหน้าออก ทำการชั่งน้ำหนักตัวอย่างที่บวมตัว (W_w) ค่าร้อยละการบวมตัว (%swelling degree) ที่จุดสมดุล คำนวณได้จาก

$$\% \text{Swelling degree} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

4.8 สถานะของน้ำ (bound water และ free water) ในเยื่อเลือกผ่าน

นำเยื่อเลือกผ่านที่แห้งมาแช่น้ำเป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นชั่งน้ำที่ผิวให้แห้งด้วยกระดาษกรอง ตัดตัวอย่าง ปริมาณ 5 – 10 มิลลิกรัมใส่ในอะลูมิเนียมแพน ทำการปิดฝาแพนให้เรียบร้อย ทดสอบด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC) โดยทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ -30 °C ถึง 30 °C ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 5 °C /min ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ปริมาณ free water (W_{free}) ในเยื่อเลือกผ่านหาได้จากพื้นที่ใต้กราฟ ของ transition temperature thermogram หาด้วย melting enthalpy ของน้ำที่ 0 °C ซึ่งมีค่าเท่ากับ 334 KJ/g [1]

$$W_{\text{free}} = \frac{\Delta H_{\text{free}}}{Q_{\text{melting}}} \quad (2)$$

ส่วนปริมาณ Bound water (W_{bound}) หาได้จาก

$$W_{\text{bound}} = W_{\text{total}} - W_{\text{free}} \quad (3)$$

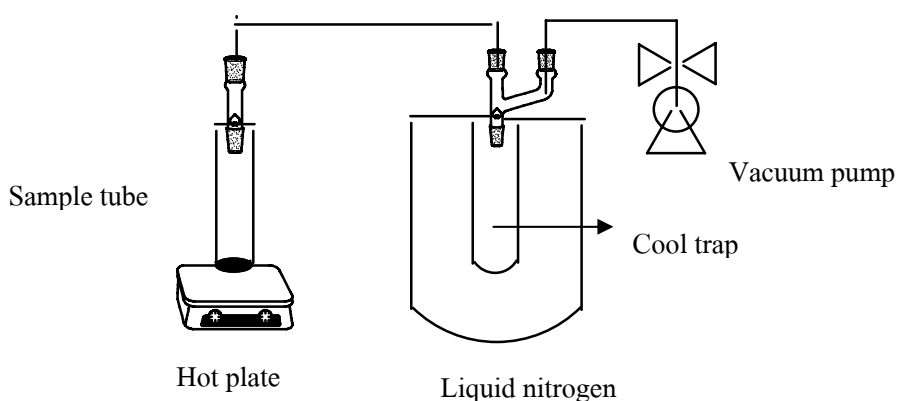
เมื่อ ΔH_{free} คือ พื้นที่ใต้กราฟของการเปลี่ยนแปลงความร้อนจากเครื่อง DSC

Q_{melting} คือ ค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลวของน้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 0 °C

W_{total} คือ น้ำหนักของน้ำทั้งหมดในสารตัวอย่างหาได้จากน้ำหนักของเยื่อเลือกผ่านที่ดูดซับน้ำลบด้วยน้ำหนักแห้งของเยื่อเลือกผ่าน

4.9 การดูดซับ (sorption) ของเยื่อเลือกผ่าน

นำเยื่อเลือกผ่านแห้ง มาแช่ในสารละลายผสมเอทานอล-น้ำที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นทำการชั่งตัวอย่างด้วยกระดาษกรอง แล้วนำเยื่อเลือกผ่านที่ได้มาทำการเก็บสารที่เยื่อเลือกผ่านดูดซับ โดยใช้อุปกรณ์ดังภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 เครื่องมือทดสอบการดูดซับ

ทำการให้ความร้อนกับเยื่อเลือกผ่าน ที่อุณหภูมิ 70 °C เพื่อให้สารละลายผสมที่อยู่ในเยื่อเลือกผ่านระเหยออกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไอของสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอลจะถูกดักไว้ใน cool trap ซึ่งหล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลว จากนั้นนำสารผสมที่ได้ไปทำการวิเคราะห์หาความเข้มข้นด้วยเครื่อง refractive index ยี่ห้อ Waters รุ่น 2414 และคำนวณหา ค่าประสิทธิภาพการดูดซับ (Sorption selectivity, α_s) จากสมการดังต่อไปนี้

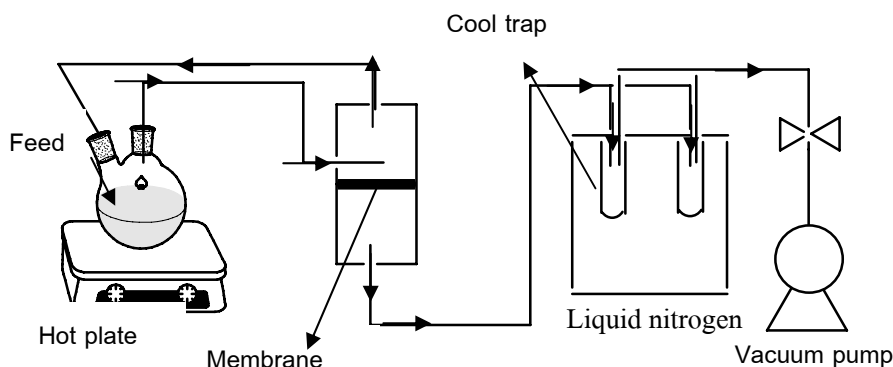
$$\alpha_s = \frac{C_{H_2O} / C_{EtOH}}{X_{H_2O} / X_{EtOH}} \quad (4)$$

เมื่อ X_i และ C_i เป็นเศษส่วนโดยปริมาตร ของน้ำหรือเอทานอลในของเหลวผสมและของเหลวที่ถูกดูดซับในเยื่อเลือกผ่านตามลำดับ

4.10 การทดสอบประสิทธิภาพของเยื่อเลือกผ่านโดยกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน

4.10.1 ระบบเพอร์แวกพอเรชัน

ระบบเพอร์แวกพอเรชันที่ใช้ในการศึกษา แสดงดังภาพที่ 4.2 ระบบเพอร์แวกพอเรชันซึ่งประกอบด้วยอ่างควบคุมอุณหภูมิ ซึ่งจะใช้ควบคุมอุณหภูมิของสารละลายผสมน้ำ-เอทานอล สารละลายผสมนี้จะอยู่ในขวดก้นกลม 2 คอ จากนั้นสารละลายผสมจะถูกปั๊มเข้าสู่เพอร์แวกพอเรชันโมดูล (pervaporation module) ด้วยปั๊มไหลวน (circulating pump) ซึ่งเป็นปั๊มชนิด Peristaltic รุ่น SMP-23-1 ยี่ห้อ EYELA สารเพอมีเอท (permeate) จะผ่านเยื่อเลือกผ่านออกมาในรูปของไอ เนื่องจากด้านเพอมีเอทมีการทำให้เป็นภาวะสุญญากาศ โดยใช้ปั๊มสุญญากาศ (vacuum pump) ชนิด oil rotary vacuum pump ยี่ห้อ EDWARDS มี pressure gate ใช้วัดความดันด้านเพอมีเอท ความดันอยู่ที่ประมาณ 1 kPa ทำการควบแน่น (condense) ไอของสารเพอมีเอทด้วยภาชนะกักสาร (cool traps) โดยภาชนะกักสารนี้จะจุ่มอยู่ในภาชนะเก็บความเย็น (dewar flask) ซึ่งภายในบรรจุไนโตรเจนเหลว ส่วนสารที่ไม่ผ่านเยื่อเลือกผ่าน (retentate) จะวนกลับไปที่ขวดก้นกลมอีกครั้ง เนื่องจากปริมาตรของสารละลายป้อนมีปริมาณมากกว่าปริมาตรของเพอมีเอทมาก ดังนั้นสามารถอนุมานให้ความเข้มข้นของสารละลายป้อนคงที่ตลอดการทดลอง ก่อนที่จะทำการเริ่มกระบวนการเพอร์แวกพอเรชันทุกครั้ง จะต้องป้อนสารละลายผสมน้ำกับเอทานอลผ่านเยื่อเลือกผ่านเป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อให้เยื่อเลือกผ่านอิ่มตัวด้วยสารละลายผสมก่อน โดยใช้ปั๊มไหลวนป้อนสารละลายผสมผ่านเยื่อเลือกผ่านในโมดูล เมื่อเริ่มทำการเพอร์แวกพอเรชันจึงเปิดปั๊มสุญญากาศ



ภาพที่ 4.2 ระบบเพอร์แวกพอเรชัน

โครงสร้างและส่วนประกอบในโมดูลแสดงในภาพที่ 4.3 บรรจุเยื่อเลือกผ่านไว้ในโมดูล โดยวางเยื่อเลือกผ่านบนแผ่นเซรามิกซึ่งอยู่บนแผ่นสแตนเลสที่เจาะรู ประกอบด้วย O-ring ใส่ไว้รอบนอกแผ่นสแตนเลส เพื่อป้องกันการรั่วซึมและกันแผ่นเซรามิกแตก โมดูลจะแบ่งเป็นสองส่วนด้วยกัน หลังจากใส่เยื่อเลือกผ่านเรียบร้อยแล้วโมดูลทั้งสองส่วนยึดติดกันด้วยน็อตและสกรู 4 คู่ ส่วนของโมดูลที่อยู่ด้านบนของเยื่อเลือกผ่านจะมีปริมาตรประมาณ 100 cm^3 และพื้นที่ของเยื่อเลือกผ่านที่ใช้งานจริงเท่ากับ 12.56 cm^2



ภาพที่ 4.3 ส่วนประกอบภายในโมดูลและเยื่อเลือกผ่าน

4.10.2 ประสิทธิภาพของการแยกสารละลายผสม

เพอมีเอทฟลักซ์ (J , $\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$) คำนวณได้จากสมการที่ 5

$$J = \frac{W}{At} \quad (5)$$

เมื่อ W คือ น้ำหนักของสารเพอมีเอทที่ได้จากการทดลอง (g) A คือ พื้นที่ของเยื่อเลือกผ่านที่ใช้งานจริง (m^2) และ t คือ เวลาที่ใช้ในกระบวนการเพอร์เมอเรชัน (h)

สารเพอมีเอทที่ได้นำมาวิเคราะห์หาความเข้มข้นโดยวัดค่าดัชนีหักเห (Refractive index) แล้วเปรียบเทียบกับ Calibration curve ซึ่งได้จากการพล็อตกราฟระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของดัชนีหักเหกับความเข้มข้นของสารละลายผสม น้ำกับเอทานอล

ค่าประสิทธิภาพการแยก (Separation factor, α_p) หาได้จากสมการ

$$\alpha_p = \frac{Y_{H_2O} / Y_{EtOH}}{X_{H_2O} / X_{EtOH}} \quad (6)$$

เมื่อ X_i และ Y_i เป็น volume fractions ของน้ำหรือเอทานอลในสารละลายป้อนและเพอมีเอท ตามลำดับ

ค่าเพอมีแอนซ์ (permeance, P/l)

เป็นค่าที่แสดงถึงการแพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่านของสารซึ่งเกิดจาก ความสามารถแพร่ผ่านด้วยเยื่อเลือกผ่านจริงๆ โดยไม่มี แรงขับเคลื่อนต่างๆเข้ามาเกี่ยวข้อง ค่าเพอมีแอนซ์หาได้จาก

$$P_i/l = \frac{J_i}{x_i \gamma_i P_i^s - y_i P^p} \quad (7)$$

เมื่อ γ คือ activity coefficients ของน้ำและเอทานอลตามลำดับ

P^s คือ ความดันไออิ่มตัวของน้ำและเอทานอลตามลำดับ

X และ y เศษส่วนโมลของน้ำและเอทานอลในสารป้อนและเพอมีเอทตามลำดับ

ค่าประสิทธิภาพการแยก (Selectivity, β)

$$\beta = \frac{P_i/l}{P_j/l} \quad (8)$$

เมื่อ P_i/l คือ เพอมีแอนซ์ของน้ำ และ P_j/l คือ เพอมีแอนซ์ของเอทานอล

ค่าการแพร่ (Diffusivity)

การแพร่ของน้ำและเอทานอลผ่านเยื่อเลือกผ่าน สามารถประมาณการได้จากสมการด้านล่าง

$$D_i = \frac{J_i l}{C_i} \quad (9)$$

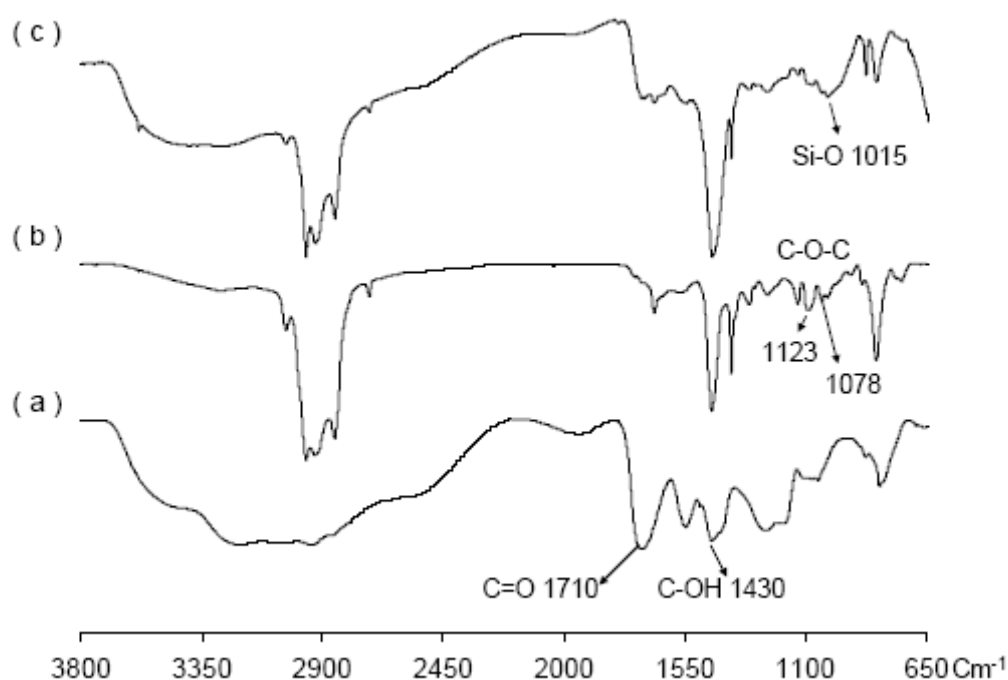
โดย C_i คือความเข้มข้นของน้ำหรือเอทานอลในสารป้อน หน่วยเป็น g/m^3

5. ผลการทดลอง

5.1 การศึกษาลักษณะจำเพาะของเยื่อเลือกผ่าน (Characterization)

5.1.1 โครงสร้างของเยื่อเลือกผ่านโดยวิธีอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR)

ภาพที่ 5.1 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ PAA ที่ไม่มีการเชื่อมขวาง NR/PAA และ NR/PAA-Zeolite PAA มีพีคที่สำคัญคือที่ 1710 cm^{-1} แสดงถึง Stretching ของหมู่ C=O และที่ 1430 cm^{-1} แสดงถึง Stretching ของพันธะ C-O ส่วน NR/PAA ที่มีการเชื่อมขวาง PAA ด้วย EG มีพีคที่สำคัญคือที่ 1123 cm^{-1} และ 1078 cm^{-1} แสดงถึงพันธะ C-O-C ของการเชื่อมขวางระหว่าง PAA กับ EG [2,3] ส่วนสเปกตรัมของ NR/PAA-Zeolite มีพีคที่ตำแหน่ง 1015 cm^{-1} แสดงถึง Si-O ในซีโอไลต์ [4]



ภาพที่ 5.1 FT-IR สเปกตรัมของ (a) PAA (b) NR/PAA และ (c) NR/PAA-Zeolite 4A

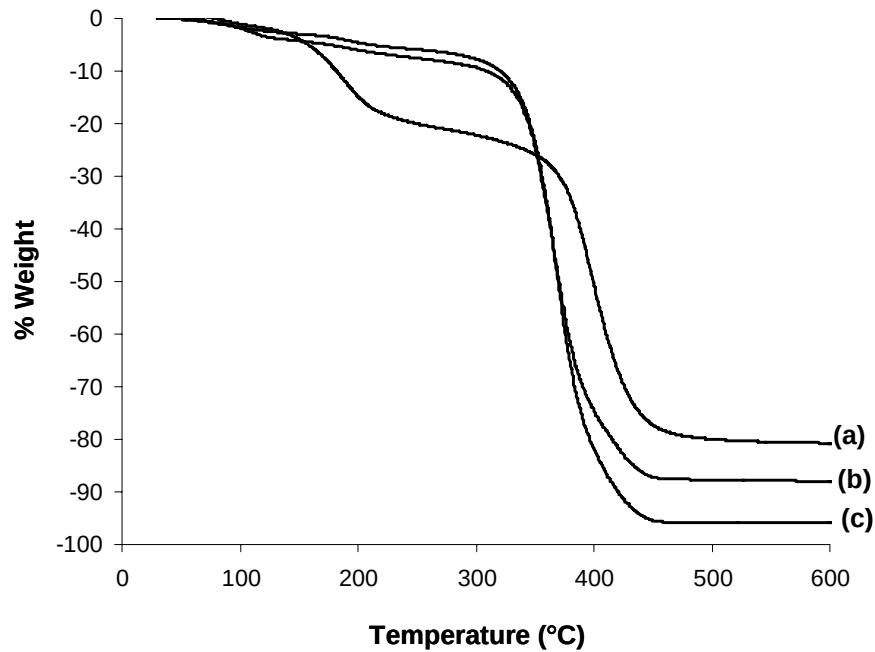
5.1.2 การสลายตัวเชิงความร้อนของเยื่อเลือกผ่าน (TG)

ภาพที่ 5.2 แสดงกราฟ TG ของ PAA ที่มีการเชื่อมขวาง เยื่อเลือกผ่าน NR/PAA และ เยื่อเลือกผ่าน NR/PAA ที่มีการเติมซีโอไลต์ 10 wt% การสลายตัวของเยื่อเลือกผ่านเกิดขึ้น 4 ขั้นตอนคือ 1) น้ำในเยื่อเลือกผ่านเกิดการระเหยในช่วงอุณหภูมิ $30 - 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2) การแตกออกของการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์กับสารเชื่อมขวางในช่วงอุณหภูมิประมาณ $180 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3) การสลายตัวของยางธรรมชาติในช่วงอุณหภูมิประมาณ $200 - 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4) การแตกของสายโซ่โมเลกุลของ PAA ในช่วงอุณหภูมิประมาณ $380 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5] ที่อุณหภูมิมากกว่า $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะสังเกตเห็นน้ำหนักของสารยังเหลืออยู่ทั้งนี้เนื่องจากซีโอไลต์สลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

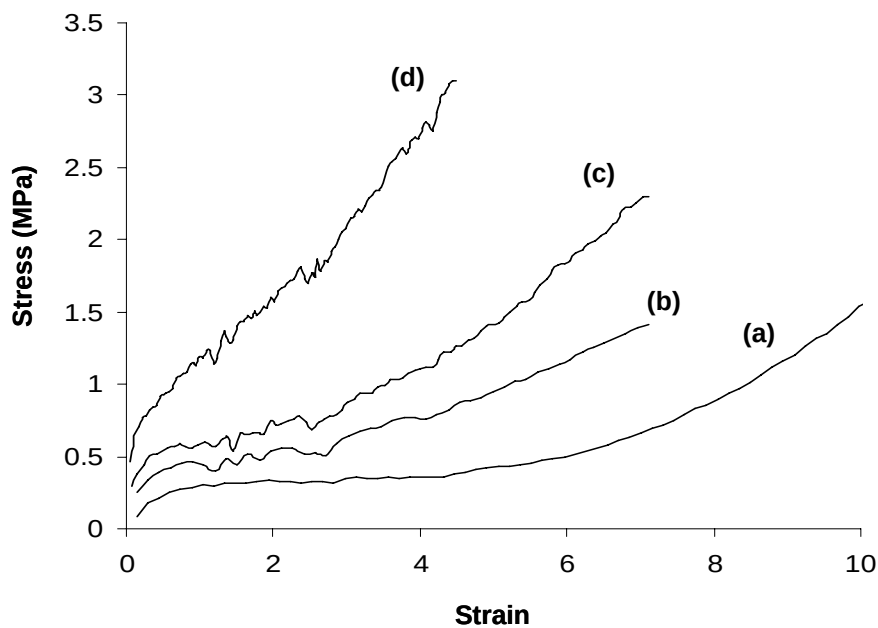
5.1.3 สมบัติเชิงกลของเยื่อเลือกผ่าน

สมบัติการทนต่อแรงดึงของเยื่อเลือกผ่านแสดงดังภาพที่ 5.3 เมื่อเติมซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA จะเห็นว่าความแข็งแรง (strength) มีค่าเพิ่มขึ้นในขณะที่ความทนต่อการยืดลดลง (Elongation at break) เนื่องจากซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตมีโครงสร้างที่เป็นผลึกซึ่งมีความแข็งแรงสูง การเติมซีโอไลต์จึงทำให้เกิดความ

เป็นผลึกสูงทำให้มีสมบัติที่แข็งแรงเปราะ จึงส่งผลให้ค่าความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ในขณะที่การยืดออกมีค่าต่ำ อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าการเติมซีโอไลต์ในปริมาณมากอาจทำให้เกิดการรวมกลุ่มกัน (aggregation) ของอนุภาคซีโอไลต์ ส่งผลให้ความแข็งแรงและความทนต่อแรงดึงลดลง โดยเมื่อเติมซีโอไลต์ที่ 40 wt.% ค่าการทนต่อแรงดึง ณ จุดขาดมีค่าน้อยกว่าที่เติมซีโอไลต์ที่ 20 wt.%



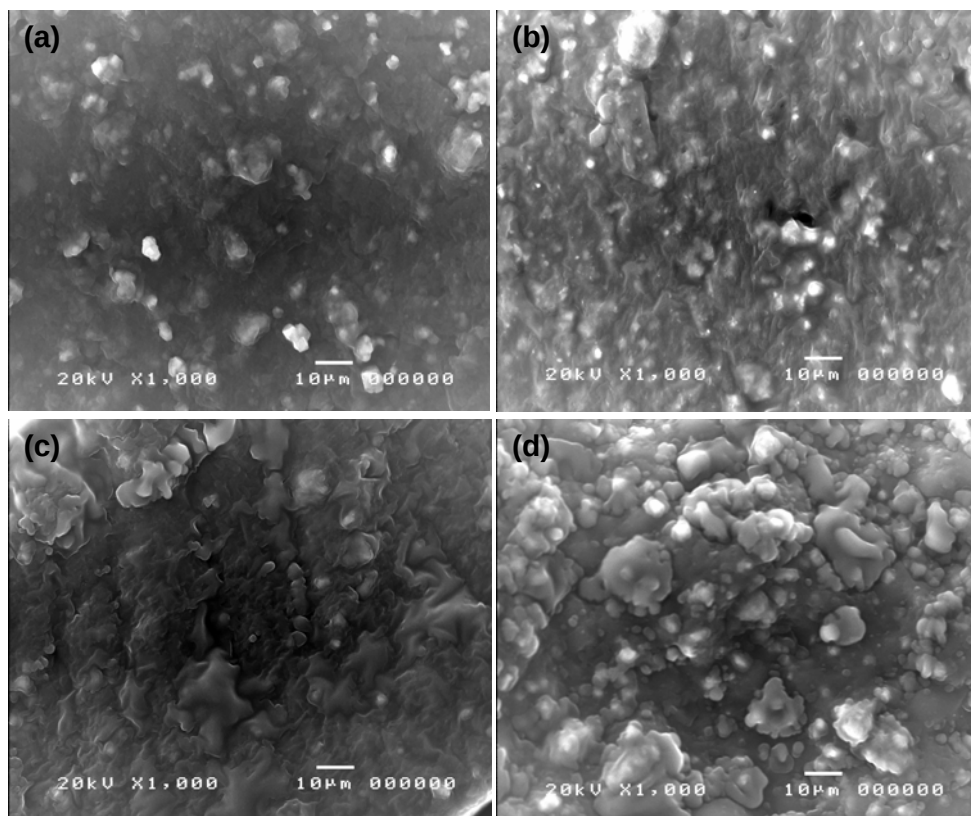
ภาพที่ 5.2 กราฟ TG ของ (a) PAA ที่มีการเชื่อมขวาง (b) NR/PAA และ (c) NR/PAA-Zeolite 4A



ภาพที่ 5.3 กราฟความเค้น (stress) กับความเครียด (strain) ของ (a) NR (b) NR/10 wt.% PAA ผสม Zeolite 20 wt.% (c) NR/20 wt.% PAA ผสม Zeolite 20 wt.% และ (d) NR/20 wt.% PAA ผสม Zeolite 40 wt.%

5.1.4 ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscopy (SEM)

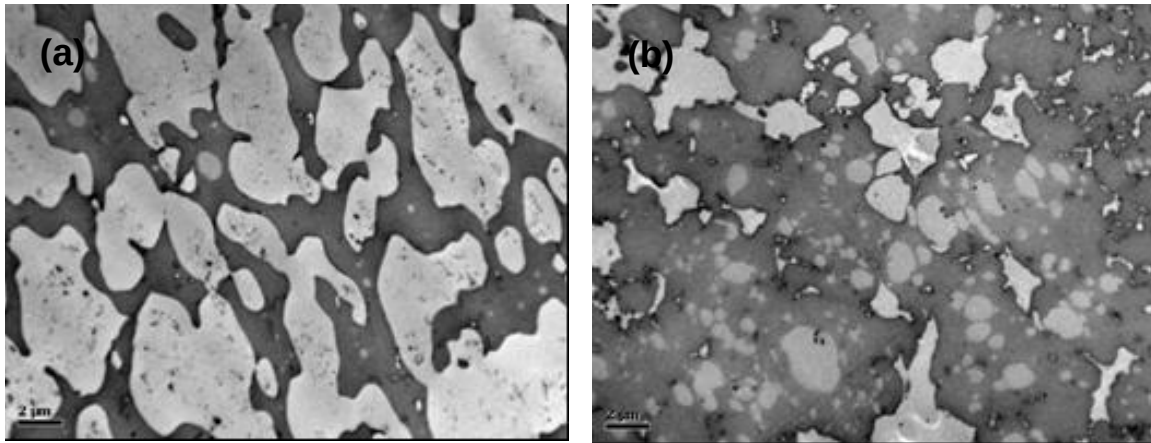
ภาพถ่าย SEM ของเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10-Z10 และ NR/PAA10-Z30 แสดงในภาพที่ 5.4 พบว่าทั้งด้านผิวหน้าและด้านภาคตัดขวาง สามารถสังเกตเห็นการรวมกลุ่มกันของอนุภาคซีโอไลต์ โดยเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10-Z30 จะเกิดการรวมกลุ่มของซีโอไลต์มากกว่า อันเป็นผลมาจากปริมาณของซีโอไลต์ในเฟสของพอลิเมอร์ผสม NR/PAA ที่มากขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพการกระจายตัวของอนุภาคซีโอไลต์ต่ำลง



ภาพที่ 5.4 ภาพถ่าย SEM ของเยื่อเลือกผ่านด้านหน้า (a) NR/PAA10-Z10 (b) NR/PAA10-Z30 และด้านตัดขวาง (c) NR/PAA10-Z10 (d) NR/PAA10-Z30

5.1.5 สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน Transmission Electron Microscopy (TEM)

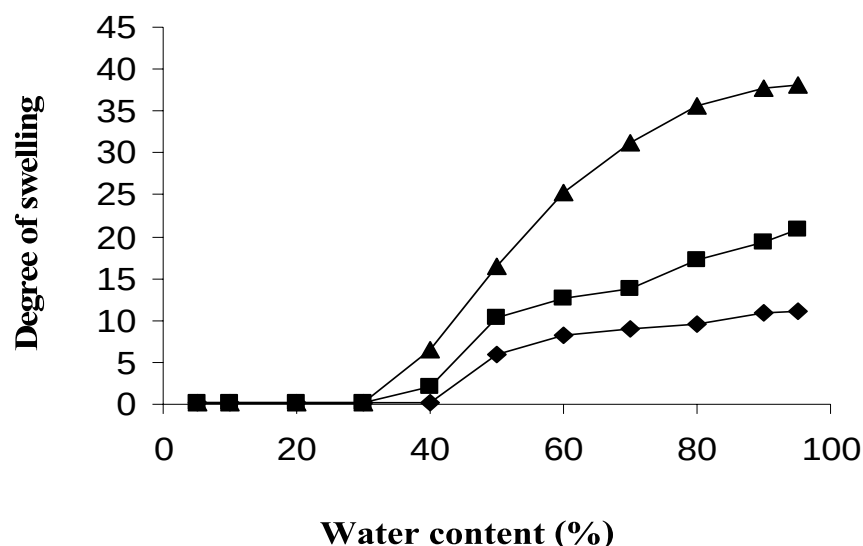
ภาพถ่าย TEM ของเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10 และ เยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10-Z30 แสดงในภาพที่ 5.5 พบว่ามีการแยกเฟส (Phase separate) ชัดเจนของของ PAA ซึ่งมีสีอ่อน ในเฟสของยางธรรมชาติที่มีสีเข้ม อันเป็นผลมาจากการถูกย้อมด้วย OsO_4 โดยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างพันธะคู่ของ ยางธรรมชาติ ($\text{C}=\text{C}$) กับ OsO_4 เมื่อส่องผ่านด้วยลำแสงอิเล็กตรอนใน TEM จะมีสีเข้ม เนื่องจากอิเล็กตรอนไม่สามารถทะลุผ่านได้ PAA เป็นพอลิเมอร์ hydrophilic ซึ่งไม่เข้ากัน (miscible) กับยางธรรมชาติซึ่งเป็น hydrophobic จึงเห็นเป็นการแยกเฟสที่ชัดเจน สำหรับเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10 พบว่าขนาดโดเมนของยางธรรมชาติและPAA มีขนาดใหญ่กว่าในเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10-Z30 เนื่องจากการผสมซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10-Z30 ทำให้อัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติกับ PAA ลดลง



ภาพที่ 5.5 ภาพถ่าย TEM ของ (a) เยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10 และ (b) เยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10-Z30

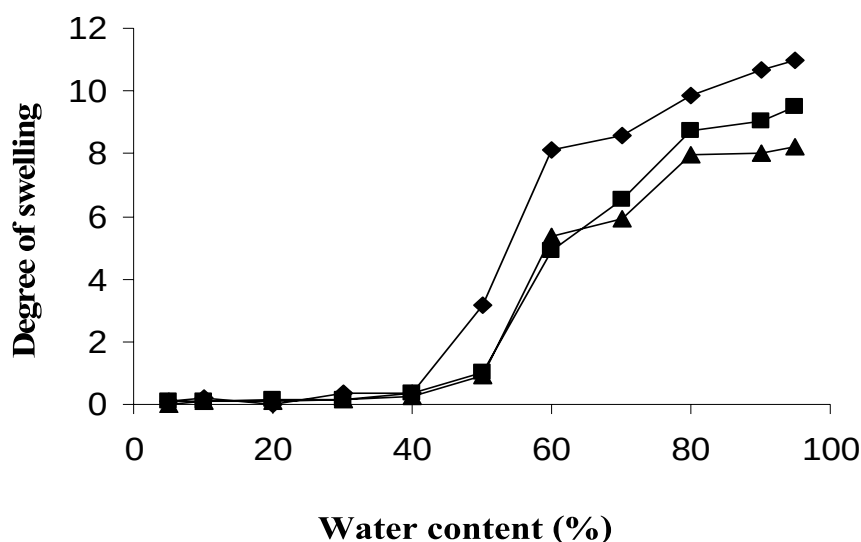
5.2 การบวมตัวแบบสมดุลของเยื่อเลือกผ่าน (Equilibrium swelling)

การบวมตัวของเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA ในสารละลายของน้ำกับเอทานอลแสดงดังภาพที่ 5.6 พบว่าการบวมตัวเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ PAA ในเยื่อเลือกผ่าน เนื่องจากปริมาณของหมู่ $-COOH$ ที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับน้ำได้มีเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นการบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านเพิ่มขึ้นตามปริมาณของน้ำในของผสมน้ำ-เอทานอล โดยการบวมตัวเกิดขึ้นน้อยที่ปริมาณน้ำในของผสมต่ำกว่า 30 vol.% จากนั้นเมื่อปริมาณน้ำในของผสมน้ำ-เอทานอลมีปริมาณสูงกว่า 30 vol.% การบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านมีการเพิ่มขึ้นอย่างมากตามปริมาณของ PAA ในเยื่อเลือกผ่าน เนื่องจากที่ปริมาณเอทานอลสูง หมู่ $-COOH$ ในเยื่อเลือกผ่านไม่ได้มีการแตกตัว (Ionized) เกิดการดึงดูดระหว่างสายโซ่ PAA ทำให้น้ำและเอทานอลแพร่ผ่านเข้าสู่เยื่อเลือกผ่านได้น้อย ในทางกลับกันเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มมากขึ้น $-COOH$ ถูกเปลี่ยนเป็น $-COO^-$ เพิ่มขึ้น เกิดการผลักกันระหว่างสายโซ่ PAA เพิ่มขึ้น น้ำและเอทานอลแพร่ผ่านเข้าสู่เยื่อเลือกผ่านได้ดี [6]



ภาพที่ 5.6 การบวมตัวในสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอล ของเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10 (◆) NR/PAA20 (■) และ NR/PAA30 (▲)

การบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านเมทริกผสมในสารละลายของน้ำกับเอทานอลแสดงดังภาพที่ 5.7 พบว่าการบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับเยื่อเลือกผ่านที่ไม่ผสมซีโอไลต์ เมื่อเพิ่มปริมาณของซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่านยังทำให้การบวมตัวลดลงอีก เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของซีโอไลต์ทำให้สัดส่วนปริมาณของ PAA ในเยื่อเลือกผ่านลดลง การดูดน้ำเข้าสู่เยื่อเลือกผ่านจึงลดลง ถึงแม้ซีโอไลต์มีความสามารถในการดูดซับน้ำเข้าสู่รูพรุน ซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่านทำให้ความสามารถในการยืดหยุ่นของสายโซ่พอลิเมอร์ลดลง เนื่องจากซีโอไลต์ทำหน้าที่เหมือนจุดเชื่อมขวาง (crosslinks) ทำให้การแพร่ของน้ำและเอทานอลเข้าสู่โครงสร้างเยื่อเลือกผ่านลดลง [7]

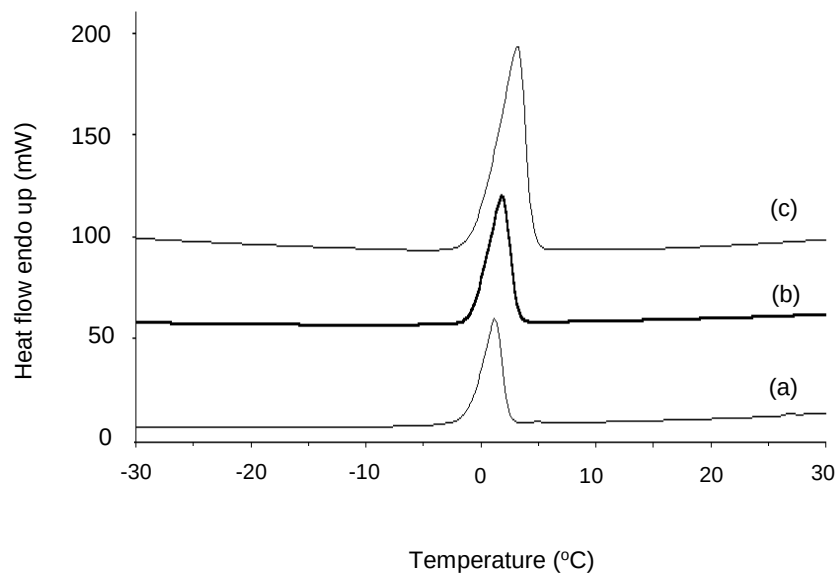


ภาพที่ 5.7 การบวมตัวในสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอล ของเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10-Z10 (◆) NR/PAA10-Z20 (■) และ NR/PAA10-Z30 (▲)

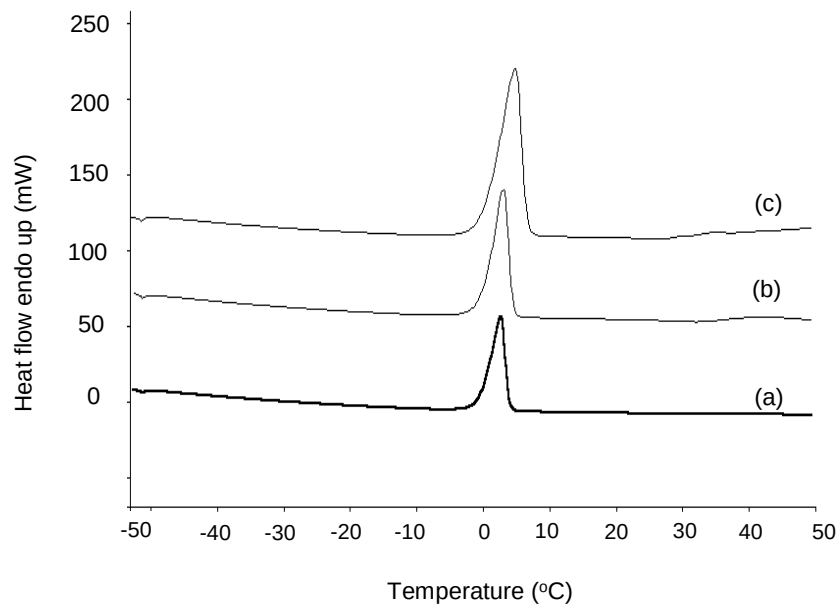
5.3 สภาวะของน้ำในเยื่อเลือกผ่าน (States of water)

สภาวะทางเทอร์โมไดนามิกส์ของน้ำที่ถูกดูดซับในเยื่อเลือกผ่านประกอบด้วย 1) โมเลกุลที่ไม่เกิดอันตรกิริยาใดๆกับโมเลกุลของพอลิเมอร์ในเยื่อเลือกผ่าน จึงเกิดการรวมกลุ่มกัน (clustering) และมีการเปลี่ยนแปลงเฟสที่อุณหภูมิ 0°C เกิดเป็นผลึกขึ้นเหมือนกับ bulk water เรียกปริมาณน้ำส่วนนี้ว่า free water 2) โมเลกุลของน้ำที่เกิดอันตรกิริยากับ พอลิเมอร์ เรียกปริมาณส่วนนี้ว่า bound water ประกอบด้วย non-freezing bound water ซึ่งจะไม่เกิดเป็นผลึกแม้อุณหภูมิจะลดต่ำลงถึง -30°C และ freezing bound water จะเกิดเป็นผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 0°C [8]

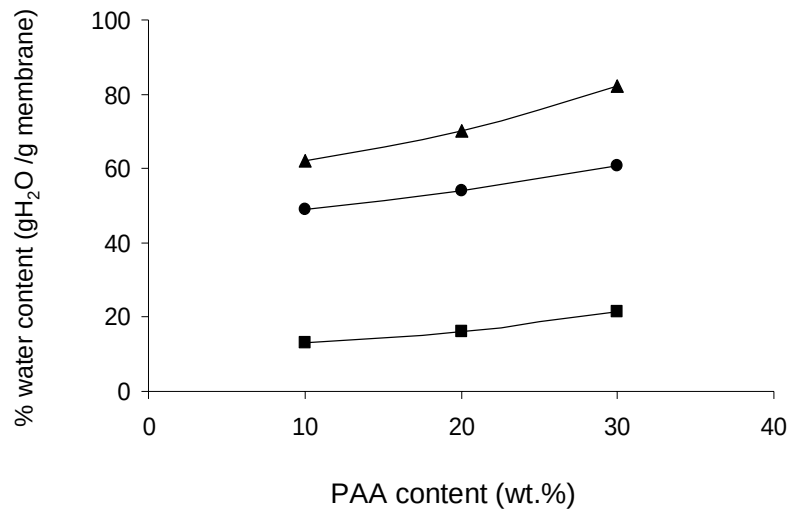
DSC เทอร์โมแกรมของเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA ที่ปริมาณ PAA ต่างๆ และ DSC เทอร์โมแกรมของเยื่อเลือกผ่านเมทริกผสมที่ปริมาณซีโอไลต์ต่างๆ แสดงดังภาพที่ 5.8 และ 5.9 ตามลำดับ พบว่ามีเทอร์โมแกรมการดูดความร้อน (endothermic) ที่อุณหภูมิ 0°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิจุดหลอมเหลวของน้ำแข็ง เป็นการเปลี่ยนแปลงสถานะของน้ำบริสุทธิ์ (bulk water) จากภาพจะเห็นได้ว่าน้ำที่อยู่ในเยื่อเลือกผ่านประกอบด้วย free water และ non-freezing bound water เนื่องจากพิกัดที่เกิดขึ้นมีพิกัดเดียวกันนั้น bound water ที่เกิดขึ้นเป็น non-freezing bound water ค่าเปอร์เซ็นต์ของ free water และ non-freezing bound water ในเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA ที่ปริมาณ PAA ต่างๆและในเยื่อเลือกผ่านเมทริกผสมที่ปริมาณซีโอไลต์ต่างๆ แสดงดังภาพที่ 5.10 และ 5.11 ตามลำดับ



ภาพที่ 5.8 DSC เทอร์โมแกรมแสดงสถานะของน้ำในเยื่อเลือกผ่าน (a) NR/PAA10 (b) NR/PAA20 และ (c) NR/PAA30

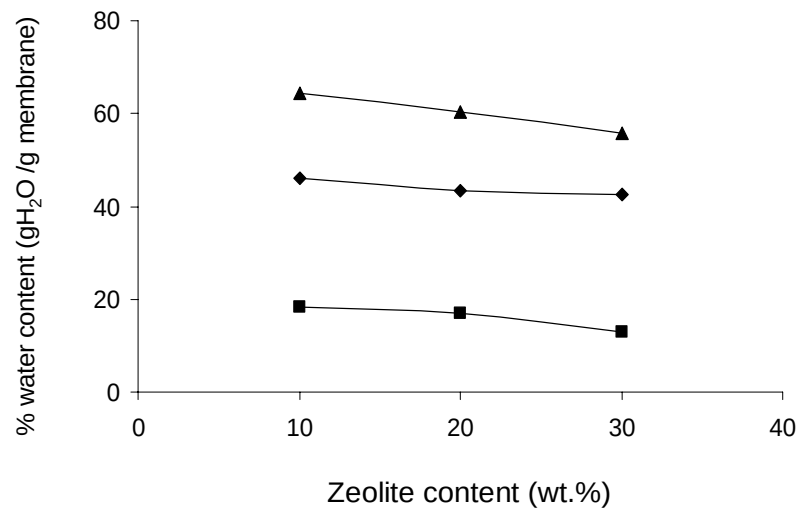


ภาพที่ 5.9 DSC เทอร์โมแกรมแสดงสถานะของน้ำในเยื่อเลือกผ่าน (a) NR/PAA10-Z10 (b) NR/PAA10-Z20 และ (c) NR/PAA10-Z30



ภาพที่ 5.10 สัดส่วนของน้ำ (●) free water (■) non-freezing bound water และ (▲) adsorbed water ในเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA ที่ปริมาณ PAA ต่างๆ

ค่า free water และ non-freezing bound water มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PAA ที่เพิ่มขึ้นในเยื่อเลือกผ่าน เนื่องจากเยื่อเลือกผ่านเกิดการบวมตัวมากขึ้น โมเลกุลของน้ำที่สามารถแพร่ผ่านเข้าสู่เยื่อเลือกผ่านได้มีปริมาณเพิ่มขึ้น เกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของน้ำกับหมู่ฟังก์ชันของ PAA ได้มากขึ้น ทำให้ปริมาณ non-freezing bound water เพิ่มขึ้น



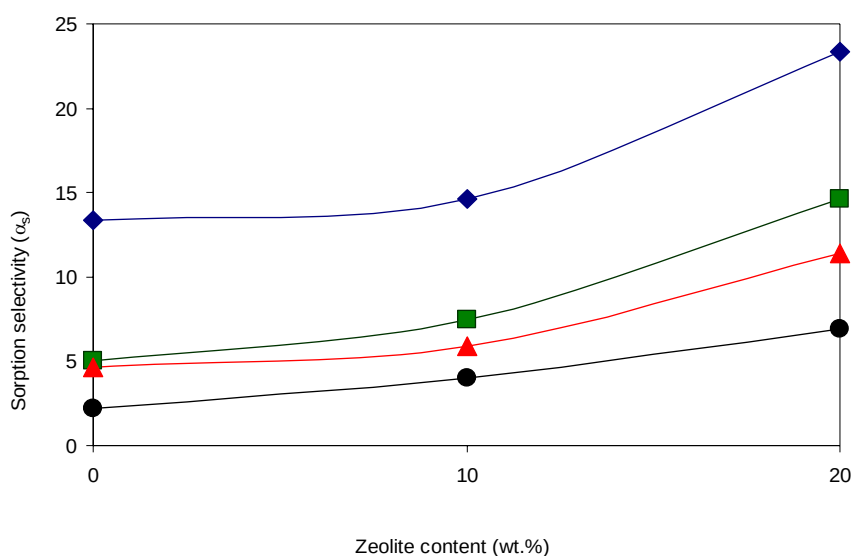
ภาพที่ 5.11 ปริมาณของน้ำ (◆) free water (■) non-freezing bound water และ (▲) adsorbed water ในเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10 ผสมซีโอไลต์ที่ปริมาณซีโอไลต์ต่างๆ

เมื่อปริมาณซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่านเพิ่มมากขึ้นค่า non-freezing bound water และ free water มีค่าลดลง เนื่องจากซีโอไลต์มีความสามารถในการดูดซับน้ำได้น้อยกว่า PAA การเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ทำให้เยื่อเลือกผ่านบวมตัวลดลง ปริมาณน้ำทั้งหมดที่ถูกดูดซับในเยื่อเลือกผ่านจึงมีค่าลดลงตามไปด้วย และสัดส่วนการลดลงของปริมาณ PAA มี

ค่าคงที่เมื่อเติมซีโอไลต์ ดังนั้นผลต่างระหว่างปริมาณ non-freezing bound water และ free water จึงมีค่าค่อนข้างคงที่ แม้ว่าปริมาณซีโอไลต์เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลน้ำสามารถเข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ ต้องอาศัยการดูดซับของ PAA ในเยื่อเลือกผ่าน

5.4 ประสิทธิภาพการดูดซับน้ำของเยื่อเลือกผ่าน

โมเลกุลของน้ำและเอทานอลสามารถที่จะเกิดอันตรกิริยาผ่านพันธะไฮโดรเจนกับ PAA ได้ทั้งคู่ ของเหลวที่ถูกดูดซับเข้าสู่เยื่อเลือกผ่าน จึงมีทั้งโมเลกุลของน้ำและเอทานอล ภาพที่ 5.12 แสดงผลของซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10 ต่อประสิทธิภาพการดูดซับน้ำ พบว่าค่าประสิทธิภาพการดูดซับน้ำมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่านเพิ่มขึ้น เนื่องจากรูพรุนของซีโอไลต์มีความจำเพาะต่อโมเลกุลของน้ำด้วย นั่นคือน้ำมีขนาดเล็กกว่ารูพรุนของซีโอไลต์จึงสามารถเข้าไปภายในรูพรุนของซีโอไลต์ได้ และเมื่อปริมาณน้ำในของผสมเพิ่มสูงขึ้น PAA เกิดการบวมตัวเพิ่มขึ้น ทำให้โอกาสที่ทั้งน้ำและเอทานอลจะแพร่ผ่านเข้าสู่เยื่อเลือกผ่านจึงเพิ่มขึ้น ค่าประสิทธิภาพการดูดซับน้ำจึงลดลง

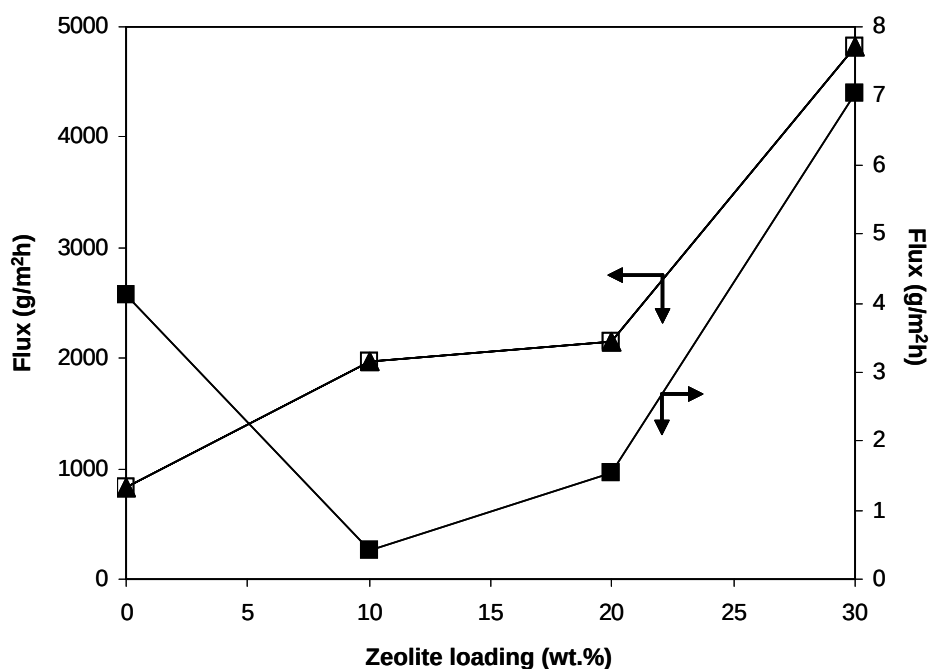


ภาพที่ 5.12 ผลของปริมาณซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10 ต่อประสิทธิภาพการดูดซับน้ำที่ ความเข้มข้นของน้ำในสารละลายผสมเป็น 5 vol.% (◆) 10 vol.% (■) 20 vol.% (▲) และ 30 vol.% (●)

5.5 การทดสอบประสิทธิภาพของเยื่อเลือกผ่านโดยกระบวนการเพอร์แวกพอร์ชัน

5.5.1 ผลของปริมาณซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่าน

ผลของปริมาณซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่านต่อค่าฟลักซ์แสดงดังภาพที่ 5.13 จะเห็นได้ว่าค่าฟลักซ์ของน้ำมีค่าที่สูงกว่าค่าฟลักซ์ของเอทานอลมาก และค่าฟลักซ์ทั้งหมดมาจากฟลักซ์ของน้ำ การใส่ซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่าน ทำให้ค่าฟลักซ์ของน้ำเพิ่มมากขึ้น แต่ทำให้ฟลักซ์ของเอทานอลลดลง แสดงให้เห็นถึงความสามารถของซีโอไลต์ในการจำกัดการแพร่ของเอทานอลเนื่องจากขนาดโมเลกุลของเอทานอลที่ใหญ่กว่าขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ [9] อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณของซีโอไลต์เพิ่มขึ้นแม้ว่าค่าฟลักซ์ของน้ำเพิ่มมากขึ้น แต่ฟลักซ์ของเอทานอลก็เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ทั้งนี้เป็นผลมาจากการรวมกลุ่มที่เพิ่มมากขึ้นของอนุภาคซีโอไลต์ ทำให้เกิดช่องว่างขนาดใหญ่ภายในเยื่อเลือกผ่าน ซึ่งเอทานอลสามารถแพร่ผ่านได้ง่าย [10]



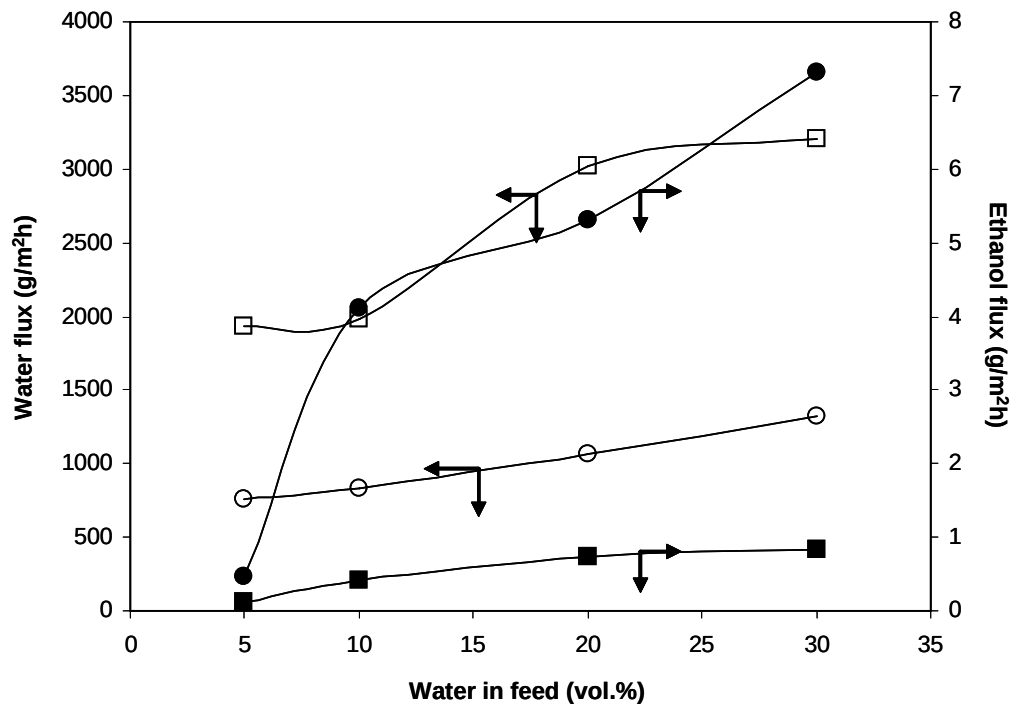
ภาพที่ 5.13 ผลของปริมาณซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10 ต่อค่าฟลักซ์รวม (▲) ค่าฟลักซ์ของน้ำ (□) และค่าฟลักซ์ของเอทานอล (■) เมื่อปริมาณน้ำในสารป้อนเท่ากับ 10 vol.% และอุณหภูมิ 30 °C

5.5.2 ผลของปริมาณน้ำในสารป้อนของน้ำ-เอทานอล

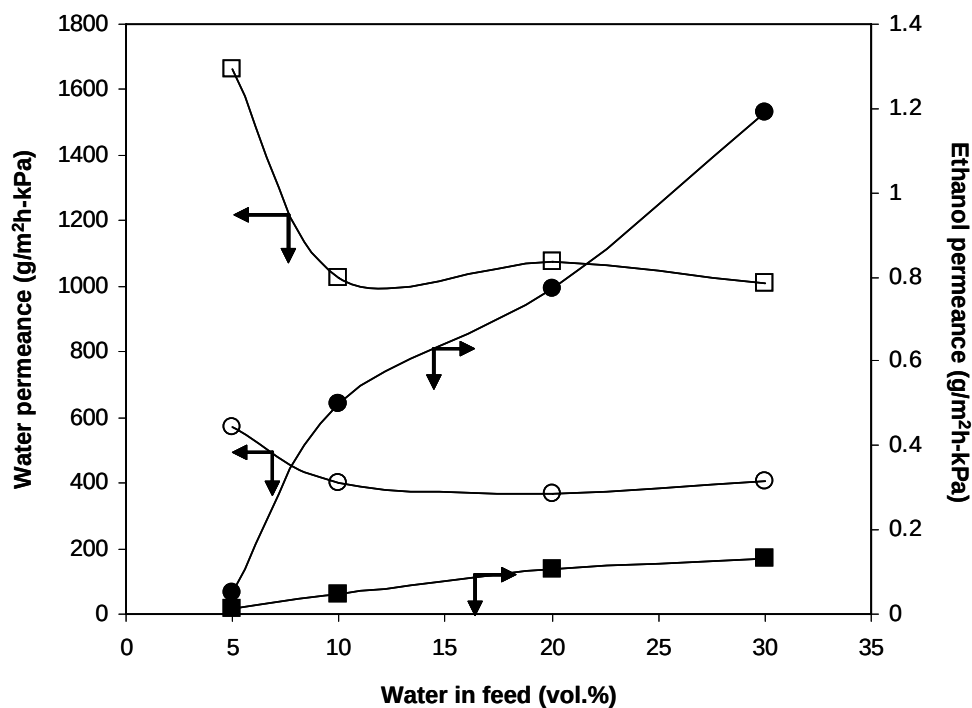
ผลของปริมาณน้ำในสารป้อนต่อค่าฟลักซ์ของน้ำและเอทานอลแสดงดังภาพที่ 5.14 จะเห็นได้ว่าทั้งฟลักซ์ของน้ำและเอทานอลเพิ่มขึ้น โดยค่าฟลักซ์ของน้ำมีค่าสูงกว่าฟลักซ์ของเอทานอลมาก เมื่อความเข้มข้นของน้ำในสารป้อนมีมาก เยื่อเลือกผ่านจะมีการบวมตัวสูง อันเป็นผลมาจากการบวมตัวของ PAA ส่งผลให้โครงสร้างเยื่อเลือกผ่านขยายและทำให้เอทานอลแพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่านได้มากขึ้น [11-14]

อย่างไรก็ดีเมื่อพิจารณาค่าเพอมีแอนซ์ ดังแสดงในภาพที่ 5.15 พบว่าค่าเพอมีแอนซ์ของน้ำลดลง ในขณะที่เพอมีแอนซ์ของเอทานอลเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากค่าเพอมีแอนซ์เป็นค่าปริมาณการผ่านที่กำจัดผลของแรงขับ (Driving force) ที่เกิดจากความแตกต่างของความดันย่อยออกไปแล้ว (Partial pressure difference) แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณน้ำในสารป้อน ซึ่งส่งผลให้เยื่อเลือกผ่านมีการบวมตัวเพิ่มขึ้น ไม่ได้ทำให้ค่าฟลักซ์ของน้ำเพิ่มมากขึ้น แต่การเพิ่มขึ้นมาจากความแตกต่างของความดันย่อยของน้ำที่เพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของน้ำในสารป้อน ในทางกลับกันการบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านทำให้ฟลักซ์ของเอทานอลเพิ่มขึ้น

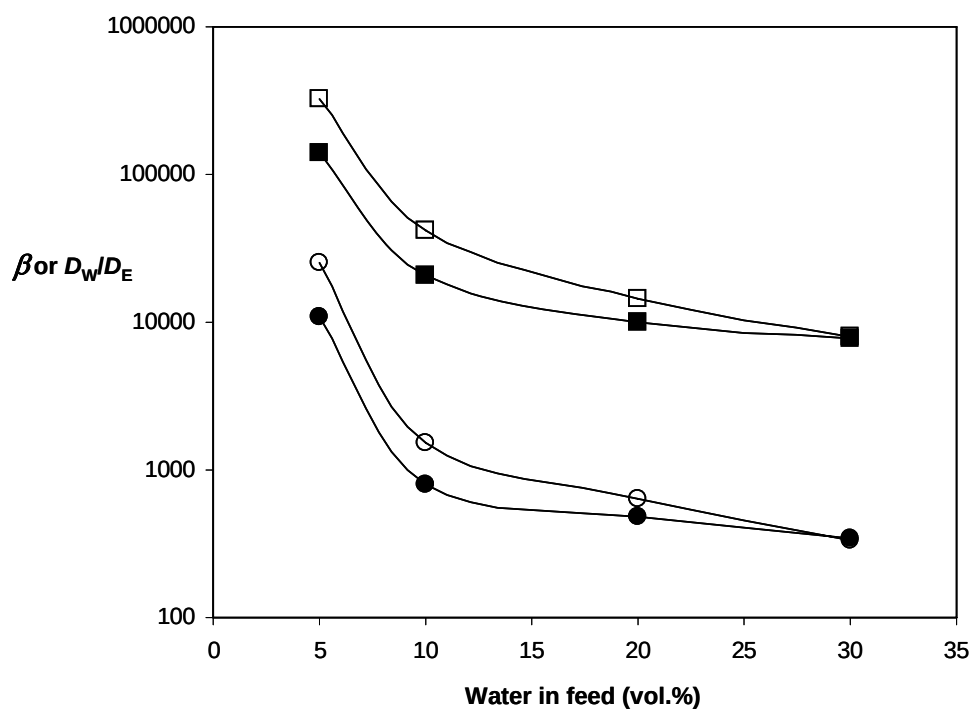
เนื่องจากค่าเพอมีแอนซ์ของน้ำที่ลดลงในขณะที่ค่าเพอมีแอนซ์ของเอทานอลเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ค่าประสิทธิภาพการแยก (selectivity) มีค่าลดลงตามปริมาณน้ำในสารป้อนที่เพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 5.16 แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณน้ำในสารป้อนเพิ่มสูงขึ้น การแพร่ผ่านของเอทานอลเข้าสู่เยื่อเลือกผ่านมีมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการที่โมเลกุลของน้ำกับเอทานอลมีอันตรกิริยาต่อกัน และเมื่อโมเลกุลของน้ำมีมากขึ้น ทำให้มีการดึงดูดโมเลกุลของเอทานอลเข้าสู่โครงสร้างมากขึ้นด้วย ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจน เมื่ออัตราส่วนการแพร่ของน้ำกับเอทานอลมีค่าลดลงเมื่อปริมาณน้ำในสารป้อนเพิ่มสูงขึ้น



ภาพที่ 5.14 ผลของปริมาณน้ำในสารป้อนของน้ำ-เอทานอลต่อค่าฟลักซ์ของน้ำ (open symbols) และเอทานอล (close symbols) ของเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10 (○,●) และ NR/PAA10-Z10 (□,■) เมื่ออุณหภูมิของสารป้อนคือ 30 °C



ภาพที่ 5.15 ผลของปริมาณน้ำในสารป้อนของน้ำ-เอทานอลต่อค่าเพอเมอแอนด์ของน้ำ (open symbols) และเอทานอล (close symbols) ของเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10 (○,●) และ NR/PAA10-Z10 (□,■) เมื่ออุณหภูมิของสารป้อนคือ 30 °C



ภาพที่ 5.16 ผลของปริมาณน้ำในสารป้อนของน้ำ-เอทานอลต่อประสิทธิภาพการแยก (close symbols) และอัตราส่วนการแพร่ของน้ำต่อเอทานอล (open symbols) ของเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10 (○,●) และ NR/PAA10-Z10 (□,■) เมื่ออุณหภูมิของสารป้อนคือ 30 °C

5.5.3 ผลของอุณหภูมิของสารป้อน

ตารางที่ 5.1 แสดงค่าฟลักซ์ ค่าเพอมีแอนซ์ และค่าประสิทธิภาพการแยกของเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA10 และ NR/PAA10-Z10 ที่อุณหภูมิของสารป้อนแตกต่างกัน

ตารางที่ 5.1 ผลของอุณหภูมิสารป้อนต่อค่าฟลักซ์ ค่าเพอมีแอนซ์ และค่าประสิทธิภาพการแยก

Feed temperature (°C)	Flux (g/m ² h)		α_p	Permeance (g/m ² h-kPa)		β
	Water	Ethanol		Water	Ethanol	
NR/PAA10 membrane						
30	760	0.470	28410	625.7	0.051	12190
40	2067	10.36	3496	974.1	0.659	1478
50	2347	12.71	3216	659.1	0.491	1341
60	2414	13.25	3156	418.7	0.322	1300
70	3472	19.64	3049	384.3	0.309	1242
MM10 membrane						
30	1927	0.111	319900	1637	0.012	136321
40	3019	0.225	244847	1468	0.014	102802
50	3075	0.281	198505	891	0.011	82233
60	3117	0.337	167233	558	0.008	68433
70	3282	0.537	109900	375	0.008	44468

พบว่าทั้งฟลักซ์ของน้ำและเอทานอลเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารป้อน ซึ่งเป็นผลมาจากการสั่นและการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ โดยเฉพาะของ PAA ที่ช่วยให้การแพร่ของน้ำและเอทานอลเพิ่มสูงขึ้น [11, 15-17] อย่างไรก็ตามค่าพอมิแอนซ์ของน้ำมีค่าลดลง ในขณะที่ของเอทานอลไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก ทั้งนี้เนื่องมาจากผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของความแตกต่างของความดันย่อย มากกว่าการเพิ่มขึ้นของฟลักซ์

สรุปผลการทดลอง

สามารถพัฒนาเยื่อเลือกผ่านที่แยกน้ำได้ดีจากพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริลิกแอซิด และเติมซีโอไลต์ 4A ทำการเชื่อมขวางพอลิอะคริลิกแอซิดด้วยเอริลีนไกลคอล ซึ่งการเชื่อมขวางสามารถยืนยันได้จากผลของ FT-IR การสลายตัวเชิงความร้อนของเยื่อเลือกผ่านเกิดขึ้น 4 ขั้นตอนคือ 1) น้ำในเยื่อเลือกผ่านเกิดการระเหยในช่วงอุณหภูมิ 30 -180 °C 2) การแตกออกของการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์กับสารเชื่อมขวางในช่วงอุณหภูมิประมาณ 180 – 200 °C 3) การสลายตัวของยางธรรมชาติในช่วงอุณหภูมิประมาณ 200 – 380 °C 4) การแตกของสายโซ่โมเลกุลของ PAA ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 380 – 500 °C เมื่อเติมซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่าน NR/PAA พบว่าความแข็งแรง (strength) มีค่าเพิ่มขึ้นในขณะที่ความทนต่อการยืดลดลง (Elongation at break) เพราะว่าโครงสร้างของซีโอไลต์ที่เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตมีความเป็นผลึก ทำให้มีความแข็งแรงมาก การเติมซีโอไลต์จึงทำให้เกิดความเป็นผลึกสูงในเยื่อเลือกผ่าน จึงส่งผลให้ค่าความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ในขณะที่การยืดออกมีค่าต่ำ การบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ PAA ในเยื่อเลือกผ่าน แต่มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับเยื่อเลือกผ่านที่ไม่ผสมซีโอไลต์ เมื่อเพิ่มปริมาณของซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่านยิ่งทำให้การบวมตัวลดลงอีก ค่าประสิทธิภาพการดูดซับน้ำมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของซีโอไลต์ในเยื่อเลือกผ่านเพิ่มขึ้น เนื่องจากรูพรุนของซีโอไลต์มีความจำเพาะต่อโมเลกุลของน้ำ นั่นคือน้ำมีขนาดเล็กกว่ารูพรุนของซีโอไลต์จึงสามารถเข้าไปภายในรูพรุนของซีโอไลต์ได้ และเมื่อปริมาณน้ำในของผสมเพิ่มสูงขึ้น PAA เกิดการบวมตัวเพิ่มขึ้น ทำให้โอกาสที่ทั้งน้ำและเอทานอลจะแพร่ผ่านเข้าสู่เยื่อเลือกผ่านจึงเพิ่มขึ้น ค่าประสิทธิภาพการดูดซับน้ำจึงลดลง พบว่าเยื่อเลือกผ่านให้ค่าฟลักซ์ของน้ำที่สูงกว่าเอทานอลมาก และการเติมซีโอไลต์ 4A ทำให้ค่าฟลักซ์และประสิทธิภาพการแยกเพิ่มสูงขึ้น เมื่อปริมาณน้ำในสารป้อนเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ทั้งฟลักซ์ของน้ำและเอทานอลเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพการแยกลดต่ำลง ส่วนการเพิ่มอุณหภูมิของสารป้อนก็ส่งผลต่อการแยกของเยื่อเลือกผ่านเช่นเดียวกันกับการเพิ่มปริมาณน้ำในสารป้อน ในกรณีของค่าพอมิแอนซ์ พบว่าพอมิแอนซ์ของน้ำลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำในสารป้อนหรือเพิ่มอุณหภูมิของสารป้อน ในขณะที่พอมิแอนซ์ของเอทานอลเพิ่มสูงขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] D.S. Kim, H.B. Park, J.W. Rhim, Y.M. Lee, Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications, J. Membr. Sci. 240 (2004) 37-48.
- [2] N.S. Yong, L.Y. Moo, Pervaporation and properties of chitosan-poly(acrylic acid) complex membranes, J. Membr. Sci. 135 (1997) 161-171.
- [3] S. Srikant, M. Subhashchandra, A. Arjmand, Y. Mahadevappa, Preparation of novel composite membranes for the pervaporation separation of water-acetic acid mixtures, J. Membr. Sci. 285 (2006) 420-431.
- [4] S. Honglei, L. Lianyu, C. Xue, J. Zhongyi, Surface-modified zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation dehydration of ethanol, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 5367-5374.

- [5] J.L. la Fuente, M. Wilhelm, H.W. Spiess, E.L. Madrug Fenandez, M.L. Cerrada, Thermal, morphological and rheological characterization of poly(acrylic acid-g-styrene) amphiphilic graft copolymers, *Polymer* 46 (2005) 4544-4553.
- [6] S. Amnuaypanich, N. Kongchana, Natural rubber/poly(acrylic acid) semi-interpenetrating polymer network membranes for the pervaporation of water-ethanol mixtures, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 3501-3509.
- [7] T.T. Moore, R. Mahajan, D.Q. Vu, W.J. Koros, Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases, *AIChE J.* 50 (2004) 311-321.
- [8] H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, Interaction between water and hydrophilic polymers, *Thermochimica Acta* 308 (1998) 3-22.
- [9] T.C. Bowen, R.D. Noble, J.L. Falconer, Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes, *J. Membr. Sci.* 245 (2004) 1-33.
- [10] K. De Sitter, P. Winberg, J. D'Haen, C. Dotremont, R. Leysen, J.A. Martens, S. Mullens, F.H.J. Maurer, I.F.J. Vankelecom, Silica filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposite membranes: Relation between the transport of gases and structural characteristics, *J. Membr. Sci.* 278 (2006) 83-91.
- [11] W.F. Guo, T.S. Chung, T. Matsuura, Pervaporation study on the dehydration of aqueous butanol solutions: a comparison of flux vs. permeance, separation factor vs. selectivity, *J. Membr. Sci.* 245 (2004) 199-210.
- [12] X. Chen, H. Yang, Z. Gu, Z. Shao, Preparation and characterization of HY zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation separation, *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001) 1144-1149.
- [13] S.G. Adoor, B. Prathab, L.S. Manjeshwar, T.M. Aminabhavi, Mixed matrix membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for pervaporation dehydration of isopropanol at different temperatures, *Polymer* 48 (2007) 5417-5430.
- [14] L. Wang, J. Li, Y. Lee, C. Chen, Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes for separation of dimethyl carbonate/methanol mixtures by pervaporation, *Chem. Eng. J.* 146 (2009) 71-78.
- [15] S.G. Adoor, B. Prathab, L.S. Manjeshwar, T.M. Aminabhavi, Mixed matrix membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for pervaporation dehydration of isopropanol at different temperatures, *Polymer* 48 (2007) 5417-5430.
- [16] C.L. Hsueh, J.F. Kuo, Y.H. Huang, C.C. Wang, C.Y. Chen, Separation of ethanol-water solution by poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) membranes, *Sep. Purif. Technol.* 41 (2005) 39-47.
- [17] X. Liu, Y. Sun, X. Deng, Studies of the pervaporation membrane of permeation water from methanol/water mixture, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 192-198.

6. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

6.1 ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ได้ตีพิมพ์ผลงานวิจัย (บางส่วน) ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

- S. Amnuaypanich, J. Patthana, P. Phinyocheep, 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, Chem. Eng. Sci. 64 (2009) 4908-4918. (2008 IF = 1.884)