รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ทุนเพิ่มขีดความสามารถด้านการวิจัยของอาจารย์รุ่นกลางในสถาบันอุดมศึกษา ปี 2548

โครงการ
การดัดแปรพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์
เพื่อพัฒนาเป็นแผ่นเยื่ออิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงเมธานอล

โดย

รศ. ดร. จตุพร วุฒิกนกกาญจน์

คณะพลังงาน สิ่งแวดล้อมและวัสดุ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

29 กรกฎาคม 2551

สัญญาเลขที่ RMU4880043

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ
การดัดแปรพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์เพื่อพัฒนาเป็นแผ่นเยื่ออิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงเมธานอล

โดย

รศ. ดร. จตุพร วุฒิกนกกาญจน์

คณะพลังงาน สิ่งแวดล้อมและวัสดุ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผมขอขอบคุณ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ได้ให้การสนับสนุนโครงการวิจัยนี้ ด้วยการให้ทุนเพิ่มขีดความสามารถด้านการวิจัยของอาจารย์รุ่นกลางในสถาบันอุดมศึกษา ปี 2548 (รหัสโครงการ RMU4880043) และขอขอบคุณ คณะพลังงาน สิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ให้การสนับสนุนในด้านของสถานที่ อุปกรณ์วิจัย บางส่วนและเวลาในการทำวิจัย กระผมหวังเป็นอย่างยิ่งว่าองค์ความรู้ที่ได้จากการดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้ จะเกิดประโยชน์ต่อวงการวิชาการและอุตสาหกรรมของประเทศไทย ต่อไปในอนาคต

รศ. ดร. จตุพร วุฒิกนกกาญจน์

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ RMU4880043

ชื่อโครงการ การดัดแปรพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์เพื่อพัฒนาเป็นแผ่นเยื่ออิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงเมธานอล

ชื่อนักวิจัยและหน่วยงานต้นสังกัด รศ. ดร. จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ คณะพลังงาน สิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

E-mail address Jatuphorn.woo@kmutt.ac.th

ระยะเวลาโครงการ 28 กรกฎาคม 2548 ถึง 29 กรกฎาคม 2551 (รวม 3 ปี)

งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการดัดแปรพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) เพื่อพัฒนาเป็นแผ่นเยื่ออิเลคโตรไลท์สำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทที่ใช้เมธานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง (direct methanol fuel cell) เนื่องจากพอลิเมอร์ดังกล่าวมีสมบัติเชิงกลและสมบัติด้านการทนความร้อนที่ดีและสามารถทนต่อการซึมผ่านของเมธานอลได้ดี อย่างไรก็ตามปัญหาในการนำ PVDF ไปใช้งานในด้าน DMFC คือการที่พอลิเมอร์ดังกล่าวไม่สามารถนำโปรตอนได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการดัดแปร PVDF ให้สามารถนำโปรตอนได้ โดยใช้แนวทางที่สำคัญ 2 ประการ หนึ่งคือการดัดแปรโครงสร้างเคมีของ PVDF ให้มีหมู่ซัลโฟเนตเกิดขึ้น และสองคือการพัฒนาแผ่นเยื่ออิเลคโตรไลท์จากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVDF กับ พอลิเมอร์ชนิดอื่นที่สามารถนำโปรตอนได้ เช่น ซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน (sulfonated PEEK) และซัลโฟเนตพอลิสไตรีน (sulfonated PS)

จากการทำปฏิกิริยาดัดแปรพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ผ่านกลไกแบบ dehydrofluorination โดยใช้ tetrabutyl ammoniumbromide และสารละลาย NaOH ในการทำปฏิกิริยา พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนเป็นสีดำและจากสเปคตรัมของพอลิเมอร์ดัดแปรที่ได้พบว่ามีพีคของพันธะ C=C ปรากฏขึ้นใหม่ซึ่งแสดงถึงการมีหมู่โครโมฟอร์ในแบบพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวเกิดขึ้นในโครงสร้าง แสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้น่าจะเป็น dehydrofluorinated PVDF อย่างไรก็ตามจากการนำผลิตภัณฑ์ดังกล่าวไปใช้งานพบว่าพอลิเมอร์ดัดแปรไม่สามารถละลายในตัวทำละลาย เช่น DMF หรือ DMSO และไม่สามารถเตรียมเป็นแผ่นเยื่อฟิลม์บางสำหรับใช้งานและทดสอบได้ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการดัดแปร PVDF โดยปฏิกิริยา dehydrofluorination ไม่ใช่วิธีที่เหมาะสมที่จะใช้ในการเตรียมหมู่ฟังก์ชันแบบพันธะคู่เพื่อนำไปทำปฏิกิริยากราฟกับสไตรีนโมโนเมอร์เพื่อให้เกิด PS-g-PVDF ตามที่ตั้งใจไว้

ในส่วนของการดัดแปร PVDF โดยวิธีการเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมนั้น ผู้วิจัยฯ ได้เริ่มจากการเตรียมซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน (sPEEK) โดยใช้กรดซัลฟูริคทำปฏิกิริยากับ PEEK ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 48 ชั่วโมง ซึ่ง (sPEEK) ที่ได้มี degree of substitution (DS) เท่ากับ 0.78 จากนั้นเมื่อนำ sPEEK ไปผสมกับ PVDF ที่อัตราส่วนผสมต่างๆ โดยใช้ DMF เป็นตัวทำละลายและทำการขึ้นรูปก่อนจะนำแผ่นเยื่อของพอลิเมอร์ผสมชนิดต่างๆ ไปทำการทดสอบสมบัติด้านต่างๆ พบว่าแผ่นเยื่อจากพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ sPEEK ต่ำกว่าร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก จะมีค่าการบวมตัวในน้ำ (water uptake) ที่ต่ำมากทำให้ไม่สามารถนำไปใช้งานได้ สำหรับพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ sPEEK 50%, 70% และ 90 % พบว่ามีค่าการบวมตัวในน้ำสูงถึง 20-60 % และมีค่าการนำโปรตอนอยู่ในเกณฑ์ที่ใกล้เคียงกับของ sPEEK และ Nafion นอกจากนั้นยังพบว่าค่าการซึมผ่านของเมธานอล (methanol permeability) ในแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมีค่าต่ำกว่าการซึมผ่านในแผ่นเยื่อ sPEEK และ Nafion เป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่พอลิเมอร์ผสมที่สัดส่วนของ PVDF ในปริมาณมาก แสดงให้เห็นว่าแผ่นเยื่อจากพอลิเมอร์ผสม sPEEK/PVDF มีศักยภาพในการที่จะนำไปใช้งานใน direct methanol fuel cell ได้ดี

อย่างไรก็ตามอุปสรรคของการใช้งานแผ่นเยื่อจากพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวในเชิงพาณิชย์คือราคาของวัตถุดิบ PEEK ที่ค่อนข้างแพง ประกอบกับขั้นตอนการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของ PEEK นั้นค่อนข้างยุ่งยากโดยเฉพาะอย่างยิ่งในขั้นตอนการล้างทำความสะอาดเพื่อกำจัดกรดตกค้างเนื่องจาก SPEEK ที่ได้มีสภาพขั้วสูงและดูดซับน้ำได้มากจึง

ทำการกรองได้ยาก ดังนั้นผู้วิจัยฯ จึงสนใจที่จะทำการเตรียมแผ่นเยื่ออิเลคโตรไลท์จากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVDF กับพอลิเมอร์ชนิดอื่น ซึ่งในที่นี้คือซัลโฟเนตพอลิสไตรีน (sPS) เนื่องจากพอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีราคาถูกและสามารถดัดแปรให้มีหมู่ซัลโฟเนตได้โดยการทำปฏิกิริยากับสารโพรพิโอนิลซัลเฟต ซึ่งจากการศึกษาพบว่าสามารถดัดแปรพอลิสไตรีนให้มีหมู่ซัลโฟเนตเกิดขึ้นได้สำเร็จ โดยที่ค่าการบวมตัวในน้ำ (water uptake) ของแผ่นเยื่อที่ทำจากซัลโฟเนตพอลิสไตรีน [sPS] จะขึ้นอยู่กับปริมาณหมู่แทนที่ โดยในที่นี้พบว่า sPS ที่มีปริมาณหมู่แทนที่สูง [DS =18.3] เหมาะที่จะนำไปใช้ผสมกับ PVDF ต่อไป และจากการเตรียมและศึกษาพอลิเมอร์ผสม sPS/PVDF ในเบื้องต้นพบว่าพอลิเมอร์ผสมที่ได้ไม่เข้ากัน (incompatible) ในหลายๆ อัตราส่วนผสม และแม้ว่าเมื่อเติมสารช่วยผสม (compatibilizer) ประเภท PS-*b*-PMMA บล็อคโคพอลิเมอร์ลงไป จะช่วยทำให้แผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกันและเข้ากันได้มากขึ้น และค่าการนำโปรตอนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในขณะที่ค่าการซึมผ่านของเมธานอลในแผ่นเยื่อดังกล่าวลดลง อย่างไรก็ตามพบว่าสมบัติเชิงกลของแผ่นเยื่อที่ดีขึ้นเล็กน้อยแต่ยังอยู่ในเกณฑ์ที่ต่ำและต้องปรับปรุงให้ดีขึ้นต่อไป

งานวิจัยในขั้นต่อไปจึงได้ทำการศึกษาแผ่นเยื่อที่เตรียมจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVDF กับซัลโฟเนต SEBS บล็อคโคพอลิเมอร์เนื่องจาก SEBS มีลักษณะเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่มีค่าการยืดตัวสูง ดังนั้นแผ่นเยื่อที่ได้จากพอลิเมอร์ผสมจึงน่าจะไม่เปราะ โดยในการดำเนินการวิจัยได้ทำการดัดแปร SEBS ผ่านปฏิกิริยาซัลโฟเนชันโดยใช้สารโพรพิโอนิลซัลเฟต จากนั้นจึงนำไปผสมกับ PVDF ที่อัตราส่วนต่างๆ และทำการขึ้นรูปแผ่นเยื่อและทดสอบสมบัติด้านต่างๆ เช่นสมบัติเชิงกล ค่าการดูดน้ำ ค่าการนำโปรตอน จากการศึกษาพบว่าแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะไม่เข้ากัน และมีค่าการดูดน้ำที่ต่ำ อย่างไรก็ตามสมบัติที่เป็นข้อด้อยดังกล่าวสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้โดยการเติมสารช่วยผสมประเภท PS-*b*-PMMA บล็อกโคพอลิเมอร์ และ/หรือ โดยการดัดแปร PVDF ผ่านปฏิกิริยา dehydrofluorination โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อชักนำให้ PVDF เกิดหมู่ฟังก์ชันขึ้นบนโมเลกุลและมีสภาพขั้วสูงขึ้น ก่อนนำไปผสมกับซัลโฟเนต SEBS และขึ้นรูปเป็นแผ่นเยื่อต่อไป

คำหลัก เซลล์เชื้อเพลิง อิเลคโตรไลท์ แผ่นเยื่อ พอลิเมอร์ผสม ซัลโฟเนชัน

Abstract

Project Code RMU4880043

Project Title Modofication of poly(vinylidene fluoride) for use as an electrolyte in direct methanol fuel cell

Investigator Assoc.Prof. Dr. Jatuphorn Wootthikanokkhan, King Mongkut's University of Technology Thonburi.

E-mail Address Jatuphorn.woo@kmutt.ac.th

Project Period 3 years (July 2005 – July 2008)

This research work has concerned a development of electrolyte polymeric membrane for direct methanol fuel cell (DMFC) by modifying poly(vinylidene fluoride) [PVDF] via chemical reaction and or by blending PVDF with some sulfonated polymers. Chemical modification of the PVDF was carried out via a dehydrofluorination using some base catalysts such as tetrabutyl ammoniumbromide and/or sodium hydroxide. From the result, it was found that the PVDF was dehydrofluorinated as seen from the change in color of the material and the changes in FTIR spectrum of the polymer. However, the modified polymer was obtained at the expense of its solubility which precluded the material from further chemical modification reaction such as grafting.

In terms of blending, three different types of sulfonated polymers, namely, sulfonated polyether ether ketome (sPEEK), sulfonated polystyrene (sPS), and sulfonated styrene-b-ethylene-bytylene-b-styrene (sSEBS) were prepared and used for blending with the PVDF. Sulfonation of the PEEK was carried out by using sulfuric acid as a sulfonating agent, whereas the PS and SEBS was sulfonated by using propionyl sulfate. From the results, it was found that proton conductivity of the sulfonated PEEK was comparable to that of the Nafion115 membrane. In addition, by blending with PVDF, methanol permeability of the sulfonated PEEK remarkably decreased. However, since the price of PEEK resin is considerable and percentage yield of sulfonated PEEK is low, polystryrene was considered for used as a replacement of the PEEK. In this system, it was found that the membrane is very brittle and methanol crossover through the membrane is very high. These problems are attributed to a poor compatibility between PVDF and sulfonated PS. Especially, for those contained more than 50 wt% of the sulfonated PS. This problem, however, could be improved by adding PS-*b*-PMMA as a compatibilizer. To further enhance ductility of the blend membrane, sulfonated SEBS was prepared and used as a replacement of the sulfonated polystyrene. Mechanical properties of the blend membrane remarkably improved. Again, this blend membrane is incompatible and that could be improved by using the above block copolymer.

Finally, we found that by modifying the PVDF powder via a dehydrofluorination prior to blending with sulfonated SEBS and casting, percentage water uptake of the blend membrane and compatibility between the two polymers in the blend significantly improved. This was related to the presence of some polar functional groups in the modified PVDF molecules.

Keywords: Fuel cell, Electrolyte, Membrane, Polymer blend, Sulfonation

สารบัญ

		เลขหน้า
บทที่ 1	**บทนำ**	14
	ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	14
	ที่มาของปัญหา	15
	ปัญหาในการทำวิจัย	15
	แนวทางในการดำเนินงานวิจัย	16
	ขอบเขตของการวิจัย	16
	วัตถุประสงค์ของโครงการ	16
	ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	17
	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดัดแปร PVDF	17
	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดัดแปรพอลิไวนิลแอลกอฮอล์	18
	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดัดแปร Nafion และ per-fluorinated polymers อื่นๆ	19
	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดัดแปร PEEK และ PSU	20
		22
บทที่ 2	**วิธีการทดลอง**	22
	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	22
	การดัดแปรโครงสร้างเคมีของ PVDF โดยปฏิกิริยา dehydrofluorination	22
	การทำปฏิกิริยาการ dehydrofluorination	22
	การทำปฏิกิริยาใส่หมู่ฟังก์ชันให้กับ de-hydrofluorinated PVDF และอนุพันธ์	22
	การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน	23
	การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน สำหรับพอลิอีเธอร์อีเธอร์คีโตน	23
	การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน สำหรับพอลิสไตรีน	23
	การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันสำหรับ พอลิสไตรีน-เอธิลีนบิวธิลีน-สไตรีน ไตรบล็อค โคพอลิเมอร์ (SEBS)	24
	การตรวจสอบโครงสร้างเคมี	24
	การขึ้นรูปและทดสอบสมบัติของแผ่นเยื่อที่ทำจากพอลิเมอร์ผสม	25
	การขึ้นรูปแผ่นเยื่อ	25
	การหาค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออน	25
	การทดสอบสมบัติด้านการนำโปรตอน	25
	การทดสอบสมบัติด้านการการทนต่อการเกิด methanol crossover	25
	การทดสอบสมบัติเชิงกล	26
	การทดสอบสมบัติด้านการทนความร้อน	26

บทที่ 3 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล 27

การดัดแปร PVDF โดยปฏิกิริยา dehydrofluorination 27

สมบัติของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน กับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (sPEEK/PVDF) 29

การวิเคราะห์โครงสร้างพอลิอีเธอร์อีเธอร์คีโตน ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน 29

สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนกับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ 31

ค่าการดูดน้ำ ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออน และค่าการนำโปรตอน 31

สมบัติของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่าง พอลิสไตรีนซัลโฟเนตกับ PVDF 35

สมบัติทางความร้อน 37

ค่าการดูดน้ำ 39

การนำโปรตอน 40

การซึมผ่านของเมธานอล 41

ผลกระทบของบล็อคโคพอลิเมอร์ 42

สมบัติของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่าง sulfonated SEBS กับ PVDF 45

การดัดแปร SEBS ด้วยปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน 45

สมบัติด้านการดูดซับน้ำ 47

สมบัติด้านการนำโปรตอน 48

สมบัติเชิงกล 49

ผลกระทบของการเติมบล็อคโคพอลิเมอร์ 50

การศึกษาและพัฒนาแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมในผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF และหรืออนุพันธ์ของ PVDF 54

สมบัติของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม PVDF ดัดแปรกับซัลโฟเนต SEBS 59

การเปรียบเทียบสมบัติของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ชนิดต่างๆ 62

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง 66

เอกสารอ้างอิง (References) 67

ภาคผนวก (ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติจำนวน 2 เรื่อง) 69

J. Wootthikanokkhan and N. Seeponkai, Methanol Permeability and Properties of DMFC Membranes Based on Sulfonated PEEK/PVDF Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 issue 6 (2006) 5941-5947. 69

J. Wootthikanokkhan, P. Piboonsatsanasakul, S. Thanawan, Preparation and Characterizations of DMFC Membrane from Sulfonated Polystyrene/PVDF Blend Compatibilized with PS-b-PMMA Block Copolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, 107 issue 2 (2008)1325-1336. 69

สารบัญรูป

รูปที่	ชื่อรูป	เลขหน้า
1	กลไกการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงประเภท direct methanol fuel cell	14
2	สเปคตรัม FTIR ของ PVDF ก่อนการทำปฏิกิริยาดัดแปร	27
3	สเปคตรัม FTIR ของ PVDF หลังการทำปฏิกิริยาดัดแปร	28
4	สเปคตรัม ^{13}C-NMR ของพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนที่ผ่านปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน	29
5	สเปคตรัม ^{1}H-NMR ของพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนที่ผ่านปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน	30
6	TGA เทอร์โมแกรมของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม sPEEK/PVDF (ร้อยละ 30/70 โดยน้ำหนัก)	31
7	ค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม sPEEK/PVDF ชนิดต่างๆ	32
8	การเปลี่ยนแปลงค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนของของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมตามปริมาณซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน	33
9	สเปคตรัม FTIR ของพอลิสไตรีน	35
10	สเปคตรัม FTIR ของพอลิสไตรีนหลังทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน	36
11	สเปคตรัม ^{13}C-NMR ของพอลิสไตรีนหลังทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน	36
12	TGA เทอร์โมแกรมของซัลโฟเนตพอลิสไตรีน	37
13	TGA เทอร์โทแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิสไตรีนกับ PVDF (สัดส่วนผสมร้อยละ 60/40 โดยน้ำหนัก)	38
14	TGA เทอร์โทแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิสไตรีนกับ PVDF (สัดส่วนผสมร้อยละ 40/60 โดยน้ำหนัก)	39
15	ค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม ระหว่างซัลโฟเนตพอลิสไตรีนกับ PVDF ที่สัดส่วนผสมต่างๆ (โดยมีซัลโฟเนตพอลิสไตรีน (SPS) 2 ชนิดที่ใช้ศึกษา คือปริมาณหมู่แทนที่ 12.3 และ 18.3)	48
16	ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อชนิดต่างๆ	41
17	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราดของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิสไตรีนกับ PVDF (สัดส่วนผสมร้อยละ 40/60 โดยน้ำหนัก)	42
18	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราดของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิสไตรีนกับ PVDF (ที่สัดส่วนผสมร้อยละ 40/60 โดยน้ำหนัก) ที่เติมสารช่วยผสม PS-*b*-PMMA ลงไปในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก	43
19	สเปคตรา FTIR ของ SEBS ก่อนและหลังผ่านการดัดแปรด้วยปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน	46
20	การเปลี่ยนแปลงปริมาณหมู่แทนที่ซัลโฟเนตของแผ่นเยื่อตามปริมาณสารโพรพิโอนิลซัลเฟต	46
21	ค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ซัลโฟเนต SEBS ในปริมาณต่างๆ	47
22	ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ซัลโฟเนต SEBS ในปริมาณต่างๆ	48
23	ภาพถ่ายแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนผสม PVDF/ซัลโฟเนต SEBS ต่างๆ	48
24	ค่าการทนแรงดึงของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่เติมซัลโฟเนต SEBS ปริมาณต่างๆ	49
25	ค่าการยืดตัวของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่เติมซัลโฟเนต SEBS ในปริมาณต่างๆ	49

26	ค่าการทนแรงดึงของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม 2 ชุด (มีปริมาณซัลโฟเนต SEBS ร้อยละ 50 และร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก) ทั้งในแบบที่เติมและไม่เติม PS-*b*-PMMA บล็อคโคพอลิเมอร์	50
27	ค่าการยืดตัวของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม 2 ชุด (มีปริมาณซัลโฟเนต SEBS ร้อยละ 50 และร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก) ทั้งในแบบที่เติมและไม่เติม PS-*b*-PMMA บล็อกโคพอลิเมอร์	50
28	ค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม 2 ชุด (มีปริมาณซัลโฟเนต SEBS ร้อยละ 50 และร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก) ทั้งในแบบที่เติมและไม่เติม PS-*b*-PMMA บล็อกโคพอลิเมอร์	51
29	ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม 2 ชุด (มีปริมาณซัลโฟเนต SEBS ร้อยละ 50 และร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก) ทั้งในแบบที่เติมและไม่เติม PS-*b*-PMMA บล็อกโคพอลิเมอร์	51
30	ของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม 2 ชุด (มีปริมาณซัลโฟเนต SEBS ร้อยละ 50 และ 70 โดยน้ำหนัก) ทั้งในแบบที่เติมและไม่เติม PS-*b*-PMMA บล็อกโคพอลิเมอร์	52
31	ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเลคตรอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมซัลโฟเนต SEBS/PVDF (สัดส่วนผสมร้อยละ 50/50 โดยน้ำหนัก)	53
32	ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเลคตรอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมซัลโฟเนต SEBS/PVDF (สัดส่วนผสมร้อยละ 50/50 โดยน้ำหนัก) ที่เติม PS-*b*-PMMA บล็อกโคพอลิเมอร์ ลงไปในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก	53
33	สเปคตรา FTIR ของ PVDF ที่ผ่านการทำปฏิกิริยา dehydrofluorination ที่อุณหภูมิต่างๆ	55
34	กลไกปฏิกิริยา dehydrofluorination ของ PVDF	55
35	แสดงค่าสัดส่วนความสูงของพีคที่ 3440 cm^{-1} ต่อ 1403 cm^{-1} ในสเปคตรัม FTIR ของแผ่นเยื่อ PVDF ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ	56
36	การเปลี่ยนแปลงค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อ PVDF ที่ผ่านการทำปฏิกิริยา dehydrofluorination โดยใช้สารละลายโซเดียมไอดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่างๆ	57
37	สเปคตรา FTIR ของ PVDF ที่ผ่านการทำปฏิกิริยา dehydrofluorination โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ	58
38	ค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ดัดแปรที่อัตราส่วนผสมต่างๆ	59
39	ภาพถ่ายแสดงลักษณะของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ดัดแปรที่อัตราส่วนผสมต่างๆ	60
40	ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ดัดแปรที่อัตราส่วนผสมต่างๆ	60
41	ค่าการซึมผ่านของเมธานอลในแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ดัดแปรที่อัตราส่วนผสมต่างๆ	61
42	ค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ชนิดต่างๆ	62

43	ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ชนิดต่าง ๆ	63
44	เปรียบเทียบค่าการทนแรงดึงของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF และหรืออนุพันธ์ของ PVDF (อัตราส่วนผสมร้อยละ 20/80 โดยน้ำหนัก)	64
45	เปรียบเทียบค่าการยืดตัวของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF และหรืออนุพันธ์ของ PVDF (อัตราส่วนผสมร้อยละ 20/80 โดยน้ำหนัก)	64
46	ภาพถ่ายแสดงลักษณะของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ชนิดต่าง ๆ	65

สารบัญตาราง

ตารางที่	คำบรรยายตาราง	เลขหน้า
1	ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม sPEEK/PVDF ชนิดต่างๆ	33
2	ค่าการซึมผ่านของเมธานอลในแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม sPEEK/PVDF ชนิดต่างๆ	34
3	สมบัติของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิสไตรีน (sPS) กับ PVDF (สัดส่วนผสม 40/60 โดยน้ำหนัก)	44
4	ค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อ PVDF ที่ผ่านการทำปฏิกิริยา dehydrofluorination ที่อุณหภูมิต่างๆ	56

สัญลักษณ์และคำย่อ

DMFC	direct methanol fuel cell
PVDF	poly(vinylidene fluoride)
P(VDF-HFP)	poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)
ATRP	atom Transfer Radical Polymerization
PWA	phosphotungstic acid
^{1}H-NMR	proton nuclear magnetic resonance
IEC	ionic exchange capacity

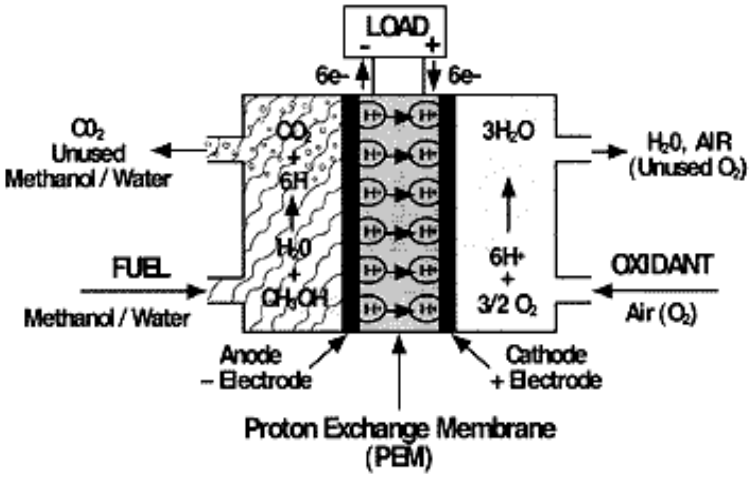
บทที่ 1 บทนำ

ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ที่มาของปัญหา

เซลล์เชื้อเพลิงประเภทที่ใช้เมธานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง (direct methanol fuel cell, DMFC) จัดเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกที่สำคัญอีกประเภทหนึ่งที่ได้รับความสนใจและมีการวิจัยพัฒนากันอย่างกว้างขวางและรวดเร็ว โดยคาดการณ์กันว่าในอนาคตอันใกล้ รถยนต์และอุปกรณ์อิเล็กโทรนิคแบบพกพาเช่น คอมพิวเตอร์โน็ตบุคและโทรศัพท์มือถือ จะใช้เชื้อเพลิงจากแอลกอฮอล์เป็นแหล่งให้พลังงาน [1] โดยข้อดีที่สำคัญของ DMFC คือความสะดวกในแง่ของใช้งานเนื่องจากไม่ต้องมี reforming unit และการที่สามารถใช้ Infrastructure ที่มีอยู่แล้วในการพัฒนาสถานีบริการ รวมทั้งความปลอดภัยในการใช้ (เมื่อเทียบกับการใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจน) รวมทั้งความสะอาดปราศจากมลพิษเมื่อเทียบกับการเผาไหม้เชื้อเพลิงปิโตรเลียม

ในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวนั้น จะมีชิ้นส่วนอุปกรณ์ที่เป็นองค์ประกอบที่สำคัญของเซลล์ดังกล่าวอยู่ส่วนหนึ่งคือแผ่นเยื่อพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลท์ซึ่งจะทำหน้าที่นำโปรตอนจากขั้วอาโนดไปยังขั้วคาโทด และทำหน้าที่เป็นแผ่นเยื่อกั้นระหว่างขั้วทั้งสองไม่ให้มีการไหลผ่านของสารเคมีเช่นเมธานอล จากด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่ง (รูปที่ 1)



รูปที่ 1 กลไกการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงประเภท direct methanol fuel cell [2]

ในอดีตที่ผ่านมาแผ่นเยื่อพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลท์ที่นิยมใช้สำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Hydrogen fuel cell) จะทำมาจาก perfluorinated polymer ที่มีหมู่ฟังก์ชันประเภทกรดซัลโฟนิคเพิ่มเข้าไปเพื่อช่วยในการนำไฟฟ้าเช่น Nafion® อย่างไรก็ตามแผ่นเยื่อดังกล่าวมีข้อเสียในแง่ของราคาแพง อีกทั้งไม่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทที่ใช้เมธานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงได้ เนื่องจากแผ่นเยื่อที่ทำจากพอลิเมอร์ดังกล่าวไม่สามารถทนต่อการซึมผ่านของเมธานอลได้

ดังนั้นในปัจจุบันจึงได้มีการพยายามเสาะแสวงหาวัสดุที่เหมาะสม ที่จะนำมาใช้เป็นแผ่นเยื่อพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลท์สำหรับ DMFC โดยมีเงื่อนไขหรือข้อกำหนดของสมบัติของแผ่นเยื่อที่ควรจะเป็นดังนี้ [3]

1. สามารถป้องกันหรือลดการเกิด methanol cross-over หรือการซึมของเมธานอลผ่านแผ่นเยื่อได้เป็นอย่างดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่สภาวะในการใช้งาน

2. ต้องชอบน้ำ เพื่อที่จะพองตัวและสามารถนำไอออนหรือโปรตอนได้ดีในระดับที่ใกล้เคียงกับแผ่นเยื่อดั้งเดิมที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง เช่น Nafion ®
3. ทนต่อความร้อน และอุณหภูมิสูงประมาณ 80-100 องศาเซลเซียส ขึ้นไป ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งให้เกิดปฏิกิริยา oxidation ของเมธานอล ได้ดี
4. ทนต่อน้ำและสารเคมีที่เกี่ยวข้องในระบบ ทั้งในแง่ของการละลาย การเปลี่ยนรูป และการเสื่อมสภาพภายใต้สภาวะในการใช้งาน
5. มีสมบัติเชิงกลที่ดี สามารถนำไปทดสอบสมบัติหรือขึ้นรูปเป็น MEA ได้โดยไม่เกิดการแตกหัก
6. สามารถนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นเยื่อได้โดยสะดวกหรือสามารถเตรียมเป็นสารละลายสำหรับการ casting ได้
7. มีราคาไม่แพง มีแนวโน้มที่จะนำไปประยุกต์ใช้ได้ในเชิงพาณิชย์ (เทียบกับ Nafion ซึ่งมีราคา1200 U$/$m^2$)

ปัญหาในการทำวิจัย

พอลิเมอร์ที่สนใจที่จะนำมาศึกษาดัดแปรโครงสร้างเคมี สำหรับพัฒนาเป็นแผ่นเยื่อในงานวิจัยครั้งนี้มี 2 ชนิด ได้แก่พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (Poly(vinylidene fluoride, PVDF) และโคพอลิเมอร์ของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์กับพอลิเฮกซะฟลูออโรโพรพิลีน [Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-HEP] เนื่องจาก PVDF จะมีจุดเด่นในแง่ของความสามารถในการทนต่อการซึมผ่านของเมธานอลได้ดี มีสมบัติเชิงกลและสมบัติด้านการทนความร้อนที่ดี ทนต่อสารเคมี และทนต่อการละลายน้ำ ในขณะที่ (P(VDF-HEP) โคพอลิเมอร์จะมีราคาที่ถูกกว่า PVDF

อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดที่กล่าวถึงในที่นี้ ยังคงมีข้อจำกัดในด้านของสมบัติด้านการนำโปรตอน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีเป้าหมายหลักในการที่จะศึกษาหากลไกและเทคนิคที่เหมาะสมในการดัดแปร PVDF และ P(VDF-HEP) เพื่อให้สามารถนำโปรตอนได้และสามารถในไปประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง (โดยเฉพาะอย่างยิ่งเซลล์เชื้อเพลิงประเภท DMFC) ได้

โดยทั่วไปแล้ว ในการชักนำให้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างวงแหวนเบนซีนอยู่ในโมเลกุลมีความสามารถในการนำโปรตอนสามารถทำได้โดยการทำปฏิกิริยากับ H_2SO_4/SO_3 ซึ่งสารดังกล่าวจะทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันที่บริเวณวงแหวนเบนซีน ดังเช่นในกรณีของพอลิสไตรีน

อย่างไรก็ตาม ในกรณีของพอลิเมอร์ตระกูล PVDF นั้นจะไม่สามารถทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันโดยผ่านกลไกดังกล่าวได้โดยตรง เนื่องจากโมเลกุลของ PVDF ไม่มีหมู่วงแหวนเบนซีนอยู่ในโครงสร้าง ดังนั้นในการชักนำให้ PVDF มีความสามารถในการนำโปรตอนจึงต้องใช้เทคนิคอื่นเข้ามาช่วยในการประยุกต์

แนวทางในการดำเนินงานวิจัย

หัวใจของงานวิจัยนี้คือการดัดแปร PVDF และ P(VDF-HEP) ให้มีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิคแอซิดที่สามาถนำโปรตอนได้ จากนั้นจึงจะนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดัดแปรไปทำการทดสอบสมบัติด้านต่างๆ เช่น การนำโปรตอน การทนต่อเมธานอล การทนต่อความร้อน และสมบัติเชิงกลเป็นต้น ซึ่งในการดัดแปรพอลิเมอร์ดังกล่าว ผู้วิจัยฯ จะใช้แนวทางหลักคือ การดัดแปรโดยการเตรียมให้อยู่ในรูปของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVDF กับพอลิสไตรีน ซึ่งจากพอลิเมอร์ผสมที่ได้จะนำไปทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันต่อเพื่อชักนำให้เกิดหมู่ซัลโฟนิคแอซิดในที่สุด

นอกจากนั้น ผู้วิจัยฯ ยังสนใจที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง PVDF กับพอลิสไตรีนโดยผ่านกระบวนการดัดแปรทางเคมี เนื่องจากในปัจจุบันการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ดังกล่าวจะทำได้โดยผ่านกระบวนการฉายรังสีแกมมาโดยใช้ Cobalt-60 เป็นแหล่งกำเนิด ซึ่งวิธีการนี้จะใช้เครื่องมือที่มีราคาแพงและหายาก

การดัดแปรโดยการทำพอลิเมอร์ผสม

นอกจากนั้น ในส่วนของ PVDF และ P(VDF-HEP) ที่จะนำไปเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมนั้น อาจจะทำการศึกษาการดัดแปรโครงสร้างเคมีเพื่อให้ PVDF มีสภาพขั้วสูงขึ้น (ซึ่งจะทำให้ค่า water uptake และค่าการนำโปรตอนสูงขึ้น) สำหรับการดัดแปรโครงสร้างเคมีของ PVDF และ P(VDF-HEP) ในงานวิจัยนี้นั้น จะดำเนินการโดยผ่านปฏิกิริยา dehydrofluorination เพื่อทำให้เกิดโครงสร้างแบบพันธะคู่หรือพอลิอีนขึ้นในโมเลกุล PVDF จากนั้นจะนำ dehydrofluorinated PVDF (หรือ de-hydrofluorinated P(VDF-HEP)) ที่ได้มาทำปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันบางประเภทเข้าไป เช่นการทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริค ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันจากแบบพันธะคู่กลายไปเป็นหมู่ C=O และหมู่ OH ซึ่งจะช่วยปรับปรุงสภาพขั้วและเพิ่มค่า water uptake และค่าการนำโปรตอนให้สูงขึ้น จากนั้น dehydrofluorinated PVDF และ dehydrofluorinated P(VDF-HEP) ที่ได้จะนำไปผสมกับพอลิสไตรีนดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น

การศึกษาความเป็นไปได้ในการดัดแปร PVDF โดยวิธีการเตรียมเป็นกราฟโคพอลิเมอร์

จาก dehydrofluorinated PVDF และ dehydrofluorinated P(VDF-HEP) ที่ได้อาจจะนำไปทำการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีต่อโดยให้ทำปฏิกิริยากับโบรมีน เพื่อให้เกิดพันธะ C-Br ขึ้นในโมเลกุลพอลิเมอร์ดัดแปร จากนั้นจะศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์กราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง brominated PVDF ดังกล่าวกับพอลิสไตรีน โดยผ่านกลไกการดำเนินปฏิกิริยาแบบ Atom transfer radical polymerization (ATRP) โดยใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยา CuBr

ขอบเขตของการวิจัย

- ศึกษาพอลิเมอร์ที่จะทำการดัดแปร 2 ชนิดคือ PVDF และ P(VDF-HEP)
- ศึกษาเทคนิคการดัดแปรพอลิเมอร์เพื่อให้สามารถนำโปรตอนได้ โดยใช้กระบวนการการทำพอลิเมอร์ผสมและกระบวนการดัดแปรโครงสร้างเคมีพอลิเมอร์
- ทดสอบสมบัติของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ดัดแปรในด้านที่เกี่ยวข้องกับเซลล์เชื้อเพลิงประเภท direct alcohol fuel cell เช่น สมบัติด้านการนำโปรตอน สมบัติด้านการทนต่อเมธานอล สมบัติเชิงกล และสมบัติด้านการทนความร้อน

วัตถุประสงค์ของโครงการ

- เพื่อศึกษาหาเทคนิคที่เหมาะสมในการดัดแปร PVDF และ P(VDF-HEP) ให้สามารถนำโปรตอนได้
- เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการดัดแปรโครงสร้างเคมีของ PVDF และ P(VDF-HEP) ในแง่ของเงื่อนไขและสภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินปฏิกิริยาและความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรในการทำปฏิกิริยากับปริมาณหมู่แทนที่
- เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ผ่านการดัดแปรกับ สมบัติด้านที่เกี่ยวข้องกับการใช้งานใน DMFC เช่นการนำโปรตอน การทนต่อการซึมผ่านของเมธานอล สมบัติเชิงกล และสมบัติด้านการทนต่อความร้อน
- เพื่อหาโครงสร้างของพอลิเมอร์และวิธีการที่เหมาะสมสำหรับใช้ในการพัฒนาแผ่นเยื่อพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลท์สำหรับใช้ใน DMFC

ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดัดแปร PVDF

Dias และคณะ [4] ได้การศึกษาปฏิกิริยา dehydrofluorination ของ PVDF โดยใช้ระบบของตัวเร่งเบสและตัวทำละลายชนิดต่างๆ พบว่า การใช้ระบบ KOH ใน ไอโซโพรพานอล หรือการใช้ lithium 2,2,6,6 tetramethylpiperidide ในไดเอธิลอีเธอร์จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นเจล ตกตะกอนแยกออกมาจากสารละลายระหว่างที่กำลังเติมเบสลงไปเพื่อทำปฏิกิริยา ส่วนการใช้สาร tetramethylammonium hydroxide ในเมธานอล จะมีตะกอนเจลเกิดขึ้นเล็กน้อย (10-20 %) ทั้งนี้เชื่อว่าเจลที่เกิดขึ้นจะเป็นผลมาจากการที่หมู่ไฮดรอกไซด์ของเบสที่เติมลงไปเข้าไปแทนที่ในพันธะคู่ของพอลิเมอร์ จากนั้นจึงเกิดพันธะข้ามแบบอีเธอร์ระหว่างโมเลกุล

ในขณะที่ระบบที่ใช้ potassium butoxide ร่วมกับตัวทำละลาย DMF จะเป็นระบบที่ดีที่สุดเนื่องจากไม่พบว่ามีตะกอนหรือเจลเกิดขึ้น นอกจากนั้นจากการตรวจสอบโครงสร้างเคมีของผลิตภัณฑ์ในระบบดังกล่าวด้วยเทคนิค FTIR พบว่ามีพีคที่ตำแหน่ง 1500-1700 และ 2050-2200 cm^{-1} เกิดขึ้น ซึ่งแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันแบบพันธะคู่ (double bond) และพันธะสาม (triple bond) ซึ่งเป็นการชี้ให้เห็นว่ามีปฏิกิริยาแข่งขันเกิดขึ้น และยังพบว่าฟิลม์ของพอลิเมอร์ดังกล่าวจะไม่สามารถละลายใน DMF ได้อีกหลังจากผ่านการขึ้นรูปโดยกระบวนการ casting

Bottino และคณะ [5] ทำการดัดแปรโครงสร้างที่ผิวของ PVDF เพื่อให้ชอบน้ำมากขึ้นและทนต่อการเกิด fouling ดีขึ้น โดยการใส่หมู่ฟังก์ชันเข้าไป โดยในขั้นแรกจะนำ PVDF มาผ่านกระบวนการ dehydrofluorination โดยแช่ผงพอลิเมอร์ในสารลาย KOH เข้มข้น 5% ในตัวทำละลายเมธานอล ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสพร้อมทั้งทำการกวนตลอดเวลา หลังจากนั้นจึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยาต่อกับกรดซัลฟูริก ซึ่งจะเป็นการทำลายโครงสร้างแบบพอลิอีนของ dehydrofluorinated PVDF (ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1560 cm^{-1}) และทำให้ได้หมู่ฟังก์ชันแบบ C=O และ C=C (conjugated) ที่สามารถสังเกตได้จากสเปคตรัม FTIR ที่ตำแหน่ง 1660 และ 1620 cm^{-1} ตามลำดับ นอกจากนั้น ยังเป็นที่น่าสังเกตว่าการทำปฏิกิริยา dehydrofluorination โดยใช้สารละลาย KOH ในเมธานอลในที่นี้จะไม่มีปัญหาเรื่องการเกิดเจล ทั้งนี้เนื่องจากความจริงที่ว่าเป็นการทำปฏิกิริยาของผง PVDF ที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารละลายและปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเกิดที่ผิว

Song และคณะ [6] ทำการพัฒนาแผ่นเยื่อพอลิเมอร์อิเลคโตรไลต์ โดยการผสม PVDF ที่ผ่านการดัดแปรเข้ากับ Nafion โดยในการดัดแปร PVDF นั้นจะทำโดยผ่านปฏิกิริยา dehydrofluorination โดยใช้ potassium butoxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ DMF เป็นตัวทำละลาย จากนั้นนำพอลิเมอร์ดัดแปรที่ได้จากการตกตะกอนมาละลายใน dimethylacetamide (DMA) แล้วนำไปผสมกับสารละลาย Nafion ใน DMA โดยใช้ ultrasonic bath จากนั้นจึงนำพอลิเมอร์ผสมที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกเพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันแทนที่พันธะคู่ เพื่อชักนำให้ PVDF มีสภาพขั้วหรือชอบน้ำมากขึ้น ซึ่งจะทำให้ค่า water uptake และค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อที่ทำจากพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวสูงขึ้น

Chen และคณะ [7] ทำการเตรียมแผ่นเยื่อพอลิเมอร์อิเลคโตรไลต์ โดยการผสม PVDF เข้ากับ sulfonated PS-PMMA โคพอลิเมอร์ โดยใช้กระบวนการผสมแบบสารละลาย (solution casting) โดยใช้ dimethyl formamide (DMF) เป็นตัวทำละลาย โดยเหตุผลที่ทำการสังเคราะห์ซัลโฟเนตพอลิสไตรีนเป็นโคพอลิเมอร์ร่วมกับ PMMA ก็เพื่อที่จะช่วยให้ซัลโฟเนตพอลิสไตรีนสามารถเข้ากันกับเฟสของ PVDF ได้มากขึ้น

Yang และคณะ [8] ทำการสังเคราะห์บล็อคโคพอลิเมอร์ระหว่าง poly[arylene ether sulfone-b-vinylidene fluoride] โดยเริ่มจากการเตรียม พอลิเมอร์แต่ละบล็อคก่อน โดยในส่วนของ PVDF บล็อคนั้นจะเตรียมให้อยู่ในรูปของ dibromo PVDF โดยผ่านการทำปฏิกิริยาระหว่าง VDF กับ di-tert-butylperoxide และ dibromotetrafluoroethane จากนั้นจะนำ brominated PVDF ที่ได้ไปทำปฏิกิริยาควบแน่นกับ poly(arylene ether sulfone) ที่มีหมู่ไฮดรอกซีอยู่ที่ปลายโมเลกุลโดยใช้ NaH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ในที่สุด

Zang และคณะ [9] สามารถสังเคราะห์ไตรบล็อคโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิสไตรีนกับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PS-PVDF-PS triblock copolymer) ได้สำเร็จโดยอาศัยกลไกการทำปฏิกิริยาแบบ Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) โดยในการดำเนินปฏิกิริยาจะเริ่มจากการสังเคราะห์ PVDF ที่มีหมู่โบรมีนที่ปลายโมเลกุลขึ้นมาก่อน โดยใช้ VDF, 1,2-dibromotetrafluoroethane, และ di-tert-butylperoxide จากนั้นจึงนำ brominated PVDF ที่ได้ไปทำปฏิกิริยาต่อกับสไตรีนโมโนเมอร์โดยใช้ระบบของตัวเริ่มปฏิกิริยาที่เป็น CuBr ร่วมกับ bipyridine จากการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดผ่านกลไกแบบ pseudo-living radical polymerization โดยพิจารณาจากแนวโน้มของค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นตามค่า conversion ของสไตรีนและค่า polydispersity index ของบล็อคโคพอลิเมอร์ที่ได้อยู่ระหว่าง 1.2-1.7 ซึ่งถือว่า ค่อนข้างต่ำ

ในทำนองเดียวกัน Destarac และคณะ [10] ทำการสังเคราะห์บล็อคโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิสไตรีนกับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ โดยผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ Atom transfer radical polymerization (ATRP) อย่างไรก็ตามในกรณีนี้ Destarac จะใช้ PVDF ที่มีอะตอมคลอรีนอยู่ที่ปลายโมเลกุลมาทำหน้าที่เป็น macro-initiator แทน ซึ่ง PVDF ดัดแปรดังกล่าวจะได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง VDF กับ คลอโรฟอร์ม และ butylcyclohexyl peroxydithiocarbonate เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งจากการศึกษาพบว่าการทำปฏิกิริยาโดยระบบดังกล่าวจะทำให้ได้บล็อคโคพอลิเมอร์ที่มีค่า polydispersity index ที่ต่ำกว่าและใช้เวลาในการดำเนินปฏิกิริยาสั้นกว่าเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ผ่าน dibrominated PVDF macroinitiator

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดัดแปรพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

Rhim และคณะ [11] ศึกษาปฏิกิริยาการดัดแปรพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ด้วย sulfosuccinic acid เพื่อให้เกิดการเชื่อมระหว่างโยงโมเลกุลของพอลิเมอร์ดังกล่าวและเพื่อชักนำให้โมเลกุลพอลิเมอร์มีความสามารถในการนำโปรตอนโดยใส่หมู่ซัลโฟนิคเข้าไปในสายโซ่จากการศึกษาพบว่าความสามารถในการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ดัดแปรที่ได้จะไม่ได้แปรผันตามปริมาณ sulfosuccinic acid ที่ใช้อย่างเป็นเส้นตรงทั้งนี้เนื่องจากสาร sulfosuccinic acid ที่ใช้เป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นทั้ง sulfonating agent และ cross-linking agent ควบคู่กันไป ดังนั้นการเพิ่มปริมาณ sulfosuccinic acid จึงเท่ากับเป็นการเพิ่มปริมาณ crosslink density ไปด้วยในตัว นอกจากนั้นยังพบว่าความสามารถในการนำโปรตอนจะลดลงตามอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา cross-linking ที่เพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งโครงสร้างแบบร่างแหที่เพิ่มขึ้นดังกล่าวอาจจะไปรบกวนความสามารถในการนำโปรตอนโดยการลดพื้นที่ว่างที่น้ำจะเข้าไปแทรกอยู่ในโครงสร้างของแผ่นเยื่อ ทำให้ความสามารถในการนำโปรตอนลดลง ส่วนในแง่ของความสามารถในการทนต่อการซึมผ่านของเมธานอลก็พบว่าสมบัติดังกล่าวไม่ได้แปรผันตามปริมาณ sulfosuccinic acid ที่ใช้อย่างเป็นเส้นตรงเช่นเดียวกัน โดย methanol permeability จะลดลงตามปริมาณ sulfosuccinic acid ที่เพิ่มขึ้นในช่วงแรก จากนั้นจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามกันอีกครั้งเมื่อปริมาณ SSA ที่ใช้มีค่าสูงกว่า 15-17 % ซึ่งผลที่ได้จะอธิบายในแง่ของการแข่งขันกันระหว่างผลกระทบของปริมาณหมู่ SSA กับผลกระทบของปริมาณการเกิด cross-linking ที่มีต่อความสามารถในการทนต่อเมธานอลในทิศทางตรงข้ามกัน

Kim และคณะ [12] ศึกษาการดัดแปรพอลิไวนิลแอลกอฮอล์โดยใช้ sulfosuccinic acid ร่วมกับ SiO_2 จากการศึกษาพบว่าความสามารถในการนำโปรตอนและการทนต่อเมธานอลของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ดัดแปรที่ได้จะไม่ได้แปรตามปริมาณ SSA ที่เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงเช่นเดียวกันนอกจากนั้นยังพบว่าการเติมอนุภาคซิลิคาลงไปจะมีผลทำให้แผ่นเยื่อมีความสามารถในการทนต่อการซึมผ่านของเมธานอลดีขึ้น โดยอธิบายว่าเป็นผลกระทบที่เกี่ยวเนื่องกับการที่อนุภาคซิลิคาไปเกิดแรงกระทำกับพอลิเมอร์และกับโมเลกุลของน้ำทำให้ปริมาตรอิสระและปริมาณ free water ในโครงสร้างของแผ่นเยื่อลดลง

Li และคณะ [13] ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) เป็นแผ่นเยื่อใน DMFC โดยได้ทำการเติม (embedding) กรด phosphotungstic acid (PWA) ลงบนแผ่นเยื่อ PVA เพื่อที่จะปรับปรุงให้มี

การนำโปรตอนได้ดี ซึ่งจากการศึกษาพบว่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อที่ได้จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการใช้ PWA ที่เพิ่มขึ้น แต่ขณะเดียวกันการทนต่อเมธานอลของแผ่นเยื่อดังกล่าวก็จะมีค่าลดลงตามปริมาณ PWA ที่เพิ่มขึ้นด้วย

Shao และคณะ [14] พยายามที่จะลด methanol crossover ของแผ่นเยื่อ Nafion โดยการดัดแปรด้วยการผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ [PVA] โดยทำการผสมสารละลาย PVA (Mw = 30,000-70,000) เข้มข้น 10 % ในน้ำ เข้ากับสารละลาย Nafion เข้มข้น 5 % ในน้ำ ที่สัดส่วนน้ำหนักต่างๆ จากนั้นทำการขึ้นรูปเป็นฟิลม์โดยการเคลือบบนผิวทั้งสองด้านของแผ่นเยื่อ Nafion โดยกระบวนการจุ่ม (immersion) นอกจากนั้นได้ทำการ cross-link พอลิเมอร์เพื่อที่จะเพิ่มความแข็งแรงให้กับแผ่นเยื่อคอมโพสิทที่ได้ โดยการจุ่มแผ่นเยื่อลงในสารละลายเข้มข้น 5 % โดยปริมาตรของ glutaraldehyde และสารละลายเข้มข้น 0.12 % โดยปริมาตร ของ HCl และ acetone ที่อุณหภูมิ 40 °C นาน 48 ชั่วโมง จากการศึกษาพบว่าแผ่นเยื่อที่ประกอบด้วย PVA/Nafion ในสัดส่วน 1 ต่อ 1 โดยน้ำหนักจะมีการเกิด methanol crossover ที่น้อยมาก ส่วนการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อดังกล่าวสามารถปรับปรุงได้โดยการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน โดยใช้กรด chlorosulfonic acid และกรด glacial acetic acid อย่างไรก็ตามจุดอ่อนของแผ่นเยื่อคอมโพสิทนี้คือมีการยึดเกาะระหว่างผิวของชั้น PVA กับอิเล็กโทรดที่ไม่แข็งแรง และส่งผลให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแย่ลง Shao ได้พยายามแก้ไขปัญหานี้โดยการประกบอีกด้านหนึ่งของแผ่นเยื่อคอมโพสิทดังกล่าวด้วย Nafion112

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดัดแปร Nafion และ per-fluorinated polymers อื่น ๆ

Dimitrova และคณะ [15] ปรับปรุงการนำโปรตอนและลดการเกิด methanol crossover ของแผ่นเยื่อ Nafion® โดยการใช้ silicon dioxide (Aerosil®, A380) และ molybdophosphoric acid เป็นสารตัวเติม โดยการผสมสารละลาย Nafion® (5% solution) กับสารตัวเติมโดยใช้ DMSO เป็นตัวทำละลายใน ultrasonic bath แล้วทำการ cast ฟิลม์ของสารละลายเนื้อเดียวที่ได้ลงบน Petri dish แล้วทำให้แห้ง จากนั้นนำแผ่นเยื่อที่ได้มาทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริก (1.5 mol/L) จากการศึกษาพบว่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อดังกล่าวดีขึ้นเมื่อเทียบกับแผ่นเยื่อที่ทำจาก Nafion®117 และเชื่อว่าน่าจะเกิดจากค่าการดูดน้ำ (water uptake) ที่สูงขึ้นของแผ่นเยื่อที่เติมสารเติมแต่ง นอกจากนั้นยังพบว่าอัตราการซึมผ่านของเมธานอลของแผ่นเยื่อดังกล่าวจะต่ำกว่าของแผ่นเยื่อที่มาจาก Nafion®

Hatanaka และคณะ [16] ทำการดัดแปรผิวของ poly(ethylene-tetrafluorene) copolymer [ETFE] โดยการกราฟด้วยพอลิสไตรีน โดยใช้เทคนิค γ-radiation grafting หลังจากนั้นจึงทำการดัดแปรโครงสร้างเคมีของแผ่นเยื่อที่ได้ด้วยการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันโดยใช้ chlorosulfonic acid เพื่อที่จะชักนำให้แผ่นเยื่อที่ได้มีค่าการนำโปรตอนที่ดี จากการศึกษาพบว่าแผ่นเยื่อที่ปริมาณหมู่แทนที่ซัลโฟเนตต่ำกว่าร้อยละ 23% จะไม่สามารถนำโปรตอนได้ดี ในขณะที่แผ่นเยื่อที่มีปริมาณหมู่ซัลโฟเนตสูงเกินไป (สูงกว่าร้อยละ 48) จะค่อนข้างเปราะและไม่ยึดเกาะกับอิเล็ดโทรด นอกจากนั้นยังพบว่าแผ่นเยื่อที่ได้จะมีค่า selectivity สำหรับ methanol ต่ำกว่าแผ่นเยื่อ Nafion115 และ Nafion117 ซึ่งเชื่อว่าเกิดจากการที่แผ่นเยื่อที่พัฒนาขึ้นมีความสามารถในการละลายในเมธานอลได้ลดลง นอกจากนั้นยังพบว่าค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นเยื่อดังกล่าวจะสูงกว่าของ Nafion แต่สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แผ่นเยื่อที่ผ่านการกราฟจะแย่กว่าของ Nafion.

Yamaguchi และคณะ [17] พัฒนาแผ่นเยื่อที่มีองค์ประกอบ 2 ส่วนคือวัสดุที่มีรูพรุน เช่น porous PTFE และสารพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เติมลงไปในรูพรุนดังกล่าว เช่น poly(vinylsulfonic acid/acrylic acid) copolymer โดยส่วนของวัสดุที่มีรูพรุนนั้นจะทำหน้าที่ให้ความแข็งแรงและการทนความร้อนแก่แผ่นเยื่อ อีกทั้งยังควบคุมการพองตัว (swelling) ของพอลิอิเล็กโทรไลต์ไม่ให้มากเกินไปซึ่งจะเป็นการช่วยลดการเกิด methanol crossover ในขณะที่สารพอลิอิเล็กโทรไลต์เองจะมีหน้าที่ทำให้เกิดการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อจากการศึกษาพบว่าการซึมผ่านของเมธานอลของแผ่นเยื่อที่ได้จะมีค่าต่ำกว่าการซึมผ่านของกรณีที่ใช้แผ่นเยื่อ Nafion117 เนื่องจากโครงสร้างแบบ pore-filling สามารถช่วยลดการพองตัวของแผ่นเยื่อในเมธานอลได้ นอกจากนั้นยังพบว่าการเกิดการนำโปรตอนและการซึมผ่านของ

เมธานอลมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ pore-filling ratio (หมายถึงร้อยละโดยน้ำหนักของสารเติมรูพรุน เทียบกับของตัววัสดุที่มีรูพรุน

Scott และคณะ [18] ทำปฏิกิริยากราฟพอลิสไตรีนลงบนผิวของแผ่นเยื่อที่ทำจากพอลิเตตราฟลูออโรเอธิลีนและเอธิลีนเตตราฟลูออโรเอธิลีนโคพอลิเมอร์ โดยใช้ cobalt-60 เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเพื่อกระตุ้นให้เกิดเปอร์ออกซีแรดิคอล หลังจากนั้นจึงทำการใส่หมู่ซัลโฟเนตให้กับพอลิเมอร์ แล้วนำไปทำปฏิกิริยากับน้ำเพื่อชักนำให้แผ่นเยื่อมีความสามารถในการนำโปรตอน จากการศึกษาพบว่าแผ่นเยื่อที่ได้มีความสามารถในการทนต่อการเกิด methanol crossover ได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้แผ่นเยื่อ Nafion อย่างไรก็ตามปัญหาเรื่องการยึดเกาะระหว่างผิวของแผ่นเยื่อกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำจากโลหะยังเป็นประเด็นที่ต้องปรับปรุงต่อไป

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดัดแปร PEEK และ PSU

พอลิอีเธอร์อีเธอร์คีโตน (PEEK) ซึ่งมีโครงสร้างวงแหวนเบนซีนอยู่ในสายโซ่สามารถเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันได้โดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง PEEK 20 กรัมกับกรดซัลฟูริคเข้มข้น (95-98%) ปริมาตร 1 ลิตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลาประมาณ 3-8 ชั่วโมง [19] แผ่นเยื่อที่ได้จะสามารถละลายได้ในตัวทำละลายบางตัวได้ เช่น กรดซัลฟูริค NMP ไดเมธิลฟอร์มาไมด์ (DMF) และไดเมธิลอะเซธาไมด์ (DMAc) ซึ่งทำให้สามารถนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นเยื่อได้ อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจจะมีปัญหาในแง่ของการนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เนื่องจากหาตัวทำละลาย deuterated ที่เหมาะสมไม่ได้ นอกจากนั้นจากการศึกษาของ Xing และคณะ [20] พบว่าชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ cast แผ่นเยื่อเพื่อขึ้นรูปเป็นฟิลม์นั้น มีผลกระทบต่อค่าการนำโปรตอนที่ได้ด้วยเช่นกัน

จากการศึกษาโดยนักวิจัยหลายๆ กลุ่ม เช่น Li และคณะ [21] หรือ Zaidi และคณะ [22] และ Mikhailenko และคณะ [23] พบว่าแผ่นเยื่อที่ได้จะมีค่าการนำโปรตอนสูงและสามารถทนต่อการซึมผ่านของเมธานอลได้ดีขึ้น โดยค่า methanol permeability ของ sPEEK ที่ได้ทั้งหมดจะต่ำกว่าค่าของ Nafion (ซึ่งกรณีหลัง มีค่าอยู่ที่ประมาณ 1.2×10^{-6} ถึง 1.3×10^{-6} cm^2/s) นอกจากนั้นยังพบว่าค่าการนำโปรตอนและ methanol permeability ของ sPEEK มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่แทนที่ที่เพิ่มขึ้นอันเป็นผลเนื่องจากสภาพขั้วที่สูงขึ้นทำให้การบวมตัวในน้ำ (water uptake) ของแผ่นเยื่อดังกล่าวสูงขึ้น และอาจจะเกี่ยวข้องกับโครงสร้างจุลภาคของแผ่นเยื่อที่ทำจาก sPEEK ที่มีการแยกเฟสน้อยกว่า Nafion (เนื่องจากโมเลกุล sPPEK มีความแตกต่างทางสภาพขั้วภายในโมเลกุลน้อยกว่าของ Nafion) ดังนั้นการซึมผ่านของเมธานอลในแผ่นเยื่อ sPEEK จึงลดลงเมื่อเทียบกับกรณีของแผ่นเยื่อ Nafion

นอกจากนั้น ประเด็นที่น่าสนใจคือ จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ผ่านมาพบว่าแผ่นเยื่อ sulfonated PEEK ที่มีปริมาณหมู่แทนที่ (sulfonate group) สูงเกินกว่า 60% จะไม่ทนต่อสารละลายเมธานอลโดยพบว่าจะมีการบวมตัวสูงมากและโครงสร้างสัณฐานวิทยาที่ได้จะเปลี่ยนแปลงไป เมื่อใช้สารละลายเมธานอลเข้มข้น 5 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส [24]

จากการศึกษาของ Silva และคณะ [25] พบว่าการเติมสาร ZrO_2 ลงไป (2.5 ถึง 12.5 %) สามารถช่วยทำให้เมธานอลซึมผ่านแผ่นเยื่อ sPEEK ได้น้อยลง และช่วยให้โครงสร้างสัณฐานวิทยาของแผ่นเยื่อดังกล่าวดีขึ้นหรือมีการบวมตัวน้อยลง และยังสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงถึง 90 องศาเซลเซียสได้ แม้ว่าค่าการนำโปรตอนจะลดลงไปเนื่องจากการเติม ZrO_2 ก็ตาม

ในทำนองเดียวกัน จากการศึกษาของ Nunes และคณะ [19] ก็พบว่าการเติมสาร TiO_2 และสาร ZrO_2 โดยผ่านการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารประกอบอัลคอกไซด์ของโลหะดังกล่าว และการเติม SiO_2 โดยใช้สารไซเลนช่วยในการ ยึดเกาะระหว่างผิวสามารถช่วยลดการเกิด methanol crossover ของแผ่นเยื่อ sPEEK ลงได้ แต่ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อดังกล่าวก็จะลดลงด้วยเช่นกัน (ซึ่งอาจจะเกิดจากการยึดเกาะระหว่างขั้วอิเล็กโทรดกับแผ่นเยื่อแย่ลงเนื่องจากผิวของแผ่นเยื่อหยาบขึ้นเมื่อเติมซิลิกาลงไป)

จากการศึกษาของ Meier และคณะ [26] พบว่าแผ่นเยื่อที่ทำจากพอลิเมอร์ผสมของ sPEEK กับ PBI และพอลิเมอร์ผสมของ sPEEK กับ PSU-diiodobutane ซึ่งจะมีโครงสร้างแบบ ionic crosslink และ covalent crosslink ตามลำดับ จะมีค่าการซึมผ่านของเมธานอลลดลงเมื่อเทียบกับของ Nafion นอกจากนั้น ยังพบว่าค่าการซึมผ่านของเมธานอลของแผ่นเยื่อดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำ (water content) ที่ถูกดูดซึมอยู่ในแผ่นเยื่อ โดยยิ่งมีปริมาณน้ำมากแผ่นเยื่อก็จะมีค่าการซึมผ่านของเมธานอลมากเนื่องจากน้ำทำให้แผ่นเยื่อเกิดการบวมตัวและขนาดของเฟสโดเมนที่ชอบน้ำเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นในการพัฒนาแผ่นเยื่อ sPEEK ให้มีการซึมผ่านของเมธานอลลดลง จึงควรทำโดยการลดปริมาณน้ำให้น้อยลง เช่นโดยการควบคุมปริมาณหมู่แทนที่ซัลโฟเนตและการควบคุม crosslink density

อย่างไรก็ตาม ปริมาณ crosslink density ที่มากเกินไปอาจจะมีผลเสียต่อสมบัติด้านการใช้งานของแผ่นเยื่อ โดยอาจจะมีผลทำให้การบวมตัว (swelling) ของแผ่นเยื่อลดลงมากเกินไป และทำให้การนำโปรตอนลดลงไปเมื่อเทียบกับแผ่นเยื่อที่ไม่ได้เกิด covalent crosslink นอกจากนั้นปริมาณพันธะข้ามที่มากเกินไปจะทำให้แผ่นเยื่อเปราะ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลแบบ covalent crosslink ในขณะที่การเกิดพันธะข้ามในแบบพันธะ ionic โดยการผสม sPEEK กับ PBI (ซึ่งจะเกิดพันธะข้ามผ่าน hydrogen bonding ระหว่างพอลิเมอร์ 2 ชนิด) จะทำให้แผ่นเยื่อที่ได้มีความยืดหยุ่นมากกว่า แต่อย่างไรก็ตามแผ่นเยื่อชนิดหลังนี้จะไม่ทนต่อสารละลายน้ำ โดยจะเกิดการแตกตัวหรือเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 80 องศาเซลเซียสขึ้นไป ดังนั้นภายหลังต่อมาจึงได้มีแนวทางการพัฒนาแผ่นเยื่อที่มีการผสมผสานกันระหว่างการเกิด crosslink ทั้งในแบบโควาเลนซ์และแบบไอออนิค เข้าด้วยกัน

Jorissen และคณะ [27] เตรียมแผ่นเยื่อชนิดใหม่โดยการผสม sulfonated polyarylenes (ตัวอย่างเช่น sulfonated PEEK และ sulfonated polysulfone) เข้ากับพอลิเมอร์ที่มีความเป็นเบส เช่น poly(4-vinylpyridine) และ polybenzimidazole (PBI) จากการศึกษาพบว่าแผ่นเยื่อใหม่ที่เตรียมได้จะทนต่อความร้อนและสารเคมีได้ดี และมีการนำโปรตอนที่ดี นอกจากนั้นยังพบว่าการเกิด methanol crossover ของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมนี้จะน้อยกว่าของแผ่นเยื่อ Nafion

Yen และ*คณะ* [28] ได้พัฒนาแผ่นเยื่อชนิดใหม่สำหรับใช้ทดแทนแผ่นเยื่อ Nafion® ในงานด้าน DMFC โดยนำ poly(phenylether sulfone) มาทำปฏิกิริยา sulfonation กับ sulfur trioxide ใน methylene chloride จากผลการศึกษาพบว่าแผ่นเยื่อทำจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง sulfonated poly(phenylether sulfone) กับ poly(phenylether sulfone) ที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน ในปริมาณสัดส่วนร้อยละ 75/25 จะเป็นโครงสร้างที่ดีที่สุดในการใช้งาน โดยการที่มีส่วนของ poly(phenylether sulfone) ที่ไม่ไม่ผ่านการทำ sulfonation แทรกอยู่บ้างในปริมาณร้อยละ 25 จะเป็นการช่วยให้การเกิด methanol crossover ลดลงและความแข็งแรงเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้แผ่นเยื่อที่ทำจาก sulfonated poly(phenyether sulfone) ล้วนๆ นอกจากนั้นในรายงานยังอ้างว่าราคาของแผ่นเยื่อที่พัฒนาขึ้นจะถูกกว่าแผ่นเยื่อเดิมที่ใช้กันอยู่ทั่วไปมาก (5-10 US/m^2 เทียบกับ 900 US/m^2 ของ Nafion)

บทที่ 2 วิธีการทดลอง

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

Impedance analyzer

Tensile testing machine (SHIMADZU AGS500D)

Scanning electron microscope (JEOL, JSM5800) with secondary electron detector

^{1}H-NMR

Gas Chromatography

Fourier transform infrared spectrophotometer

Thermalgravimetric analyzer (TGA)

เตาอบลดความดัน (Vacuum oven)

เครื่องมือวัดความหนาของแผ่นเยื่อ (micrometer)

เครื่อง centrifuge

การดัดแปรโครงสร้างเคมีของ PVDF โดยปฏิกิริยา dehydrofluorination

การทำปฏิกิริยาการ dehydrofluorination

เติมผง PVDF ประมาณ 0.2 กรัม ลงไปในภาชนะทำปฏิกิริยา จากนั้นทำการไล่ออกซิเจนและปิดฝาและผ่านก๊าซไนโตรเจนเข้าไปอีกครั้ง จากนั้นจึงเติมตัวทำละลาย dimethylformamide (DMF) ลงไปในปริมาณ 30 มิลลิลิตรโดยใช้เข็มฉีดยา (syringe) จากนั้นทำการกวนของผสมในภาชนะทำปฏิกิริยาเพื่อให้พอลิเมอร์ละลาย

จากนั้นค่อยๆ หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (1.5 M) ในปริมาณที่กำหนดลงไปโดยใช้เข็มฉีดยา โดยใช้เวลาในการเติมสารดังกล่าวประมาณ 15 นาที โดยในระหว่างที่กำลังดำเนินปฏิกิริยาสามารถติดตามการดำเนินไปของปฏิกิริยาโดยการไตเตรต จนกระทั่งเมื่อสารละลายเบส ถูกใช้หมดไปจึงถือว่ายุติปฏิกิริยา (โดยทั่วไปแล้วใช้เวลาประมาณไม่เกิน 24 ชั่วโมง)

ทำการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากสารละลายโดยเติมน้ำกลั่นที่ผ่านการไล่อากาศออกแล้วลงไปในสารผสมเพื่อให้เกิดการตกตะกอน แล้วทำแยกตะกอนโดยการกรองหรือการการปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่อง centrifuge ก่อนจะทำการล้างซ้ำด้วยน้ำ (20 ml) เป็นจำนวน 5 ครั้ง และล้างด้วยแอลกอฮอล์ (20 ml) 3 ครั้ง และอบลดความดันที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

โดยในการดำเนินงานวิจัยในขั้นตอนนี้ จะทำการศึกษาเงื่อนไขและสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้พอลิเมอร์ดัดแปรที่ต้องการและไม่มีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเกิดขึ้น และนอกจากนั้นจะทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรในการทำปฏิกิริยากับโครงสร้างของพอลิเมอร์ดัดแปรที่ได้เพื่อให้เกิดองค์ความรู้และความเข้าใจในปฏิกิริยาและเพื่อให้สามารถควบคุมโครงสร้างพอลิเมอร์ดัดแปรได้

การทำปฏิกิริยาใส่หมู่ฟังก์ชันให้กับ de-hydrofluorinated PVDF และอนุพันธ์

จากพอลิเมอร์ดัดแปรที่ได้ ผู้วิจัยฯ ยังสนใจที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์โดยผ่านกระบวนการการดัดแปร dehydrofluorinated PVDF (และหรือ de-hydrofluorinated P(VDF-HEP)) ด้วยการทำปฏิกิริยากับโบรมีน เพื่อให้เกิดพันธะ C-Br ขึ้นในโมเลกุลพอลิเมอร์ดัดแปร จากนั้นจะศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์กราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง brominated PVDF ดังกล่าวกับพอลิสไตรีน โดยผ่านกลไกการดำเนินปฏิกิริยาแบบ Atom transfer radical polymerization (ATRP) โดยใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยา CuBr

การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน สำหรับพอลิอีเธอร์อีเธอร์คีโตน

การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของ PEEK จะใช้กรดซัลฟูริคเป็นสาร sulfonating agent โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 48 ชั่วโมง [29] ซึ่งมีขั้นตอนการทำปฏิกิริยาโดยละเอียดดังนี้

- เติมสาร PEEK ที่ผ่านการอบให้แห้งแล้ว ประมาณ 6 กรัม ลงไปในภาชนะทำปฏิกิริยาที่บรรจุกรดซัลฟูริคเข้มข้น (95-97 %) อย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิห้อง (โดยให้ระมัดระวังการกระเด็นของสารเคมีกรด ซึ่งมีฤทธิ์กัดกร่อนสูง) พร้อมทั้งทำการกวนสารละลายตลอดเวลา ซึ่งในขั้นตอนนี้อุณหภูมิของสารในภาชนะที่วัดได้จะอยู่ที่ประมาณ 35 องศาเซลเซียส (ในขั้นตอนนี้จะสังเกตพบว่าสารละลายกรดจะเปลี่ยนสีจากใสเป็นสีน้ำตาลอ่อนจนไปถึงน้ำตาลเข้ม ซึ่งแสดงผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิคเกิดมากขึ้น)
- หลังจากเติม PEEK จนหมดแล้ว ให้ทำปฏิกิริยาต่อโดยทำการกวนต่อที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 48 ชั่วโมง
- จากนั้น ทำการยุติปฏิกิริยาโดยการค่อยๆ หยดสารละลายในภาชนะทำปฏิกิริยา ลงไปในน้ำปราศจากไอออนที่หล่อเย็นด้วยน้ำแข็ง พร้อมทั้งทำการกวนตลอดเวลา
- นำสารที่ได้จากการตกตะกอนไปทำการกรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนอีกครั้งจนกระทั่งมีค่า pH เท่ากับ 6
- นำพอลิเมอร์ที่ได้ไปทำการอบแห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง (หรือจนกระทั่งน้ำหนักคงที่)

การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน สำหรับพอลิสไตรีน

สำหรับพอลิสไตรีนนั้น จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ผ่านมาพบว่าโดยทั่วไปแล้วนิยมดัดแปรพอลิไสตรีนให้เกิดหมู่ซัลโฟเนตได้โดยการแช่ในสารละลายกรดเช่น chlorosulfonic acid [30] หรือ sulfuric acid [29] อย่างไรก็ตามวิธีการดังกล่าวจะมีข้อเสียคือสารละลายที่ทำปฏิกิริยาไม่เป็นเนื้อเดียวดังนั้นพอลิสไตรีนดัดแปรที่ได้จึงอาจจะเกิดปฏิกิริยาเพียงที่บริเวณผิวรอบนอกเท่านั้น ซึ่งอาจจะทำให้ปริมาณหมู่แทนที่และค่าการนำโปรตอนที่ได้ไม่สูงเท่าที่ควร นอกจากนั้นหากเปลี่ยนวิธีการมาทำการผสมพอลิสไตรีนกับ PVDF ก่อนเพื่อเตรียมเป็นแผ่นเยื่อแล้วจึงนำไปแช่ลงในสารละลายกรดดังกล่าว อาจจะมีปัญหาในด้านของการเสื่อมสภาพของพอลิเมอร์เฟสอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องโดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่เติมสารบล็อคโคพอลิเมอร์ลงไปช่วยผสม

อย่างไรก็ตาม จากการสืบค้นข้อมูลเพิ่มเติมพบว่ามีความเป็นไปได้ที่จะทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของพอลิสไตรีนในแบบสารละลายเนื้อเดียว โดยใช้สาร acetic achydride ร่วมกับกรดซัลฟูริคเป็นสารตั้งต้น และใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ [31] อย่างไรก็ตามการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันในแบบดังกล่าวกับพอลิสไตรีนไม่สามารถดำเนินการได้ในที่นี้เนื่องจากสารตั้งต้นอะซิติคแอนไฮไดรด์เป็นสารเคมีที่ถูกจำกัดห้ามนำเข้าประเทศไทย ดังนั้นผู้วิจัยฯ จึงทำการประยุกต์กลไกการทำปฏิกิริยาดังกล่าวโดยใช้โพรพิโอนิคแอนไฮไดรด์เป็นสารตั้งต้นแทน ซึ่งมีขั้นตอนการทำปฏิกิริยาโดยละเอียดดังนี้

- ขั้นแรกเป็นการเตรียมสารโพรพิโอนิลซัลเฟต โดยการผสมสารโพรพิโอนิคแอนไฮไดรด์ 14 มิลลิลิตร เข้ากับตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม 35 มิลลิลิตร
- จากนั้นหยดกรดซัลฟูริคเข้มข้น 96% ปริมาณ 2 มิลลิลิตร ลงไปในภาชนะที่บรรจุสารละลายดังกล่าวที่อุณหภูมิไม่เกิน 10 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งทำการกวนสารละลายตลอดเวลา (อนึ่ง เนื่องจากสาร

โพรพิโอนิลซลเฟต มีความเสถียรไม่สูงมากนัก ดังนั้นจึงควรใช้สารดังกล่าวในการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับพอลิเมอร์ทันทีที่เตรียมขึ้นได้ [32]

- ในระหว่างนั้น ให้ทำการเตรียมสารละลายพอลิสไตรีนรอไว้ล่วงหน้า (เพื่อทำปฏิกิริยากับโพรพิโอนิลซัลเฟต ได้ทันที) โดยละลายพอลิเมอร์ 9 กรัม ในตัวทำละลายไซโคลเฮกเซน (100 มิลลิลิตร) ในภาชนะขวดสามคอ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
- หลังจากนั้น ค่อยๆ เติมสารโพรพิโอนิลซัลเฟต (ที่เพิ่งเตรียมขึ้นได้) ลงไปในสารละลายพอลิเมอร์อย่างช้าๆ พร้อมทั้งทำการกวน
- ผ่านแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen purged) เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นทำการกวนสารละลายทิ้งไว้เพื่อให้ทำปฏิกิริยาต่อที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ในขั้นนี้ จะสามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนสีของสารละลายจากใสไม่มีสีเป็นสีน้ำตาล ซึ่งแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน)
- นำสารในภาชนะที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไปตกตะกอนในเมธานอล (6500 มิลลิลิตร)
- ล้างพอลิเมอร์ที่ได้จากการตกตะกอน โดยการนำไปรีฟลักซ์ในน้ำเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ทำซ้ำประมาณ 5-7 ครั้ง จนกระทั่งของเหลวที่ได้จากการล้างมีค่าเป็นกลาง
- ล้างพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยเอธานอล เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และล้างซ้ำอีก 2 ครั้ง
- นำพอลิเมอร์ที่ได้ไปทำการอบแบบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วัน
- ในกรณีที่ต้องการเตรียมซัลโฟเนตพอลิสไตรีน ที่มีความหลากหลายของระดับปริมาณหมู่แทนที่ ให้ทำการทดลองซ้ำ โดยปรับเปลี่ยนสัดส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับสารโพรพิโอนิลซัลเฟต

การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันสำหรับ พอลิสไตรีน-เอธิลีนบิวธิลีน-สไตรีนไตรบล็อค โคพอลิเมอร์ (SEBS)

สำหรับการดัดแปร SEBS ด้วยปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน จะใช้กลไก และสภาวะการทำปฏิกิรยาแบบเดียวกันกับกรณีของพอลิสไตรีน

การตรวจสอบโครงสร้างเคมี

ตรวจสอบโครงสร้างเคมีและหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ดัดแปรชนิดต่างๆ ที่ได้ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy และเทคนิค ^{1}H-NMR และเทคนิค UV-visible spectroscopy

การขึ้นรูปและทดสอบสมบัติของแผ่นเยื่อที่ทำจากพอลิเมอร์ผสม

การขึ้นรูปแผ่นเยื่อ

ทำการเตรียมแผ่นเยื่อโดยกระบวนการ casting โดยเทสารละลายพอลิเมอร์ผสมลงบนแผ่นกระจกแล้วทำให้แห้งโดยการอบลดความดันที่อุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส

การหาค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange capacity, IEC)

นำแผ่นเยื่อที่ได้จากการขึ้นรูป ไปแช่ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ปริมาณ 10 มิลลิลิตร) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างโปรตอนกับโซเดียมไอออน จากนั้นของเหลวในภาชนะไปทำการไตเตรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร) โดยใช้ฟีลอฟธาลีนเป็นสารอินดิเคเตอร์ จากนั้นทำการคำนวณหาค่า IEC โดยอาศัยสมการที่ 1

$$IEC = [M_{E,\,NaOH}] / W_{dry} \quad (1)$$

เมื่อ $M_{,\,NaOH}$ = จำนวนโมลเทียบเท่า (meq) ของ NaOH

W_{dry} = น้ำหนักแห้งของแผ่นเยื่อ (กรัม)

มีข้อสังเกตว่าในการหาค่า IEC ของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมในที่นี้ จะต่างไปจากวิธีทั่วไปเล็กน้อยในส่วนของการเลือกใช้สารละลายในการแลกเปลี่ยนประจุ กล่าวคือในกรณีทั่วไปจะแช่แผ่นเยื่อในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปไตเตรตด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริค อย่างไรก็ตามในกรณีของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมในที่นี้ไม่สามารถใช้สารละลายดังกล่าวได้ เนื่องจากหากพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์สัมผัสกับสารละลายเบสเป็นเวลานานๆ อาจจะเกิดปฏิกิริยา dehydrofluorination ได้ [33] และอาจจะทำให้ผลการทดสอบคลาดเคลื่อน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์แทน

การทดสอบสมบัติด้านการนำโปรตอน

ทดสอบความสามารถในการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อโดยใช้ impedance analyzer ในช่วงความถี่ระหว่าง 1-10,000 kHz โดยทำการประกบแผ่นเยื่อที่มีความหนาประมาณ 200-350 ไมโครเมตร ด้วยอิเล็กโทรดทั้งสองด้านก่อนจะป้อนกระแสไฟฟ้าสลับให้กับเซลล์ โดยใช้ perturbation voltage amplitude ในช่วงระหว่าง 10 mV – 1V

การทดสอบสมบัติด้านการการทนต่อการเกิด methanol crossover

ทดสอบการทนต่อการเกิด methanol crossover ของแผ่นเยื่อโดยใช้ diffusion cell ซึ่งประกอบไปด้วยเซลล์ 2 ข้าง โดยด้านหนึ่งจะป้อนสารละลายเมธานอลผ่านเข้าออกอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่อีกข้างหนึ่งจะเติมน้ำ ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของน้ำ ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีการซึมผ่านของเมธานอลจากเซลล์ อีกด้านหนึ่งเข้ามาโดยใช้เครื่อง Gas Chromatography

จากพื้นที่ใต้กราฟใน GC chromatogram เมื่อนำไปเทียบกับ calibration curve จะได้ปริมาณความเข้มข้นของเมธานอลที่เวลาในการแพร่ผ่านแผ่นเยื่อระยะเวลาต่างๆ ซึ่งค่าที่ได้สามารถนำไปคำนวณหาค่า methanol permeability โดยใช้สมการที่ 2

$$C_B(t) = A\,(DK)C_A(t-t_0) / V_B\,L \quad \textbf{(2)}$$

เมื่อ C_A และ C_B คือความเข้มข้นของเมธานอล ที่อยู่ในเซลล์ด้าน A และด้าน B
V_A และ V_B คือปริมาตรของของเหลวในเซลล์ทั้ง 2 ด้าน
A และ L คือพื้นที่และความหนาของแผ่นเยื่อตามลำดับ
และค่า D และ K คือ methanol diffusivity และ partition coefficient ตามลำดับ
ผลคูณ D × K ที่ได้คือ methanol permeability.

การทดสอบสมบัติเชิงกล

ทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ดัดแปรที่ได้โดยการตัดชิ้นงานเป็นรูป dumbbell ก่อนทำการ ทดสอบการทนแรงดึงด้วยเครื่อง Universal testing machine ที่ความเร็วในการดึง 100 มิลลิเมตรต่อนาที แล้วคำนวณค่าการทนแรงดึงสูงสุด ค่าการยืดตัว และค่าโมดูลัสของชิ้นงานที่ทดสอบได้

การทดสอบสมบัติด้านการทนความร้อน

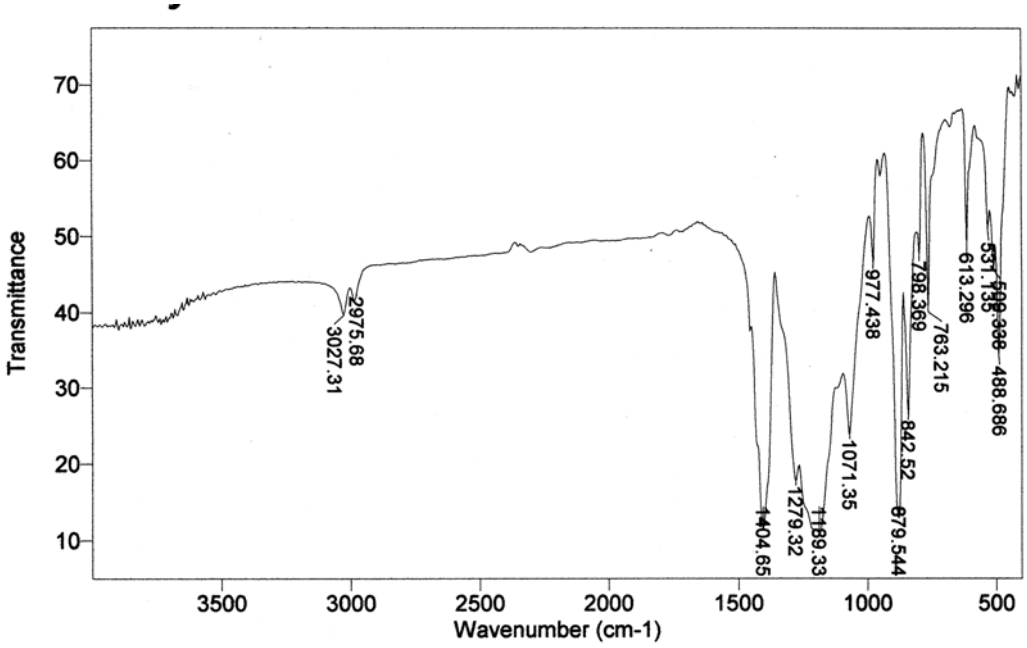
ตรวจสอบความสามารถในการทนต่อความร้อนของพอลิเมอร์ดัดแปรที่ได้ โดยใช้เทคนิค Thermal gravimetric analysis (TGA) ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 25 – 200 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และหรือออกซิเจน ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

บทที่ 3 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

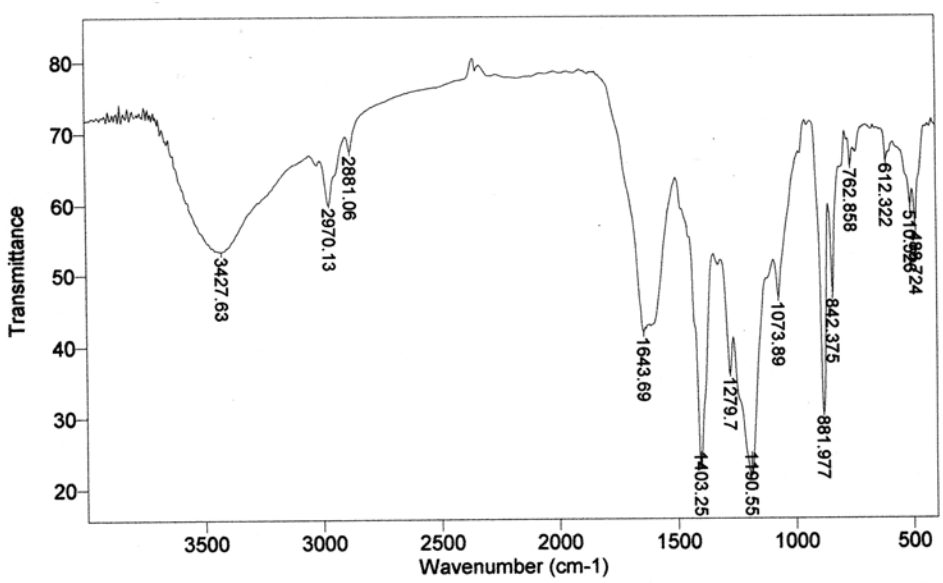
การดัดแปร PVDF โดยปฏิกิริยา dehydrofluorination

จากการทำปฏิกิริยา dehydrofluorination ของ PVDF โดยใช้สารละลาย NaOH เป็นเบสและใช้สาร tributyl ethyl ammonium bromide (TBAB) เป็น phase transfer catalyst ตามวิธีของ H. Kise และคณะ [34] สังเกตพบว่า ผง PVDF ที่อยู่ในภาชนะทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นสีดำอย่างรวดเร็วซึ่งแสดงถึงการมีหมู่โครโมฟอร์ หรือพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวเกิดขึ้นในโครงสร้างซึ่งคาดว่าน่าจะเป็น dehydrofluorinated PVDF

และเมื่อตรวจสอบโครงสร้างเคมีของพอลิเมอร์ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาดัดแปร (รูปที่ 1 และ 2) โดยใช้เทคนิควิเคราะห์แบบ FTIR พบว่าสเปคตรัมของพอลิเมอร์หลังการดัดแปรมีพีคใหม่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 3427 cm^{-1} และ 1643 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการปรากฏของหมู่ฟังก์ชันแบบไฮดรอกซี (OH) และแบบพันธะคู่คาร์บอน (C=C) ตามลำดับ โดยในกรณีของพันธะคู่นั้นสอดคล้องกับกลไกการเกิดปฏิกิริยา dehydrofluorination ดังกล่าวข้างต้น ในขณะที่หมู่ไฮดรอกซีที่เกิดขึ้นนั้น คาดว่าน่าจะมาจากปฏิกิริยาข้างเคียง



รูปที่ 2 สเปคตรัม FTIR ของ PVDF ก่อนการทำปฏิกิริยาดัดแปร



รูปที่ 3 สเปคตรัม FTIR ของ PVDF หลังการทำปฏิกิริยาดัดแปร

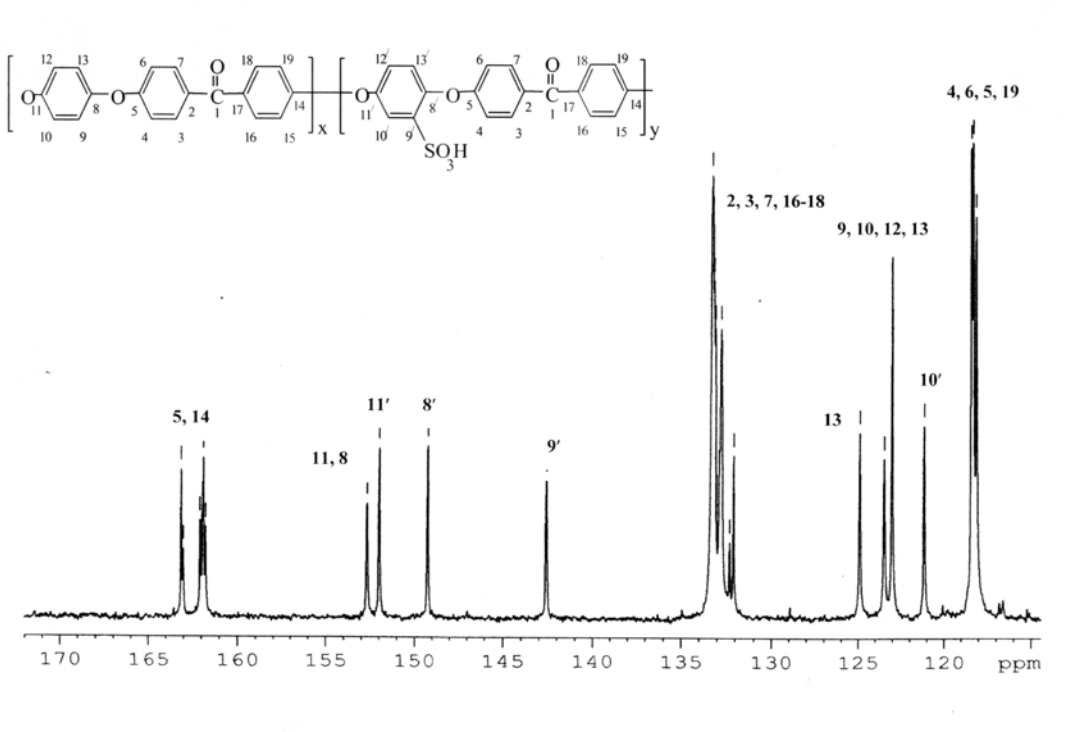
อย่างไรก็ตามจากการนำไปใช้งานพบว่าผลิตภัณฑ์ดังกล่าวไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลาย เช่น DMF หรือ DMSO ดังนั้น PVDF ที่ผ่านการดัดแปรโดยวิธีนี้จึงไม่สามารถนำไปใช้ในกระบวนการผสมแบบสารละลายกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น (เช่นพอลิสไตรีน) และไม่สามารถเตรียมเป็นแผ่นเยื่อฟิลม์บางสำหรับใช้งานและทดสอบได้ นอกจากนั้น จากการศึกษาปฏิกิริยา dehydrofluorination ของ PVDF ในแบบอื่นจากเอกสารอ้างอิง เช่นการทำปฏิกิริยาในระบบสารละลายเนื้อเดียวกัน โดยใช้สาร K-t-butoxide [35] เป็นเบสร่วมกับตัวทำละลาย DMF (ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาเนื้อเดียว) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายเช่นกัน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการดัดแปร PVDF โดยปฏิกิริยา dehydrofluorination ไม่ใช่วิธีที่เหมาะสมที่จะใช้ในการเตรียมหมู่ฟังก์ชันแบบพันธะคู่เพื่อนำไปทำปฏิกิริยากราฟกับสไตรีนโมโนเมอร์เพื่อให้เกิด PS-g-PVDF ตามที่ตั้งใจไว้ได้

ดังนั้นผู้วิจัยฯ จึงได้ศึกษาการใช้แนวทางอื่นในการดัดแปร PVDF เพื่อชักนำให้ PVDF เกิดการนำโปรตอนได้ ซึ่งตามแผนที่วางไว้ในโครงการวิจัยนี้คือการดัดแปรโดยการผสม PVDF กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่สามารถนำโปรตอนได้ เช่น พอลิสไตรีน หรือ พอลิอีเธอร์อีเธอร์คีโตน (PEEK) ซึ่งพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดดังกล่าวนี้มีจุดเด่นคือสามารถดัดแปรให้มีหมู่ซัลโฟเนตตรงบริเวณวงแหวนเบนซีนได้ ซึ่งจะทำให้ได้พอลิสไตรีนซัลโฟเนต (sulfonated PS) และพอลิอีเธอร์อีเธอร์คีโตนซัลโฟเนต (sulfonated PEEK) ก่อนนำไปผสมกับ PVDF ตามที่ต้องการ

สมบัติของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนกับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (sPEEK/PVDF)

การวิเคราะห์โครงสร้างพอลิอีเธอร์อีเธอร์คีโตน ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

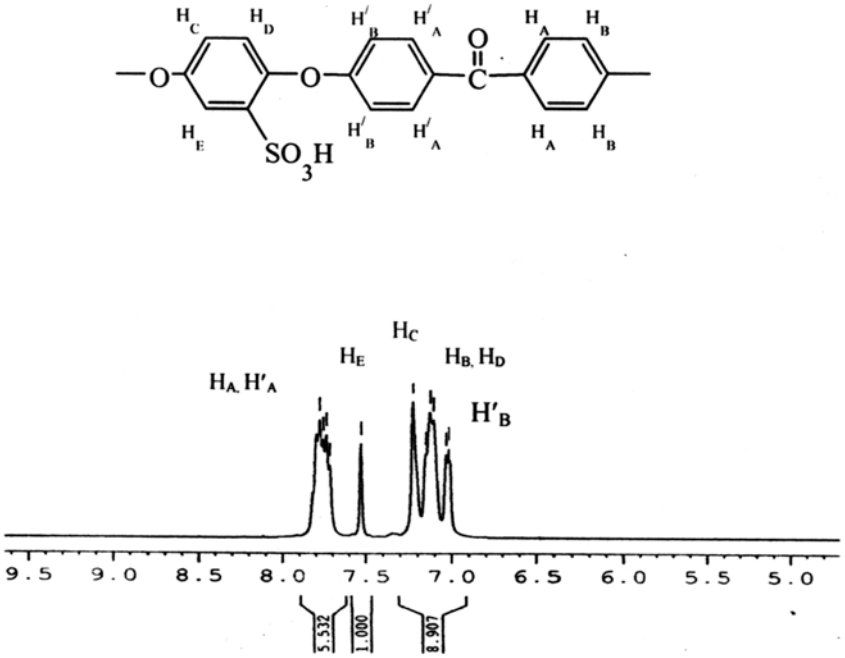
รูปที่ 4 แสดงสเปคตรัม ^{13}C-NMR ของซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน (sPEEK) จะสังเกตเห็นได้ว่าปฏิกิริยาซัลโฟเนชันเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณไฮโดรควิโนน เนื่องจากปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นการแทนที่ในแบบอิเลคโตรไฟล์ (electrophilic substitution) ซึ่งหมู่อีเทอร์ของไฮโดรควิโนนจะมีส่วนกระตุ้นให้ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดได้ดี แต่ในทางตรงกันข้าม การปรากฏของหมู่คาร์บอนิลที่วงแหวนฟีนิล จะส่งผลให้เกิดการดึงอิเลคตรอนออกจากวงแหวนดังกล่าว ดังนั้นปฏิกิริยาซัลโฟเนชันที่ตำแหน่งอื่นๆ ที่ไม่ใช่ไฮโดรควิโนนจึงเกิดได้ไม่ดี



รูปที่ 4 สเปคตรัม ^{13}C-NMR ของพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนที่ผ่านปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

รูปที่ 5 แสดงสเปคตรัม ^{1}H-NMR ของซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน (sPEEK) ซึ่งจะสังเกตพบพีคของโปรตอนที่ระบุสัญญาลักษณ์ H_As ปรากฏที่ตำแหน่งความเข้มสนามต่ำ (low field) เนื่องจากผลของการบดบังอิเลคตรอน (de-shielding) ของหมู่คาร์บอนิล นอกจากนั้นพีคของโปรตอน H_B ขยับตำแหน่งจาก 7.15 มาเป็นที่ตำแหน่ง 7.03 ppm ($H_{B'}$) ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากหมู่ซัลโฟนิค

ในทำนองเดียวกันพีคที่ตำแหน่ง 7.52 ppm ซึ่งเกิดจากโปรตอนของหมู่วงแหวนไฮโดรควิโนนที่ขยับจากตำแหน่งเดิม (7.22 และ 7.12 ppm) อันเนื่องมาจากอิทธิพลของการปรากฏของหมู่กรดซัลโฟนิค



รูปที่ 5 สเปคตรัม ^{1}H-NMR ของพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนที่ผ่านปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

และจากสเปคตรัมดังกล่าว เราสามารถวิเคราะห์หาปริมาณหมู่แทนที่ซัลโฟเนตได้โดยการคำนวณจากพื้นที่ใต้พีค H_E (ซึ่งถือเป็นตัวแทนของหมู่กรดซัลโฟนิค) เทียบกับพื้นที่พีคอื่นๆ ที่ไม่เกี่ยวข้องกับหมู่กรดดังกล่าว ($H_{A,A',B,B',C,D}$), ดังสมการที่ 3 ซึ่งจากการคำนวณพบว่าซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนที่ได้ มีระดับการแทนที่ (degree of substitution, DS) เท่ากับ 0.78

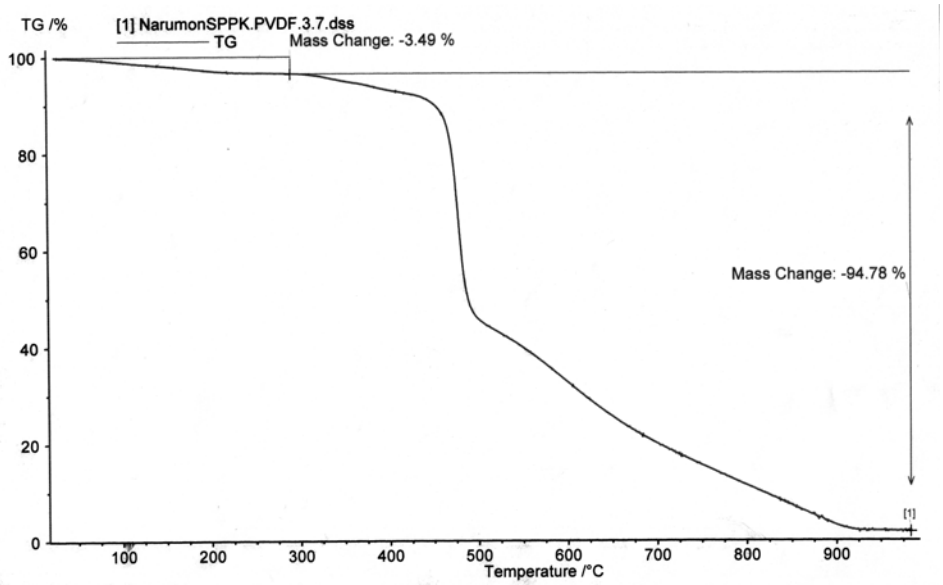
$$DS / (12 - 2DS) = AH_E / \sum(AH_{A,A',B,B',C,D}) \quad (3)$$

อนึ่ง ในงานวิจัยนี้ ไม่ได้สนใจทำการเตรียมและศึกษาสมบัติของแผ่นเยื่อที่ทำจากซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนชนิดอื่นๆ ที่มีระดับปริมาณหมู่แทนที่แตกต่างออกไป เนื่องจากว่าพอลิเมอร์ดัดแปรดังกล่าวที่มีปริมาณหมู่ซัลโฟเนตต่ำกว่า 0.78 จะไม่สามารถละลายในไดเมธิลฟอร์มาไมด์ ได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งจะส่งผลให้ไม่สามารถนำไปผสม (blending) และขึ้นรูปเป็นแผ่นเยื่อโดยกระบวนการ solution casting ได้ และในทางตรงกันข้ามซัลโฟเนตพอลิเมอร์ที่มีระดับการแทนที่สูงมากเกินไปก็มีแนวโน้มที่จะละลายได้ในน้ำ ซึ่งส่งผลให้ไม่เหมาะที่จะนำไปใช้งานจริงซึ่งจะต้องสัมผัสกับสารละลายเมธานอลและน้ำตลอดเวลา นอกจากนั้น การที่พอลิเมอร์ดังกล่าวละลายได้ดีในน้ำ ทำให้กระบวนการขจัดกรดที่ตกค้างในพอลิเมอร์โดยการล้างน้ำเป็นไปได้ลำบากและเกิดการสูญเสียเยอะ (ยกเว้นจะใช้เทคนิคอื่น เช่น ไดอะไลซิส) ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จึงได้เลือกที่จะศึกษาซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน ชนิดที่มีปริมาณหมู่แทนที่ 0.78 มาทำการวิจัยและพัฒนาต่อไป

สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนกับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์

รูปที่ 6 แสดง TGA เทอร์โทแกรม ของพอลิเมอร์ผสม sPEEK/PVDF (ที่อัตราส่วนผสม 30/70 %w/w) ซึ่งจะสังเกตพบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้นครั้งแรกในช่วงอุณหภูมิประมาณ 80-100 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสูญเสียน้ำ ถัดจากนั้นจะเป็นการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิประมาณ 250 ถึง 500 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าเกิดจากการขจัดหมู่ซัลโฟนิค (desulfonation) [36] ถัดจากนั้นจะเป็นการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิประมาณ 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าเป็นการเสื่อมสภาพของโมเลกุล PVDF และช่วงสุดท้ายคือการเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 500 ถึง 900 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการเสื่อมสภาพของโมเลกุลพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน

สำหรับ TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมในอัตราส่วนอื่นๆ พบว่ามีลักษณะคล้ายกันในด้านของจำนวนครั้งและตำแหน่ง (onset) ของการเกิด transition ยกเว้นแต่เพียงร้อยละของการสูญเสียน้ำหนักที่จะแปรไปตามปริมาณของพอลิเมอร์เฟสที่เกี่ยวข้อง ซึ่งจาก TGA ของพอลิเมอร์ผสม sPEEK/PVDF เหล่านี้ พบว่าสามารถทนทานต่อความร้อนได้สูงถึง 250 องศาเซลเซียส ซึ่งถือว่าสูงกว่าอุณหภูมิการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ DMFC มาก (อุณหภูมิทำงานของ DMFC อยู่ที่ 90 ถึง 120 องศาเซลเซียส) [37] ดังนั้นเมื่อพิจารณาในด้านของสมบัติด้านการทนความร้อนแล้ว จะถือได้ว่าแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมในที่นี้ เหมาะสมกับการนำไปใช้ในงาน DMFC



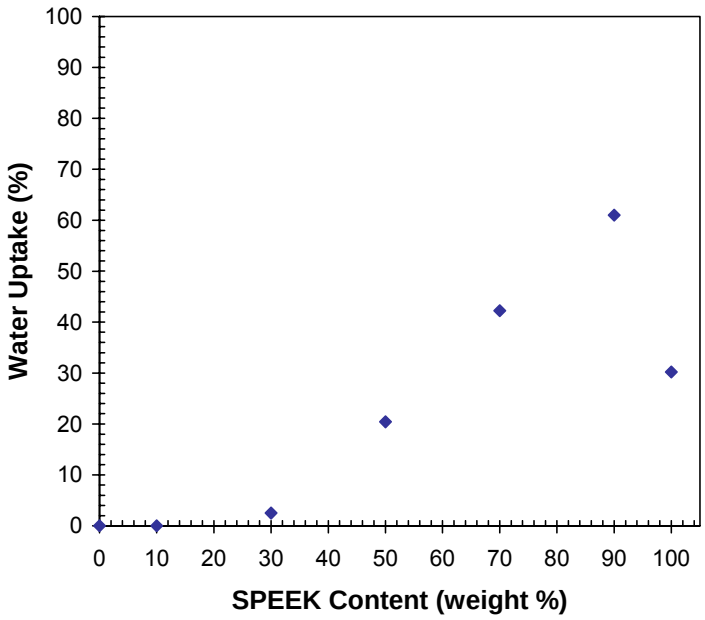
รูปที่ 6 TGA เทอร์โมแกรมของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม sPEEK/PVDF (ร้อยละ 30/70 โดยน้ำหนัก)

ค่าการดูดน้ำ ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออน และค่าการนำโปรตอน

รูปที่ 7 แสดงค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมชนิดต่างๆ ซึ่งจะเห็นได้ว่าแผ่นเยื่อที่มีปริมาณซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนต่ำกว่าร้อยละ 50 แทบจะไม่ดูดน้ำหรือมีค่าการดูดน้ำที่ต่ำมาก เนื่องจากแผ่นเยื่อดังกล่าวมี PVDF (ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่เกลียดน้ำ) ในปริมาณสูง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณ sPEEK ในแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมให้สูงขึ้นเป็นร้อยละ 50, 70 และ 90 พบว่าค่าการดูดน้ำมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นยังสังเกตพบว่าเฟสหลักหรือ matrix ของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมเปลี่ยนจาก PVDF เป็น sPEEK โดยสำหรับแผ่นเยื่อ sPEEK ในงานวิจัยนี้นั้นพบว่ามีค่าการดูดน้ำสูงประมาณร้อยละ 30 ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่รายงานในเอกสารอ้างอิง สำหรับแผ่นเยื่อ sPEEK ที่มีระดับปริมาณหมู่แทนที่ใกล้เคียงกัน [38]

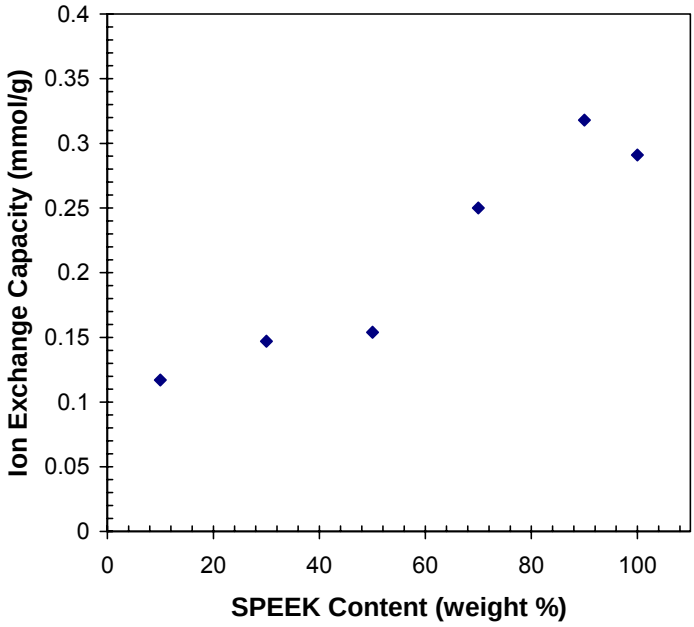
มีข้อสังเกตว่าค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อ sPEEK จะต่ำกว่าของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมบางตัว เช่น ชนิดที่มีปริมาณ sPEEK สูงร้อยละ 70 และ 90 ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดจากการที่พอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด ไม่สามารถเข้ากันได้ (immiscible) จึงทำให้มีช่องว่างระหว่างเฟสหรือปริมาตรอิสระ (free volume) เกิดขึ้นในปริมาณมาก

เนื่องจากแผ่นเยื่อที่ดีควรจะมีค่าการดูดน้ำของที่สูง เนื่องจากโมเลกุลของน้ำจะทำหน้าที่เป็น พาหนะ ช่วยในการส่งผ่านโปรตอน [39] ดังนั้นสำหรับการทดสอบสมบัติด้านความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนและการทดสอบค่าการนำโปรตอนในขั้นต่อไปนั้น สนใจเลือกเฉพาะแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนเท่ากับร้อยละ 50 ขึ้นไปมาศึกษาต่อ



รูปที่ 7 ค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม sPEEK/PVDF ชนิดต่างๆ

รูปที่ 8 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออน (IEC) ของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมตามปริมาณ sPEEK ที่เพิ่มขึ้น จะเห็นได้ว่าค่า IEC มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องตามปริมาณ sPEEK ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากการที่เฟส PVDF ที่เพิ่มขึ้นแทนที่นั้นเป็นพอลิเมอร์ที่ปราศจากหมู่กรดซัลโฟนิคซึ่งช่วยในการแลกเปลี่ยนไอออน และเป็นที่น่าสังเกตว่าค่า IEC ของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่ประกอบด้วย sPEEK ในปริมาณร้อยละ 10 และ 30 นั้น มีค่าต่ำมาก ซึ่งชี้ให้เห็นเป็นนัยว่าค่าการนำโปรตอนของพอลิเมอร์กลุ่มดังกล่าวน่าจะน้อยด้วยเช่นกัน



รูปที่ 8 การเปลี่ยนแปลงค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนของของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม ตามปริมาณซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน

ตารางที่ 1 แสดงการเปรียบเทียบค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อชนิดต่างๆ โดยจะเห็นได้ว่าแผ่นเยื่อซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนมีค่าการนำโปรตอนอยู่ที่ประมาณ 10.34×10^{-3} S/cm ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ทดสอบได้จากแผ่นเยื่อ Nafion115 (10.5×10^{-3} S/cm) ภายใต้สภาวะและวิธีการทดสอบแบบเดียวกัน แต่เมื่อทำการผสม PVDF ลงไป พบว่าค่าการนำโปรตอนลดลงอย่างช้าๆ ซึ่งสามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกันกับกรณีของค่า IEC กล่าวคือ PVDF ปราศจากหมู่กรดซัลโฟนิคซึ่งช่วยในการนำโปรตอน

ตารางที่ 1 ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม sPEEK/PVDF ชนิดต่างๆ

แผ่นเยื่อ	ค่าการนำโปรตอน (S/cm)
SPEEK/PVDF (50/50)	7.18×10^{-3}
SPEEK/PVDF (70/30)	9.10×10^{-3}
SPEEK/PVDF (90/10)	8.99×10^{-3}
SPEEK	10.34×10^{-3}
Nafion 115	10.50×10^{-3}

ในด้านของค่าการซึมผ่านของเมธานอล (methanol permeability) ของแผ่นเยื่อชนิดต่างๆ ซึ่งแสดงในตารางที่ 2 นั้น พบว่าแผ่นเยื่อซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนมีค่าการซึมผ่านของเมธานอลที่ต่ำกว่าของแผ่นเยื่อ Nafion115 ยิ่งไปกว่านั้น ค่าการซึมผ่านของเมธานอลในแผ่นเยื่อ sPEEK จะยิ่งลดลงต่ำไปอีกเมื่อทำการผสม PVDF ลงไป โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่แผ่นเยื่อมีสัดส่วน PVDF สูงกว่าร้อยละ 30 พบว่าจะไม่มีการซึมผ่านของเมธานอล

ในแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมเกิดขึ้นเลย ทั้งนี้เชื่อว่าเนื่องจาก PVDF เป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเกลียดน้ำ (hydrophobic) จึงทำให้ค่าการละลายในสารละลายเมธานอลต่ำมาก

ตารางที่ 2 ค่าการซึมผ่านของเมธานอลในแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม sPEEK/PVDF ชนิดต่างๆ

แผ่นเยื่อ	ค่าการซึมผ่านของเมธานอล (cm^2/sec)
PVDF	No methanol crossover
SPEEK/PVDF (10/90)	No methanol crossover
SPEEK/PVDF (30/70)	No methanol crossover
SPEEK/PVDF (50/50)	No methanol crossover
SPEEK/PVDF (70/30)	5.34×10^{-9}
SPEEK/PVDF (90/10)	5.66×10^{-9}
SPEEK	2.35×10^{-7}
Nafion 115	3.39×10^{-7}

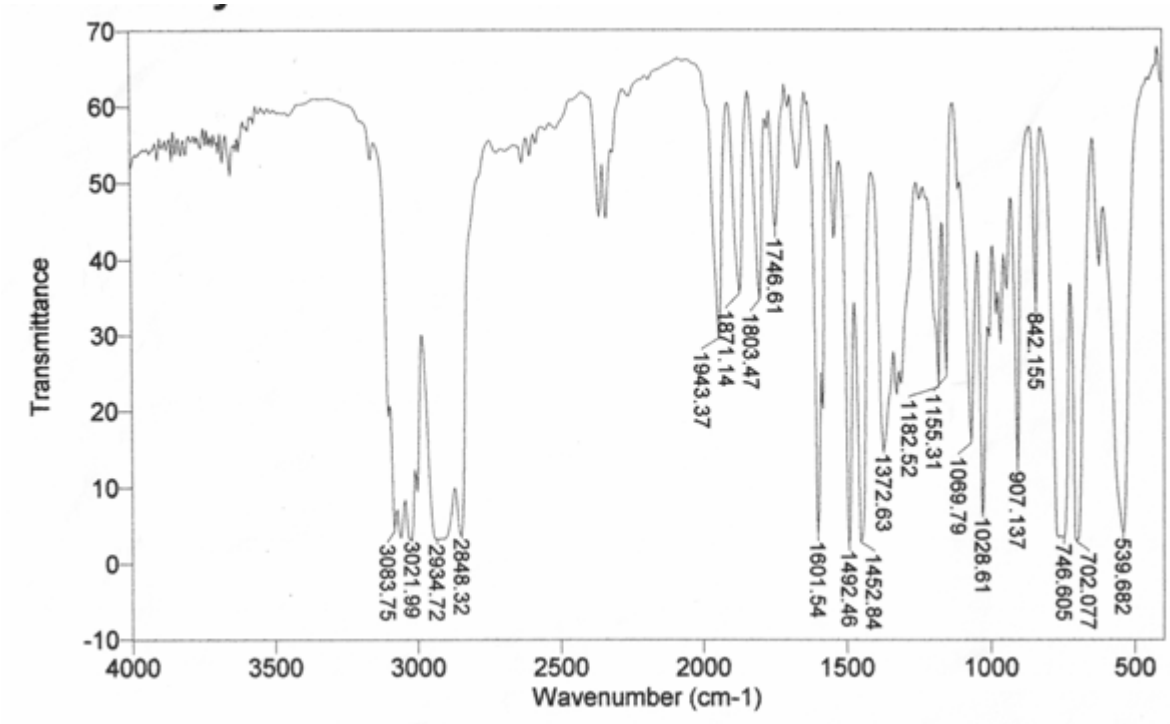
สมบัติของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่าง พอลิสไตรีนซัลโฟเนตกับ PVDF

สำหรับงานวิจัยในขั้นถัดไป ผู้วิจัยฯ สนใจที่จะศึกษาและพัฒนาแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVDF กับซัลโฟเนตพอลิเมอร์ ชนิดอื่น ทั้งนี้เนื่องจากว่าซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนที่ศึกษาก่อนหน้านี้นั้น แม้ว่าจะมีสมบัติที่ดีแต่มีปัญหาในด้านของปริมาณ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาซัลโฟเนชันมีค่าต่ำ ซึ่งไม่เหมาะสำหรับการขยายสเกล นอกจากนั้นราคาต้นทุนวัตถุดิบ PEEK นั้นยังถือว่าค่อนข้างสูง ซึ่งอาจจะเป็นข้อเสียเปรียบในการนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์

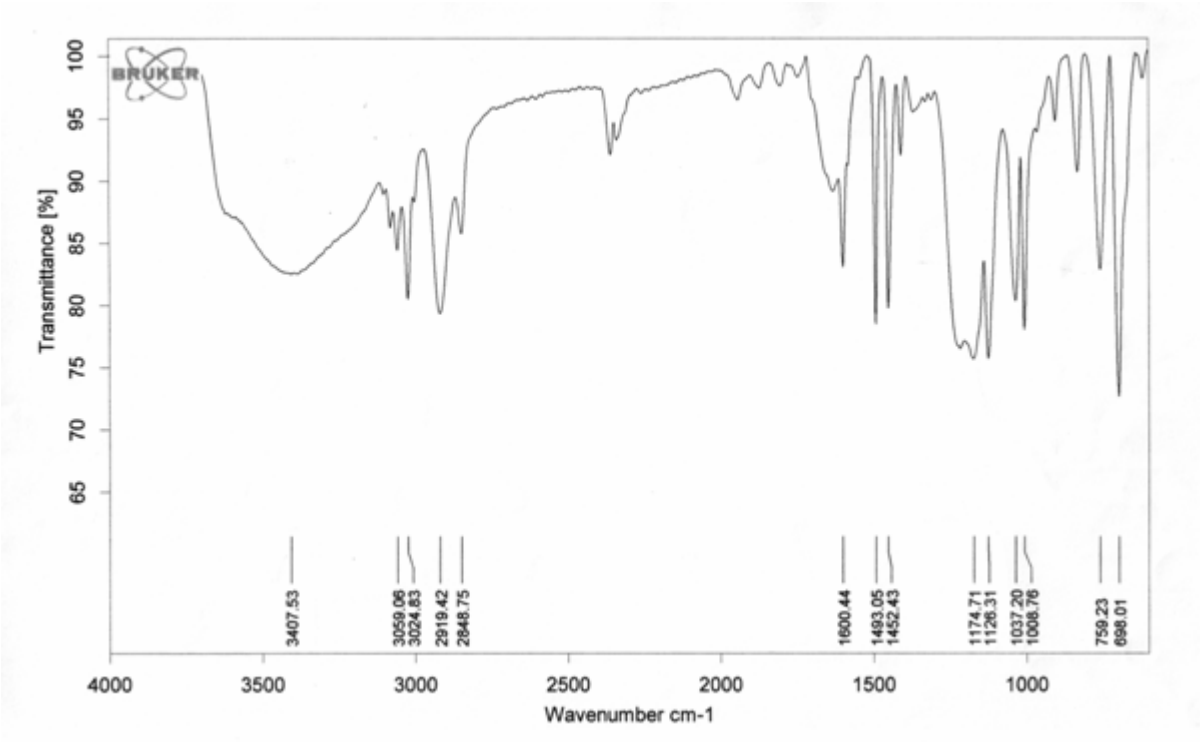
สำหรับพอลิเมอร์ที่สนใจเลือกมาศึกษาในขั้นตอนนี้คือพอลิสไตรีน เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ทั่วไปที่มีราคาไม่แพงและโครงสร้างโมเลกุลประกอบไปด้วยวงแหวนเบนซีน ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันได้โดยง่ายเมื่อทำปฏิกิริยากับสาร sulfonating agent บางชนิด เช่น กรดซัลฟูริค

รูปที่ 9 และรูปที่ 10 แสดงสเปคตรัม FTIR ของพอลิสไตรีนก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน ซึ่งจะสังเกตพบพีคใหม่เกิดขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1037 และ 1126 cm^{-1} ในสเปคตรัมของพอลิเมอร์หลังการดัดแปร ซึ่งพีคดังกล่าวแสดงถึงการสั่นของพันธะเคมีในหมู่ SO_3H ในแบบยืดแบบสมมาตร ν_{sym}(-S=O) และยืดแบบไม่สมมาตร ν_{sym}(-S=O) ตามลำดับ นอกจากนั้นจากสเปคตรัมดังกล่าวยังสามารถสังเกตพบพีคที่ตำแหน่ง 3407 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะ O-H อันเกิดจากการมีหมู่กรดซัลโฟนิค รวมทั้งอาจจะเกิดจากความชื้นที่ดูดซับอยู่บนแผ่นเยื่อด้วยเช่นกัน

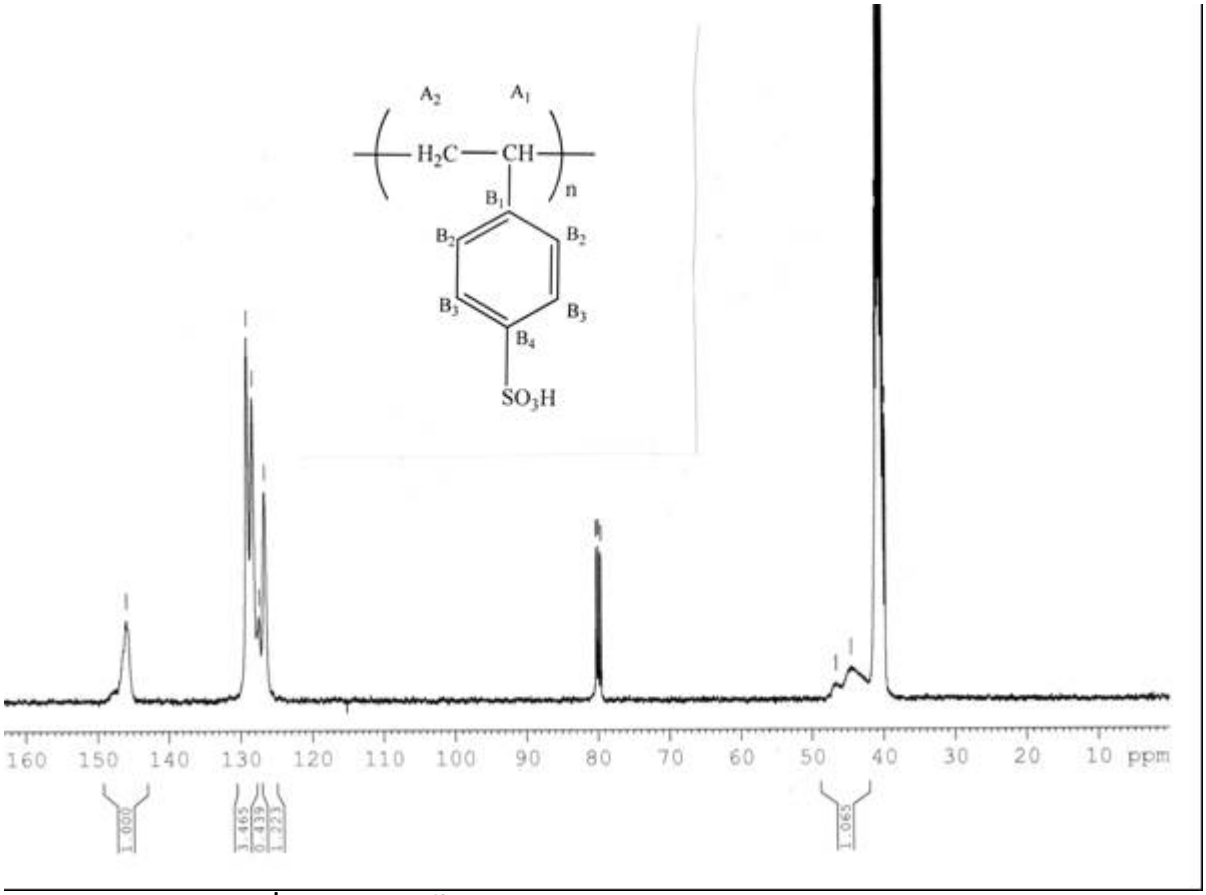
นอกจากนั้น เมื่อพิจารณาสเปคตรัม ^{13}C-NMR ของซัลโฟเนตพอลิสไตรีน ในรูปที่ 11 จะพบพีคที่ตำแหน่ง 127.4 ppm (สัญญาลักษณ์ B_4) ซึ่งแสดงถึงคาร์บอนในหมู่กรดซัลโฟนิค ในขณะที่พีคที่ตำแหน่งอื่นๆ เช่น 41 และ 44.5 ppm เกิดจากคาร์บอนในหมู่เมธิลีนและหมู่ CH ตามลำดับ ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 146, 126.7 และ 128.3 ppm เกิดจากคาร์บอนในวงแหวนเบนซีน (B_1, B_2, B_3) ซึ่งผลจากสเปคตรัม FTIR และ NMR ข้างต้น เพียงพอที่จะใช้ยืนยันได้ว่ามีซัลโฟเนตพอลิสไตรีนเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดังกล่าวจริง



รูปที่ 9 สเปคตรัม FTIR ของพอลิสไตรีน



รูปที่ 10 สเปคตรัม FTIR ของพอลิสไตรีนหลังทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

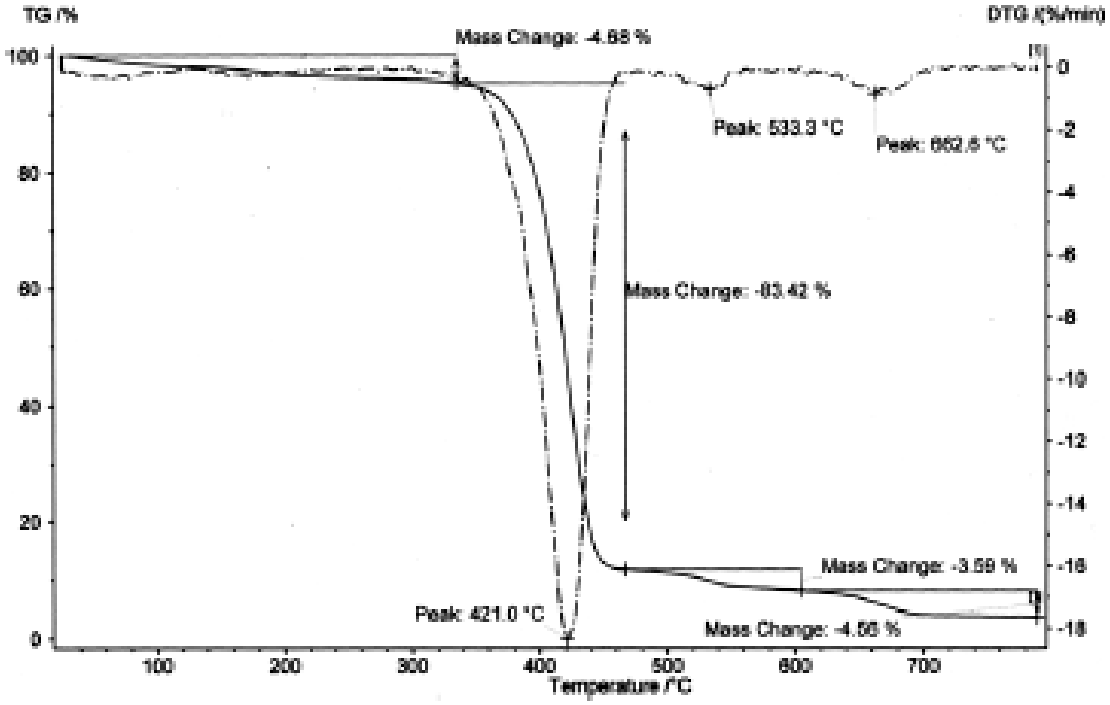


รูปที่ 11 สเปคตรัม ^{13}C-NMR ของพอลิสไตรีนหลังทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

จากการไตเตรตหาปริมาณหมู่แทนที่ (DS) ประเภทซัลโฟเนตในพอลิสไตรีนที่ผ่านการดัดแปรโดยใช้สารโพรพิโอนิลซัลเฟต 50 มิลลิลิตร ทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ 9 กรัม พบว่ามีค่า DS เท่ากับ 4.0 (mmole/100g PS) ซึ่งค่า DS จะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเป็น 18.3 (mmole/100g PS) เมื่อสารโพรพิโอนิลซัลเฟตที่ใช้ทำปฏิกิริยามีสัดส่วนมากขึ้นเป็น 300 มิลลิลิตร นอกจากนั้นยังพบว่าค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อซัลโฟเนตพอลิสไตรีนก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารโพรพิโอนิลซัลเฟตเช่นเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณสารโพรพอโอนิลซัลเฟตในการทำปฏิกิริยาเลยระดับนี้ไป พบว่าพอลิเมอร์ดัดแปรที่ได้จะไม่สามารถตกตะกอนแยกในเมธานอลได้ เนื่องจากระดับหมู่แทนที่และสภาพขั้วของพอลิสไตรีนดัดแปรดังกล่าวอาจจะสูงมากเกินไปจนกระทั่งละลายได้ในเมธานอล ดังนั้นพอลิเมอร์ดัดแปรในกลุ่มที่มีการแทนที่สูงเกินไปจึงไม่น่าสนใจที่จะนำไปผสมขึ้นรูปและใช้งานต่อ ในขณะที่ซัลโฟเนตพอลิสไตรีนที่ผ่านการดัดแปรโดยใช้สารโพรพิโอนิลซัลเฟตในปริมาณที่ต่ำเกินไป (50 มิลลิลิตร) จะยังคงมีปริมาณหมู่แทนที่ต่ำเกินไปและอาจจะส่งผลต่อค่าการบวมตัวในน้ำและค่าการนำโปรตอนที่ต่ำ

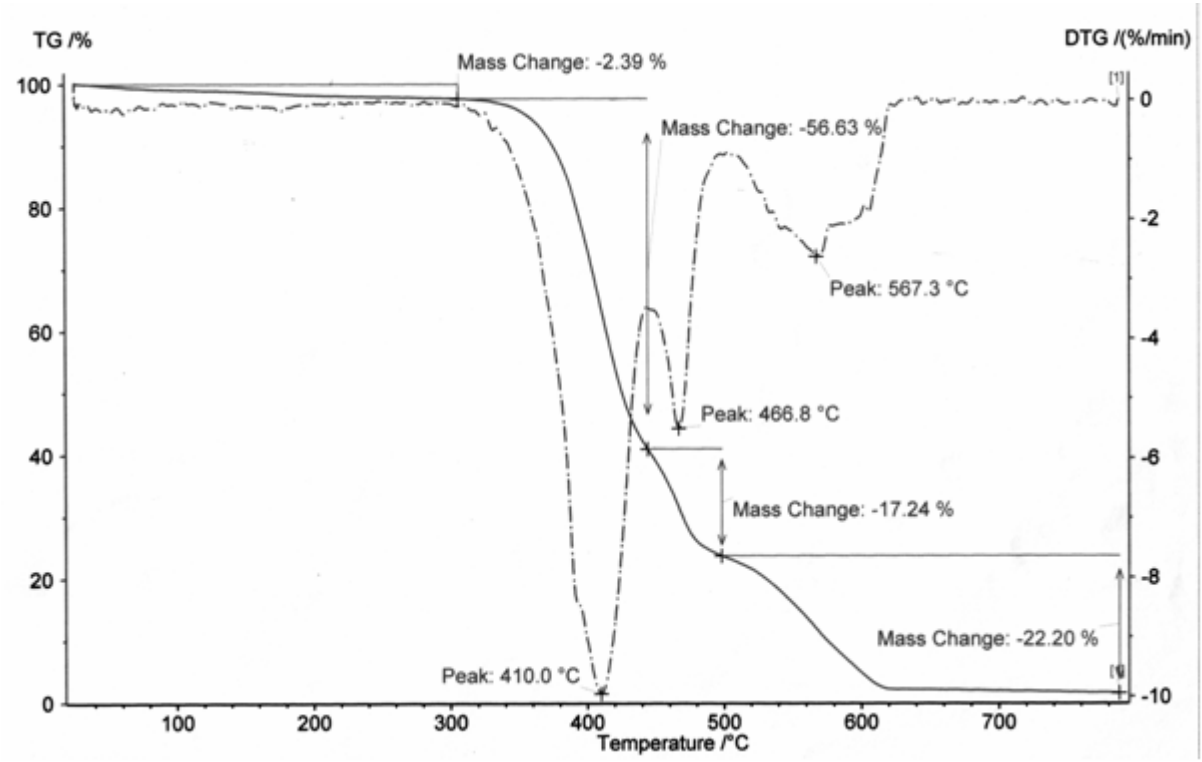
สมบัติทางความร้อน

รูปที่ 12 แสดง TGA เทอร์โมแกรมของซัลโฟเนตพอลิสไตรีน (ระดับการแทนที่ DS = 4.0) ซึ่งจะสังเกตพบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักลดลงเล็กน้อย (4.7 %) ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 80 กับ 160 องศาเซลเซียส อันเนื่องมาจากการสูญเสียน้ำหรือความชื้นที่ดูดซับอยู่ในแผ่นเยื่อดังกล่าว จากนั้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักอีกครั้ง (ร้อยละ 83.42) ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 360 ถึง 460 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลซัลโฟเนตพอลิสไตรีน (depolymerization) จากนั้น ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 500 ถึง 700 องศาเซลเซียส จะเกิดการสูญเสียน้ำหนักครั้งสุดท้าย ซึ่งเป็นการเสื่อมสภาพของของแข็ง (residual solid) ที่เหลืออยู่

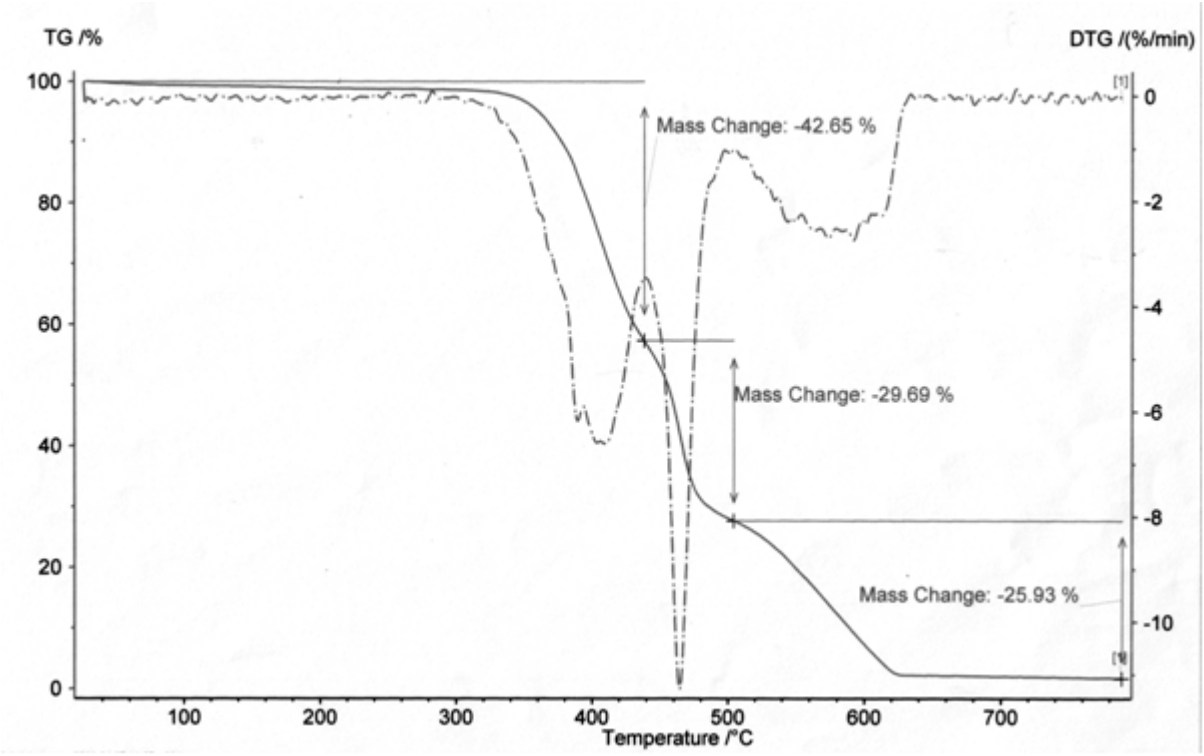


รูปที่ 12 TGA เทอร์โมแกรมของซัลโฟเนตพอลิสไตรีน

เมื่อนำซัลโฟเนตพอลิสไตรีนไปผสมกับ PVDF (ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก) พบว่า TGA เทอร์โมแกรมที่ได้ (รูปที่ 13) มีลักษณะเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย กล่าวคือการสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรก จะลดเหลือเพียงร้อยละ 2.4 อันเนื่องมาจากความจริงที่ว่าสัดส่วนของซัลโฟเนตพอลิสไตรีน (ซึ่งมีสภาพขั้วสูงและชอบดูดน้ำ) นั้นลดลง นอกจากนั้นจะสังเกตพบพีคที่เป็นอนุพันธ์ของเทอร์โทแกรมดังกล่าวเกิดขึ้นใหม่ 2 พีค ที่ตำแหน่งอุณหภูมิ 466.8 และที่ 576.2 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของการเสื่อมสภาพของ PVDF สำหรับ TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วน PVDF มากขึ้น (ร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก) (รูปที่ 14) พบว่ามีลักษณะคล้ายกันในด้านของจำนวนของการเกิดการเปลี่ยนแปลง (transition) และช่วงอุณหภูมิที่เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลง (onset temperature) แต่อย่างไรก็ตามมีข้อสังเกตว่าร้อยละของการสูญเสียน้ำหนักในช่วงการเปลี่ยนแปลงที่เกี่ยวข้องกับของเฟส PVDF จะมีปริมาณมากขึ้นในขณะที่ร้อยละดังกล่าวที่เกี่ยวข้องกับเฟสของซัลโฟเนตพอลิสไตรีน จะมีแนวโน้มลดลง แต่หากจะกล่าวโดยสรุปแล้วถือได้ว่าแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมทั้งหมดในที่นี้ มีความสเถียรทางความร้อนสูงถึง 300 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิในการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงประเภท DMFC มาก (ปกติอยู่ที่ 90-120 องศาเซลเซียส)



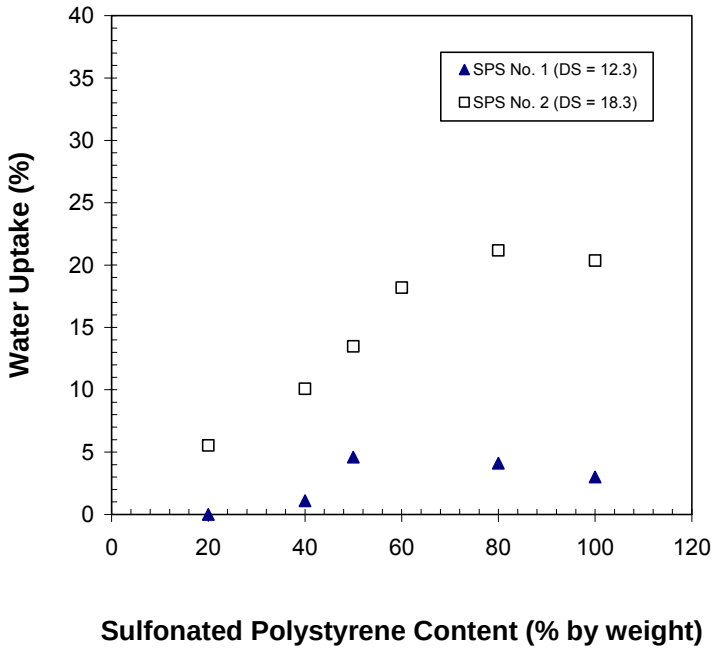
รูปที่ 13 TGA เทอร์โทแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิสไตรีนกับ PVDF
(สัดส่วนผสมร้อยละ 60/40 โดยน้ำหนัก)



รูปที่ 14 TGA เทอร์โทแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิสไตรีนกับ PVDF
(สัดส่วนผสมร้อยละ 40/60 โดยน้ำหนัก)

ค่าการดูดน้ำ

รูปที่ 15 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม 2 กลุ่ม ตามปริมาณซัลโฟเนตพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้น สำหรับแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมประเภทที่ใช้ซัลโฟเนตพอลิเมอร์ที่มีค่า DS หรือปริมาณหมู่แทนที่เท่ากับ 4.0 พบว่าค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมมีค่าต่ำมาก (ไม่ว่าจะเป็นพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนเท่าใดก็ตาม) ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากการที่ซัลโฟเนตพอลิเมอร์ดังกล่าวมีปริมาณหมู่แทนที่และสภาพความเป็นขั้วที่ยังไม่สูงมากพอ และดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงไม่ได้สนใจที่จะศึกษาและพัฒนาแผ่นเยื่อจากพอลิเมอร์ผสมในกลุ่มดังกล่าว (เนื่องจากโมเลกุลน้ำเป็นปัจจัยที่สำคัญในการช่วยสนับสนุนให้แผ่นเยื่ออิเลคโตรไลท์ประเภทนี้นำโปรตอนได้ตามกลไกแบบ vehicle [39]



รูปที่ 15 ค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม ระหว่างซัลโฟเนตพอลิสไตรีนกับ PVDF ที่สัดส่วนผสมต่างๆ (โดยมีซัลโฟเนตพอลิสไตรีน (SPS) 2 ชนิดที่ใช้ศึกษา คือ ปริมาณหมู่แทนที่ 12.3 และ 18.3)

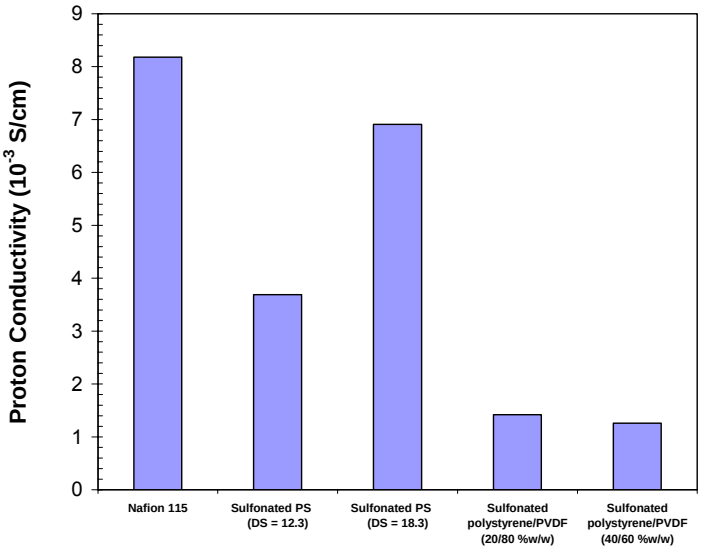
เพื่อที่จะปรับปรุงแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมให้มีค่าการดูดน้ำมากขึ้นผู้วิจัยจึงได้พิจารณาใช้ซัลโฟเนตพอลิสไตรีนชนิดที่มีปริมาณหมู่แทนที่สูงขึ้น (DS = 18.3) มาผสมกับ PVDF เพื่อศึกษาและพัฒนาต่อไป ซึ่งจากกราฟในรูปที่ 15 จะเห็นได้ว่าค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมในกลุ่มดังกล่าวมีค่าสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดและมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณซัลโฟเนตพอลิสไตรีนที่เพิ่มมากขึ้น

การนำโปรตอน

รูปที่ 16 แสดงการเปรียบเทียบค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อชนิดต่างๆ ซึ่งจะเห็นได้ว่าแผ่นเยื่อซัลโฟเนตพอลิสไตรีนมีค่าการนำโปรตอนสูงขึ้นจาก 3.69×10^{-3} เป็น 6.91×10^{-3} S/cm เมื่อพอลิเมอร์ที่ใช้มีปริมาณหมู่แทนที่หรือมีค่า DS เพิ่มขึ้นจาก 4.0 เป็น 18.3 นอกจากนั้นยังพบว่าค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อชนิดหลังที่กล่าวถึง มีค่าใกล้เคียงกับของแผ่นเยื่อ Nafion115 ที่ได้ทดสอบภายใต้สภาวะและวิธีการเดียวกัน

เมื่อทำการผสม PVDF ในปริมาณร้อยละ 20 และหรือ 40 โดยน้ำหนัก ลงไปในซัลโฟเนตพอลิสไตรีน (ชนิดที่มีค่า DS เท่ากับ 18.3) พบว่าค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมลดลงจนถึง 1.42×10^{-3} และ 1.26×10^{-3} S/cm ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากค่าการดูดน้ำที่ลดลง ทำให้การส่งผ่านโปรตอนในแผ่นเยื่อ (โดยอาศัยน้ำเป็นพาหนะ) เกิดขึ้นได้ไม่ดี

มีข้อสังเกตว่าค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมทั้ง 2 ชนิดที่กล่าวถึงข้างต้น มีค่าใกล้เคียงกันมากทั้งๆ ที่สัดส่วนปริมาณซัลโฟเนตพอลิสไตรีนนั้นต่างกัน ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากแผ่นเยื่อทั้ง 2 ชนิดมีปริมาณ PVDF ที่สูง และ PVDF จะกลายเป็นเฟสหลักหรือเฟสต่อเนื่องในโครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมทั้ง 2 กรณี ดังนั้นการนำโปรตอนผ่านเฟสที่เกลียดน้ำ (hydrophobic) จึงมีค่าต่ำพอๆ กัน



รูปที่ 16 ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อชนิดต่างๆ

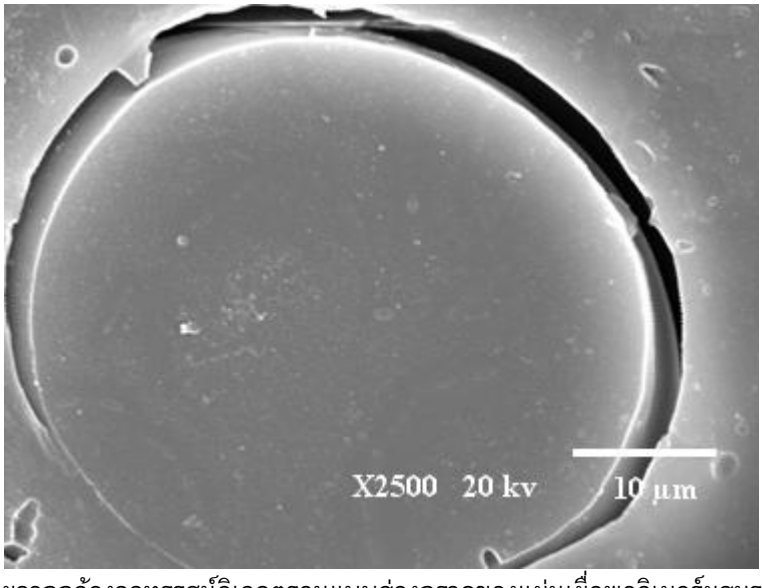
อนึ่ง สำหรับแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซัลโฟเนตพอลิสไตรีนในสัดส่วนที่มากขึ้น (ร้อยละ 40 ขึ้นไป) พบว่าไม่สามารถทำสอบและรายงานค่าการนำโปรตอนได้ (หรือทดสอบได้แต่ค่าที่วัดได้จะไม่ถูกต้อง) เนื่องจากพอลิเมอร์ทั้ง 2 เฟสในแผ่นเยื่อไม่เข้ากัน (incompatible) ตัวอย่างเช่น ใน พอลิเมอร์ผสมสัดส่วน 50/50 โดยน้ำหนัก พบว่าแผ่นเยื่อจะแยกออกเป็น 2 ชั้น โดยชั้นบนคือ PVDF ในขณะที่ชั้นล่างคือซัลโฟเนตพอลิสไตรีน (ซึ่งมีสภาพขั้วสูงกว่าและยึดเกาะกับผิวกระจกได้ดี)

การซึมผ่านของเมธานอล

จากการวัดค่าการซึมผ่านของเมธานอลในแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่ประกอบด้วยซัลโฟเนตพอลิสไตรีน (DS = 18.3) ในสัดส่วนร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก พบว่าไม่มีพีคของเมธานอลเกิดขึ้นใน GC โครมาโตแกรม แสดงว่าเมธานอลไม่สามารถซึมผ่านแผ่นเยื่อดังกล่าวได้ในช่วงเวลาที่ทดสอบ

อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มสัดส่วนของซัลโฟเนตพอลิสไตรีนในพอลิเมอร์ผสมเป็นร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก พบว่ามีพีคของเมธานอลเกิดขึ้นใน GC โครมาโตแกรม และเมื่อทำการคำนวณหาค่าการซึมผ่านของเมธานอลในแผ่นเยื่อดังกล่าวพบว่ามีค่าเท่ากับ 9.8×10^{-9} cm^2/sec ซึ่งค่าดังกล่าวต่ำกว่าของแผ่นเยื่อ Nafion 115 ซึ่งวัดได้เท่ากับ 3.39×10^{-7} cm^2/sec

การที่แผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมมีค่าการซึมผ่านของเมธานอลเพิ่มสูงขึ้น ตามสัดส่วนซัลโฟเนตพอลิสไตรีนน่าจะมีสาเหตุมาจากปัจจัยหลายประการ เช่นค่าการดูดน้ำที่เพิ่มขึ้นรวมทั้งการไม่เข้ากัน (incompatibility) ระหว่างพอลิเมอร์ทั้ง 2 เฟสในพอลิเมอร์ผสม ซึ่งส่งผลให้การยึดเกาะระหว่างเฟสไม่ดีและมีช่องว่างที่เมธานอลอาจจะทะลุทะลวงผ่านแผ่นเยื่อไปได้มาก ดังแสดงในรูปที่ 17



รูปที่ 17 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราดของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิสไตรีนกับ PVDF (ที่สัดส่วนผสมร้อยละ 40/60 โดยน้ำหนัก)

สำหรับแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่ประกอบด้วยซัลโฟเนตพอลิสไตรีนในสัดส่วนตั้งแต่ร้อยละ 40 ขึ้นไป พบว่าแผ่นเยื่อ ที่ได้เกิดการแยกเฟสอย่างรุนแรงมากและแผ่นเยื่อมีลักษณะเปราะทำให้ไม่สามารถนำไปยึดเข้ากับชุด diffusion cell สำหรับทดสอบวัดค่าการซึมผ่านของเมธานอลได้ เว้นแต่ว่าจะมีการปรับปรุงการเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ทั้ง 2 เฟส เสียก่อน เช่นโดยการเติมบล็อคโคพอลิเมอร์ชนิดที่เหมาะสมลงไป

ผลกระทบของบล็อคโคพอลิเมอร์

ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วข้างต้นว่า ประเด็นที่สำคัญที่เป็นข้อสังเกตที่ได้จากการดำเนินงานวิจัยฯ คือการที่พบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVDF กับซัลโฟเนตพอลิสไตรีนมีแนวโน้มที่จะไม่เข้ากัน (incompatible) ในบางอัตราส่วนผสม โดยเกิดการแยกเฟสที่สามารถสังเกตได้ด้วยสายตา โดยมีอาการแยกออกเป็นฟิลม์ 2 ชั้นและหรือมีการแยกเฟสเป็นอนุภาคของเฟสรอง (minor phase) แทรกอยู่ในเฟสต่อเนื่องของเฟสหลัก (major phase) อย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอัตราส่วนผสมที่มีซัลโฟเนตพอลิสไตรีนเกินร้อยละ 30

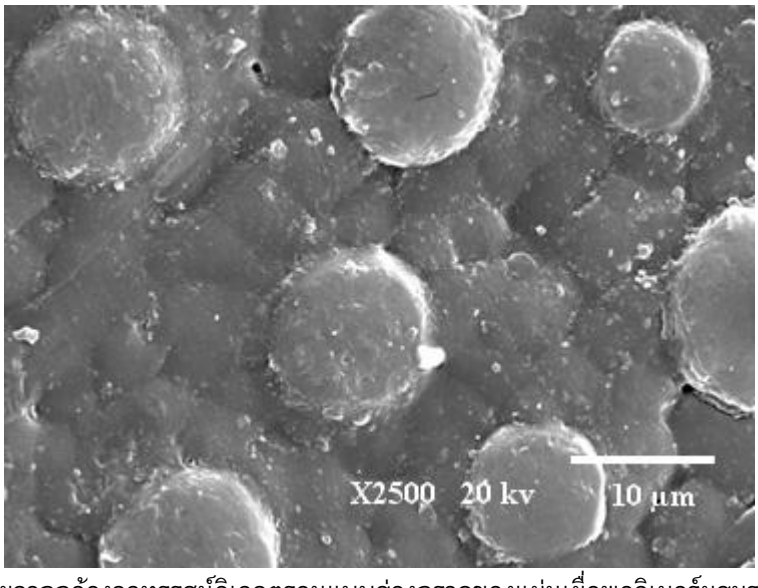
ผลจากการที่ได้พอลิเมอร์ผสมที่ไม่เข้ากัน อาจจะทำให้แผ่นเยื่อที่เตรียมได้ขาดสมบัติที่เหมาะสม (เช่นสมบัติเชิงกล) สำหรับนำไปใช้งาน ยกเว้นว่าจะเลือกใช้แผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซัลโฟเนตพอลิสไตรีนน้อยๆ ซึ่งจะไม่เกิดการแยกเฟส แต่อย่างไรก็ตามแผ่นเยื่อในสูตรดังกล่าวอาจจะมีข้อเสียในด้านของสมบัติด้านการนำโปรตอนที่ต่ำ

ดังนั้น เพื่อที่จะปรับปรุงความสามารถในการผสมเข้ากันได้ (compatibility) และสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVDF กับซัลโฟเนตพอลิสไตรีน ผู้วิจัยฯ จึงได้มีแนวคิดที่จะทำการเติมสารช่วยผสมหรือบล็อกโคพอลิเมอร์ ลงไป โดยในที่นี้จะทำการศึกษาผลกระทบของสาร PS-b-PMMA บล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVDF กับซัลโฟเนตพอลิสไตรีน

การเลือกใช้ PS-*b*-PMMA มาเป็นสารช่วยผสมสำหรับงานวิจัยครั้งนี้ เนื่องจากเชื่อว่าบล็อคของ PMMA ในโคพอลิเมอร์จะสามารถเข้ากันได้ดีเป็นเนื่อเดียวกัน (miscible) กับ PVDF ในขณะที่บล็อคของ PS จะสามารถเข้ากันได้กับ sulfonated PS (ซึ่ง sPS นั้นจะเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันไปเพียงบางส่วน) โดยในที่นี้ได้ทำการสังเคราะห์บล็อคโคพอลิเมอร์ดังกล่าวโดยใช้สาร tetraethyl thiuramdisulfide (TD) มาเป็นสาร iniferter โดยใช้กลไกแบบ controlled radical polymerization และจากการวิเคราะห์โครงสร้างของบล็อคโคพอลิเมอร์ ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค

^{1}H-NMR และเทคนิค GPC พบว่าโคพอลิเมอร์ดังกล่าวมีอัตราส่วน PS/PMMA เท่ากับ 57/43 และมีค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 164,443 g/mol

เมื่อเติมสารบล็อกโคพอลิเมอร์ในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ลงไปในพอลิเมอร์ผสม sPS/PVDF (40/60 %w/w) พบว่าแผ่นเยื่อมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น สังเกตได้จากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเลคตรอนของแผ่นเยื่อดังกล่าวที่ปราศจากร่องรอยของรูหรือช่องว่างระหว่างเฟส (รูปที่ 18) ซึ่งเป็นผลเนื่องมากการที่สารบล็อคโคพอลิเมอร์ดังกล่าวทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมให้พอลิเมอร์ทั้ง 2 เฟส ยึดเกาะกันได้ดีขึ้น



รูปที่ 18 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราดของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิสไตรีนกับ PVDF (ที่สัดส่วนผสมร้อยละ 40/60 โดยน้ำหนัก) ที่เติมสารช่วยผสม PS-b-PMMA ลงไปในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

หลักฐานทางอ้อมที่สำคัญที่ช่วยสนับสนุนประสิทธิภาพการทำหน้าที่เป็นสารช่วยผสม (compatibilizing efficacy) ของโคพอลิเมอร์ดังกล่าวคือ สมบัติเชิงกลของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจากการพิจารณาผลการทดลองในตารางที่ 3 จะเห็นได้ว่าแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม sPS/PVDF (40/60 %w/w) มีค่าการทนแรงดึงสูงขึ้นจาก 6.85 MPa เป็น 12.0 MPa เมื่อเติมโคพอลิเมอร์ลงไป แต่อย่างไรก็ตาม ค่าการยืดตัวของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวยังคงต่ำอยู่ (มีค่าประมาณร้อยละ 5) แม้ว่าจะเติมสารโคพอลิเมอร์ผลงไปแล้วก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจากในส่วนที่เป็นซัลโฟเนตพอลิสไตรีนที่มีความแข็งและเปราะสูง ดังนั้นในกรณีนี้จะมีข้อสังเกตที่น่าสนใจว่าควรจะพิจารณาใช้ซัลโฟเนตพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความเหนียวมากกว่า มาทำการผสมเข้ากับ PVDF และพัฒนาเป็นแผ่นเยื่ออิเลคโตรไลท์ สำหรับงานด้านเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

นอกจากการเปลี่ยนแปลงทางด้านการทนแรงดึงแล้ว การเติมบล็อกโคพอลิเมอร์ลงไป ยังส่งผลต่อสมบัติด้านการทนต่อการซึมผ่านของเมธานอลในแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวด้วย โดยเมื่อพิจารณาจากตารางที่ 3 จะเห็นได้ว่าแผ่นเยื่อที่เติมโคพอลิเมอร์ผสมลงไปจะไม่มีการซึมผ่านของเมธานอล ซึ่งสะท้อนให้เห็นถึงการเข้ากันของพอลิเมอร์ทั้ง 2 เฟสที่ดีขึ้น สำหรับค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อนั้นไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเติมโคพอลิเมอร์ลงไป ในขณะที่ค่าการนำโปรตอนจะเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งยังไม่สามารถอธิบายได้แน่ชัดในขณะนี้ แต่คาดว่าน่าจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างสัณฐานวิทยาในแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม

ตารางที่ 3 สมบัติของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิสไตรีน (sPS) กับ PVDF (สัดส่วนผสม 40/60 โดยน้ำหนัก)

แผ่นเยื่อ	ค่าการทนแรงดึง (MPa)	ค่าการซึมผ่านของเมธานอล (cm^2/sec)	ค่าการนำโปรตอน (S/cm)	ค่าการดูดน้ำ (%)
sPS/PVDF	6.85	9.8×10^{-9}	1.26×10^{-3}	10.09
sPS/PVDF + block copolymer	12.00	ไม่มีการซึมผ่านของเมธานอล	3.86×10^{-3}	10.00

สมบัติของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่าง sulfonated SEBS กับ PVDF

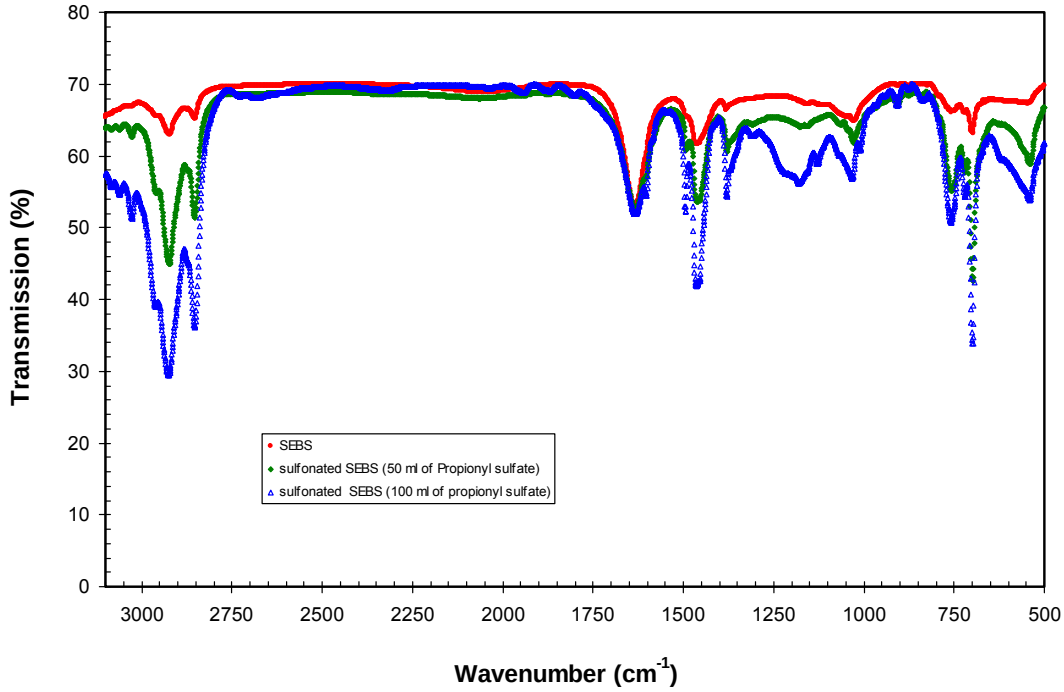
จากการทดลองที่ผ่านมา จะเห็นได้ว่าเราสามารถเตรียมซัลโฟเนตพอลิเมอร์ ชนิดต่างๆ ขึ้นมาได้โดยการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับสารเคมี sulfonating agent ที่เหมาะสมและสามารถปรับปรุงสมบัติด้านการทนต่อเมธานอลของแผ่นเยื่อซัลโฟเนตพอลิเมอร์ได้โดยการเติม PVDF ลงไปผสมในปริมาณที่เหมาะสม นอกจากนั้นยังสามารถปรับปรุงการเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ที่นำมาผสมเพื่อเตรียมเป็นแผ่นเยื่อ โดยการเติมสารช่วยผสม เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์ประเภทที่เหมาะสม

อย่างไรก็ตาม การใช้ซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนมาพัฒนาเป็นแผ่นเยื่ออิเลคโตรไลท์ จะมีปัญหาในด้านของราคาวัตถุดิบและการขยายสเกลการผลิต ในขณะที่การใช้ซัลโฟเนตพอลิสไตรีนแทนนั้น แม้ว่าจะราคาถูกลงมากและสามารถผลิตได้ในปริมาณสูง แต่พอลิเมอร์ดังกล่าวยังคงมีข้อจำกัดในด้านของสมบัติเชิงกล ดังนั้นในงานวิจัยขั้นต่อไป จึงสนใจที่จะเลือก styrene-*b*-ethylene-butylene-*b*-styrene [SEBS] ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์มาศึกษาและพัฒนาต่อไป ทั้งนี้เนื่องจากลักษณะเด่นของ SEBS ที่สำคัญ 2 ประการ คือ

1. SEBS เป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ ซึ่งมีสมบัติเด่นในด้านของความเหนียวและการยืดตัว ดังนั้นจึงน่าที่จะช่วยลดปัญหาในด้านของความเปราะของแผ่นเยื่อลงไปได้
2. โมเลกุล SEBS ประกอบไปด้วยหน่วยซ้ำสไตรีน ซึ่งมีวงแหวนเบนซีนอยู่ในโครงสร้าง ดังนั้นจึงคาดว่าพอลิเมอร์ดังกล่าวจึงน่าที่จะสามารถผ่านการดัดแปรโดยปฏิกิริยาซัลโฟเนชันได้ ในกลไกและวิธีการคล้ายกับกรณีของพอลิสไตรีน ที่กล่าวถึงข้างต้น

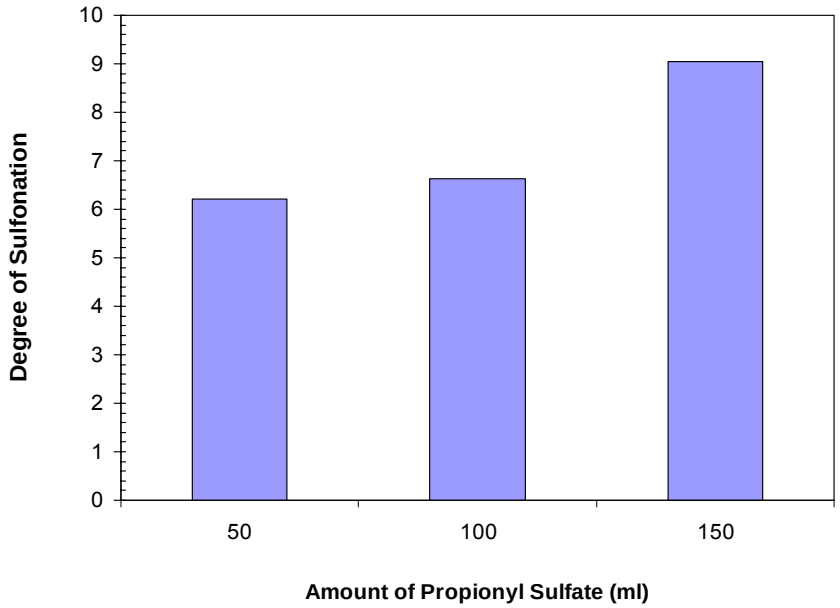
การดัดแปร SEBS ด้วยปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

รูปที่ 19 แสดงสเปคตรา FTIR ของ SEBS ก่อนและหลังผ่านการดัดแปรด้วยปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่าพอลิเมอร์ที่ผ่านการดัดแปรจะมีพีคใหม่ปรากฏขึ้นที่ตำแหน่ง 1029 cm^{-1} (การยืดแบบสมมาตรของพันธะ S-O ในหมู่กรดซัลโฟนิค) และ 1180 cm^{-1} (การยืดแบบสมมาตรของพันธะ S-O ในหมู่กรดซัลโฟนิค) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ที่ผ่านการดัดแปรคือซัลโฟเนต SEBS



รูปที่ 19 สเปคตรา FTIR ของ SEBS ก่อนและหลังผ่านการดัดแปรด้วยปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

ในด้านของปริมาณหมู่แทนที่ที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์ดัดแปร พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารโพรพิโอนิลซัลเฟตที่เติมลงไป (รูปที่ 20) แต่อย่างไรก็ตามหากเติมสาร sulfonating agent ดังกล่าวลงไปในปริมาณมากเกินไป (มากกว่า 150 มิลลิลิตรต่อพอลิเมอร์ SEBS ในปริมาณ 9 กรัม) พบว่าพอลิเมอร์ดัดแปรที่ได้จะมีสภาพขั้วสูงมาก จนกระทั่งละลายได้ในน้ำและเมธานอล ซึ่งไม่เหมาะที่จะนำไปขึ้นรูปเพื่อใช้เป็นแผ่นเยื่อต่อไป สำหรับปริมาณหมู่แทนที่ที่เหมาะสมในที่นี้คือ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโดยใช้โพรพิโอนิลซัลเฟตในปริมาณ 50 มิลลิลิตร ซึ่งให้พอลิเมอร์ดัดแปรที่มีปริมาณหมู่แทนที่ 6.2 (%) และใช้สารเคมีในการทำปฏิกิริยาในปริมาณที่ไม่มากเกินไป

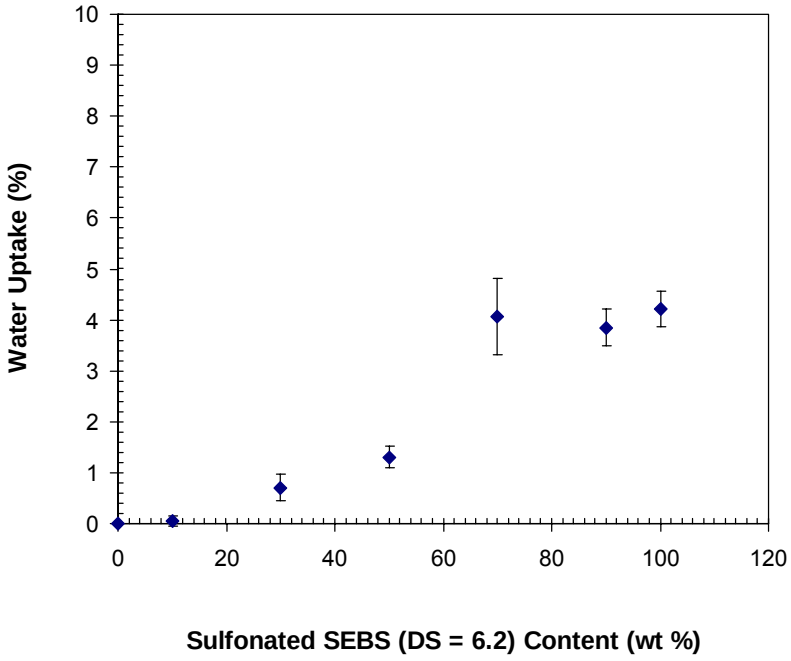


รูปที่ 20 การเปลี่ยนแปลงปริมาณหมู่แทนที่ซัลโฟเนตของแผ่นเยื่อตามปริมาณสารโพรพิโอนิลซัลเฟต

สมบัติด้านการดูดซับน้ำ

จากรูปที่ 21 จะพบว่าแผ่นเยื่อซัลโฟเนต SEBS ที่ยังไม่ได้นำไปผสมกับ PVDF มีค่าปริมาณการดูดน้ำเท่ากับร้อยละ 4 ซึ่งยังคงถือว่าค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับแผ่นเยื่อชนิดอื่นๆ เช่น sulfonated PEEK (30%) และแผ่นเยื่อ Nafion115 (20%) ในเบื้องต้น ผู้วิจัยฯ สันนิษฐานว่าเกิดจากการที่ SEBS มีลักษณะเป็นเทอร์โทพลาสติกอิลาสโตเมอร์และมีโครงสร้างแยกเฟสแบบโดเมน ซึ่งมีผลเทียบเท่ากับการที่พอลิเมอร์ดังกล่าวมีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล (pseudo crosslinking) ดังนั้นการแทรกตัวของโมเลกุลน้ำในโคพอลิเมอร์ดังกล่าวจึงมีขีดจำกัด

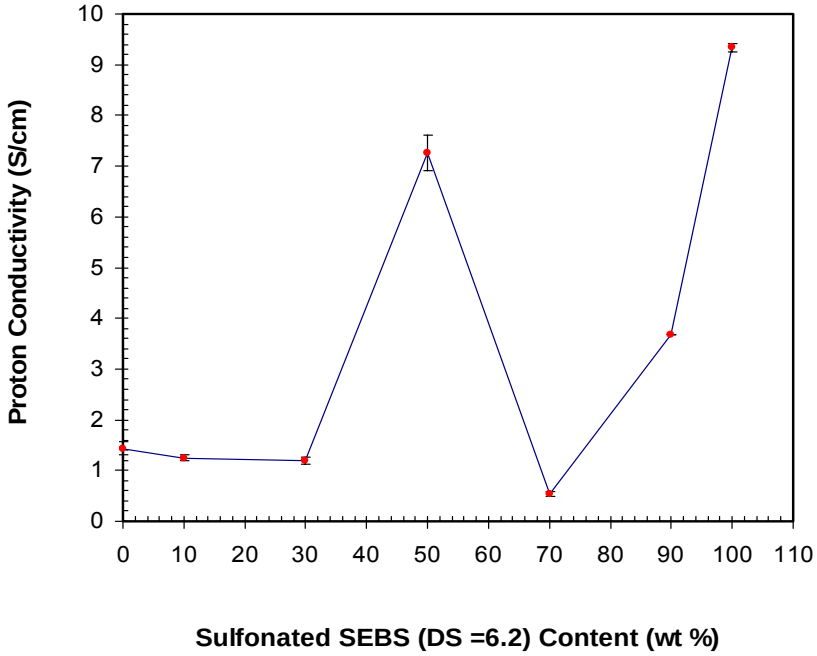
เมื่อนำซัลโฟเนต SEBS ดังกล่าวไปผสมกับ PVDF ในอัตราส่วนผสมต่างๆ พบว่าค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณสารซัลโฟเนต SEBS ที่ลดลงไป เนื่องจากซัลโฟเนต SEBS มีหมู่กรดซัลโฟนิคซึ่งมีสภาพขั้วสูงและสามารถดูดน้ำได้ดีกว่า PVDF



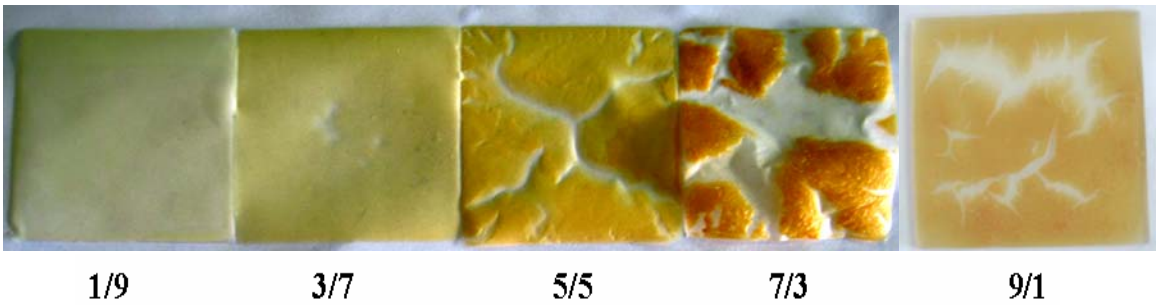
รูปที่ 21 ค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ซัลโฟเนต SEBS ในปริมาณต่างๆ

สมบัติด้านการนำโปรตอน

ในด้านของสมบัติด้านการนำโปรตอน กลับพบว่ามีแนวโน้มขึ้นลงไม่เป็นเส้นตรง [รูปที่ 22] โดยแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซัลโฟเนต SEBS ต่ำๆ (< 10-30 %) จะมีค่าการนำโปรตอนที่ต่ำมากเนื่องจากแผ่นเยื่อดังกล่าวมีปริมาณ water uptake ที่ต่ำ แต่เมื่อปริมาณซัลโฟเนต SEBS เพิ่มสูงขึ้นเป็นร้อยละ 50 ค่าการนำโปรตอนจะสูงขึ้นมาก จากนั้นจะลดลงอีกครั้งเมื่อปริมาณ SEBS เท่ากับร้อยละ 70-90 เนื่องจากแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่ได้เกิดการแยกเฟสและไม่เข้ากัน (incompatible) สังเกตได้จากรูปที่ 23 ซึ่งโครงสร้างการแยกเฟสในแบบดังกล่าวอาจจะส่งผลทำให้ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อลดลง สำหรับแผ่นเยื่อที่ทำจากซัลโฟเนต SEBS พบว่ามีค่าการนำโปรตอนเท่ากับ 9.34×10^{-3} S/cm ซึ่งสูงในระดับที่ใกล้เคียงกับแผ่นเยื่อ Nafion115 [1.3×10^{-2} S/cm]



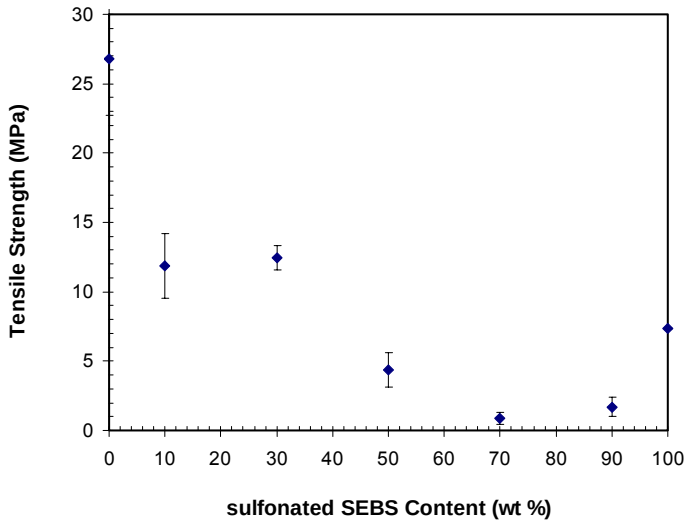
รูปที่ 22 ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ซัลโฟเนต SEBS ในปริมาณต่างๆ



รูปที่ 23 ภาพถ่ายแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนผสม PVDF/ซัลโฟเนต SEBS ต่างๆ

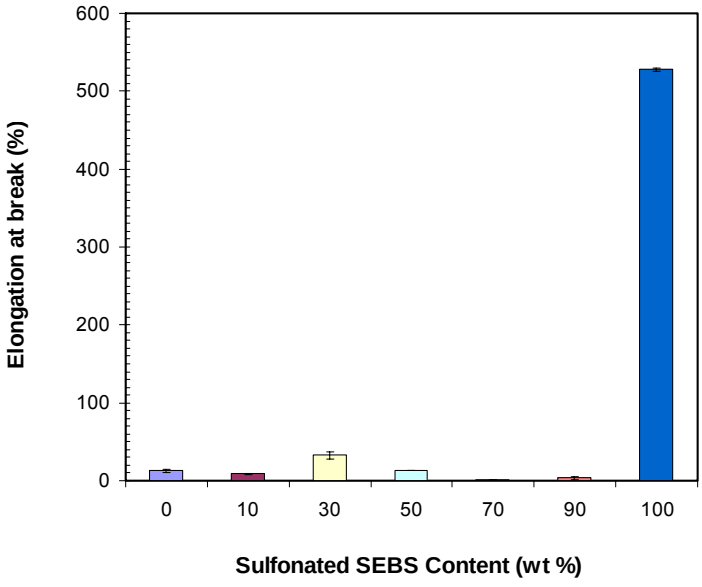
สมบัติเชิงกล

ในด้านของสมบัติเชิงกลพบว่าค่าการทนแรงดึงมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณซัลโฟเนต SEBS ที่เพิ่มขึ้น [รูปที่ 24] อย่างไรก็ตามมีข้อสังเกตว่าแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซัลโฟเนต SEBS สูงประมาณร้อยละ 50 ถึง 90 จะมีค่าการทนแรงดึงต่ำกว่าของแผ่นเยื่อที่ทำจากซัลโฟเนต SEBS ล้วนๆ เนื่องจากความจริงที่ว่าพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวเกิดการแยกเฟสและไม่เข้ากันจึงมีความแข็งแรงบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสที่ต่ำ



รูปที่ 24 ค่าการทนแรงดึงของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่เติมซัลโฟเนต SEBS ในปริมาณต่างๆ

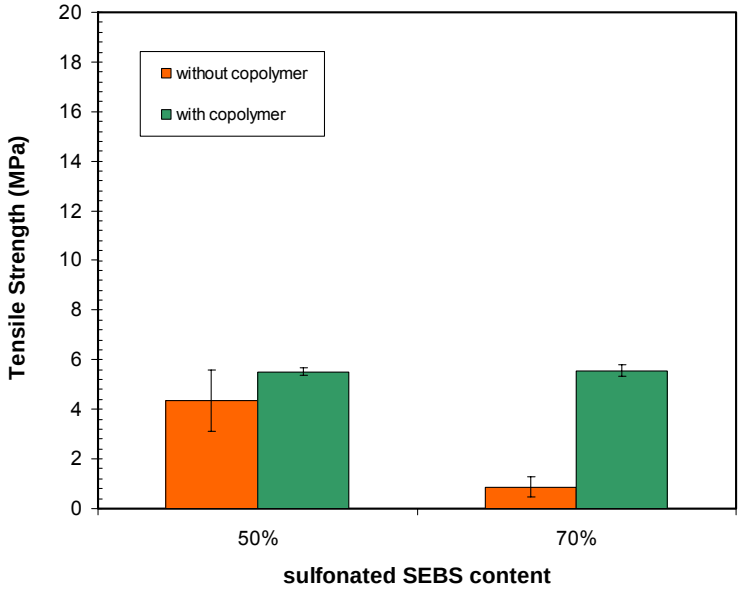
ในทำนองเดียวกัน ค่าการยืดตัวของพอลิเมอร์ผสมมีค่าต่ำกว่าค่าการยืดตัวของซัลโฟเนต SEBS [รูปที่ 25] ซึ่งอธิบายได้ด้วยเหตุผล 2 ประการคือ PVDF มีค่าการยืดตัวที่ต่ำกว่า SEBS ทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ SEBS น้อย (ร้อยละ 10 ถึง 30) ไม่แข็งแรง ในขณะที่ปริมาณ SEBS ที่มากขึ้นทำให้พอลิเมอร์ผสมเกิดการแยกเฟสและรอยต่อระหว่างเฟสมีความแข็งแรงต่ำ พอลิเมอร์ผสมขาดง่ายและมีค่าการยืดตัวที่ต่ำ



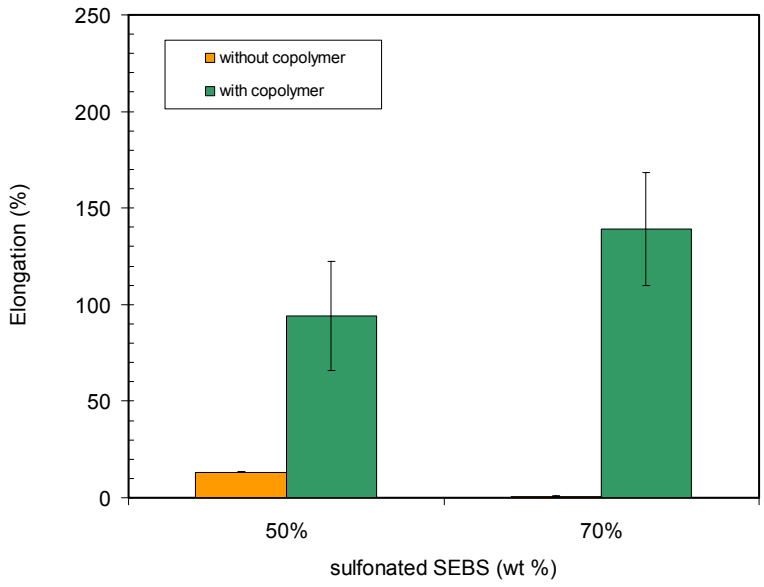
รูปที่ 25 ค่าการยืดตัวของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่เติมซัลโฟเนต SEBS ในปริมาณต่างๆ

ผลกระทบของการเติมบล็อคโคพอลิเมอร์

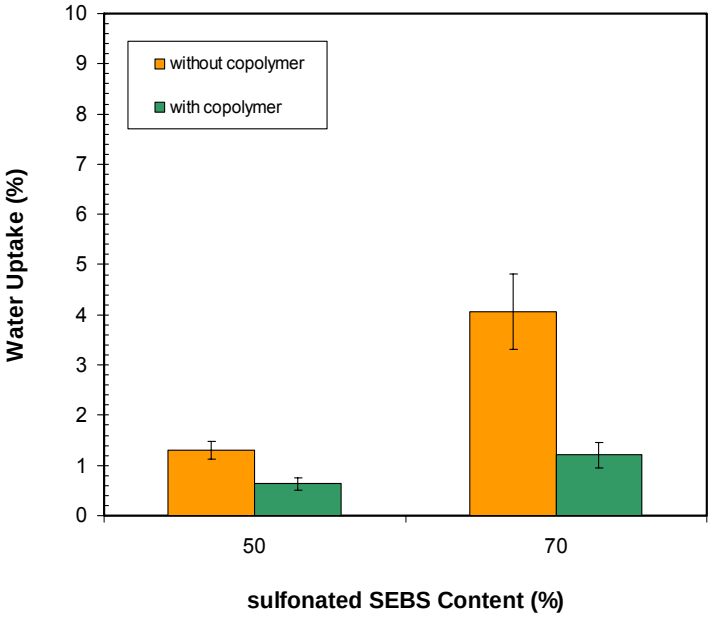
จากการเติม PS-*b*-PMMA บล็อคโคพอลิเมอร์ลงไปในพอลิเมอร์ผสมซัลโฟเนต SEBS/PVDF 2 ชุด ที่เลือกมาศึกษา (อัตราส่วน 50/50 และ 70/30 โดยน้ำหนัก) พบว่าแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมมีค่าการทนแรงดึงและค่าการยืดตัวที่สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด (รูปที่ 26 และ 27) นอกจากนั้น ยังพบว่าการเติมบล็อคโคพอลิเมอร์ดังกล่าวลงไป ส่งผลให้แผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมมีค่าการดูดน้ำที่ลดลง [รูปที่ 28] เนื่องจากช่องว่างระหว่างเฟสลดลงโดยสังเกตได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ [รูปที่ 30] ในขณะที่ค่าการนำโปรตอนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น [รูปที่ 29] เนื่องจากแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น โดยมีซัลโฟเนต SEBS เป็นเฟสที่มีความต่อเนื่องมากขึ้น



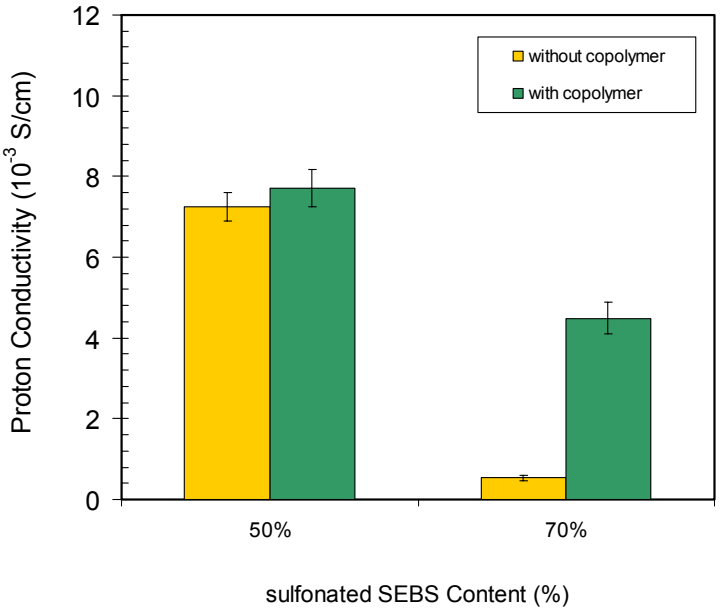
รูปที่ 26 ค่าการทนแรงดึงของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม 2 ชุด (มีปริมาณซัลโฟเนต SEBS ร้อยละ 50 และร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก) ทั้งในแบบที่เติมและไม่เติม PS-*b*-PMMA บล็อคโคพอลิเมอร์



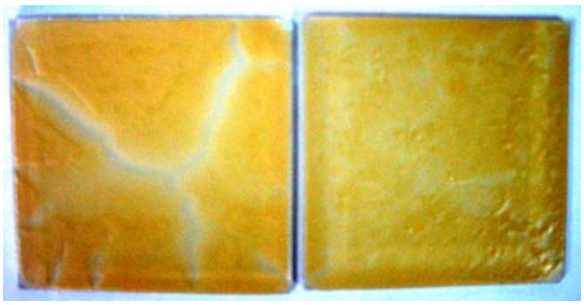
รูปที่ 27 ค่าการยืดตัวของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม 2 ชุด (มีปริมาณซัลโฟเนต SEBS ร้อยละ 50 และร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก) ทั้งในแบบที่เติมและไม่เติม PS-*b*-PMMA บล็อคโคพอลิเมอร์



รูปที่ 28 ค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม 2 ชุด (มีปริมาณซัลโฟเนต SEBS ร้อยละ 50 และร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก) ทั้งในแบบที่เติมและไม่เติม PS-*b*-PMMA บล็อคโคพอลิเมอร์



รูปที่ 29 ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม 2 ชุด (มีปริมาณซัลโฟเนต SEBS ร้อยละ 50 และร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก) ทั้งในแบบที่เติมและไม่เติม PS-*b*-PMMA บล็อคโคพอลิเมอร์

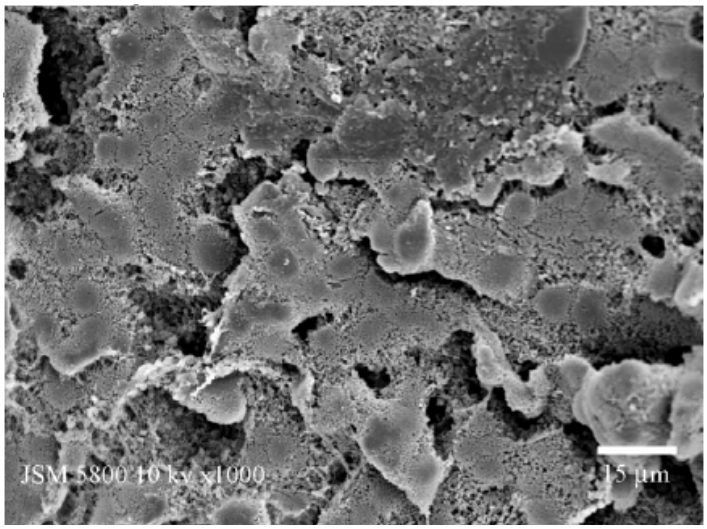


SEBS/PVDF (5/5 w/w) **SEBS/PVDF (5/5 w/w) with 5% block copolymer**

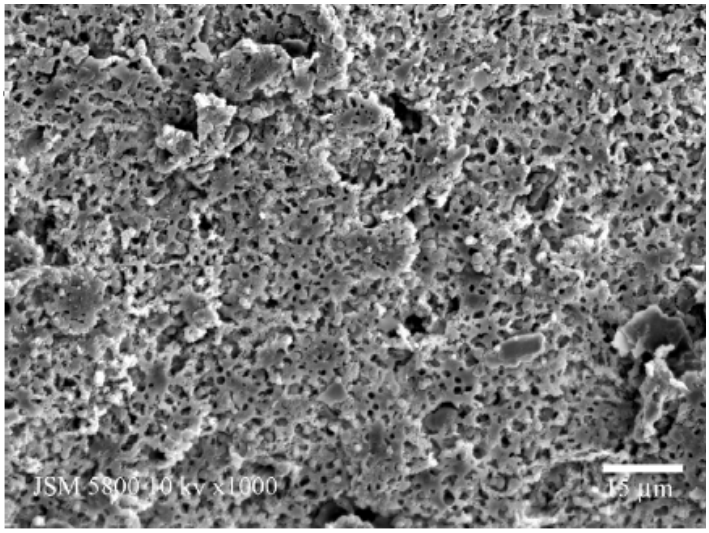
SEBS/PVDF (7/3 w/w) **SEBS/PVDF (7/3 w/w) with 5% block copolymer**

รูปที่ 30 ภาพถ่ายแสดงลักษณะของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม 2 ชุด (มีปริมาณซัลโฟเนต SEBS ร้อยละ 50และร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก) ทั้งในแบบที่เติมและไม่เติม PS-*b*-PMMA บล็อคโคพอลิเมอร์

นอกจากนั้น เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราด (รูปที่ 31) (ซึ่งทำการเตรียมชิ้นงานโดยการกัด (etching) เฟส PVDF ออกไปโดยการใช้ตัวทำละลายสกัด เพื่อชักนำให้เกิดความต่างเฟส) จะสังเกตเห็นได้ว่าเมื่อเติมบล็อกโคพอลิเมอร์ลงไป แผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม (*สัดส่วน PVDF ร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก*) ที่ได้จะมีเฟสรอง (minor phase) ซึ่งกระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์ ที่มีขนาดลดลงและมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอมากขึ้น (รูปที่ 32) แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของสารบล็อกโคพอลิเมอร์ในการทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวหรือสารอิมัลซิไฟเออร์ ซึ่งเป็นหน้าที่ที่สำคัญประการหนึ่งของสารช่วยผสม (compatibilizer)



รูปที่ 31 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเลคตรอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมซัลโฟเนต SEBS/PVDF (สัดส่วนผสมร้อยละ 50/50 โดยน้ำหนัก)



รูปที่ 32 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเลคตรอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมซัลโฟเนต SEBS/PVDF (สัดส่วนผสมร้อยละ 50/50 โดยน้ำหนัก) ที่เติม PS-*b*-PMMA บล็อคโคพอลิเมอร์ลงไปในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

การศึกษาและพัฒนาแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมในผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF และหรืออนุพันธ์ของ PVDF

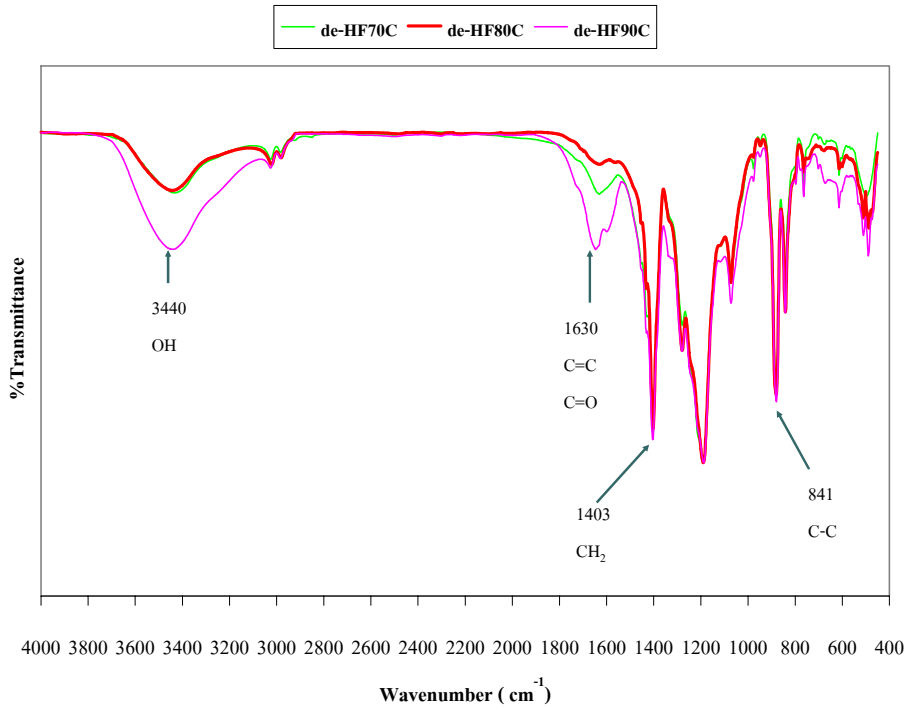
จากงานวิจัย ฯ ที่ผ่านมาข้างต้นพบว่าซัลโฟเนต SEBS เป็นพอลิเมอร์นำโปรตอนชนิดที่เหมาะสมที่จะนำไปพัฒนาเป็นแผ่นเยื่ออิเลคโตรไลท์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบ DMFC โดยการนำไปผสมเข้ากับ PVDF (โดยพิจารณาจากสมบัติเชิงกล และความสามารถในการผลิตในระดับสเกลที่ใหญ่ขึ้น)

แต่อย่างไรก็ตาม มีข้อสังเกตว่าแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมในระบบดังกล่าวข้างต้น ยังคงมีค่าการดูดน้ำที่ต่ำ (ประมาณร้อยละ 1-5 ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนผสม) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเทียบกับค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อชนิดอื่น (เช่น ซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน ซึ่งมีค่าการดูดน้ำประมาณร้อยละ 30 ซึ่งในที่นี้ผู้วิจัยฯ เชื่อว่าหากสามารถปรับปรุงสมบัติด้านการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมซัลโฟเนต SEBS/PVDF ให้ดียิ่งขึ้นได้ น่าจะส่งผลให้แผ่นเยื่อดังกล่าวมีค่าการนำโปรตอนที่สูงขึ้น (เนื่องจากน้ำเป็นพาหนะที่ช่วยส่งเสริมการนำโปรตอน) และน่าจะส่งผลให้ได้แผ่นเยื่อฯ ที่มีค่าอัตราส่วน C/P ที่สูงมากขึ้น

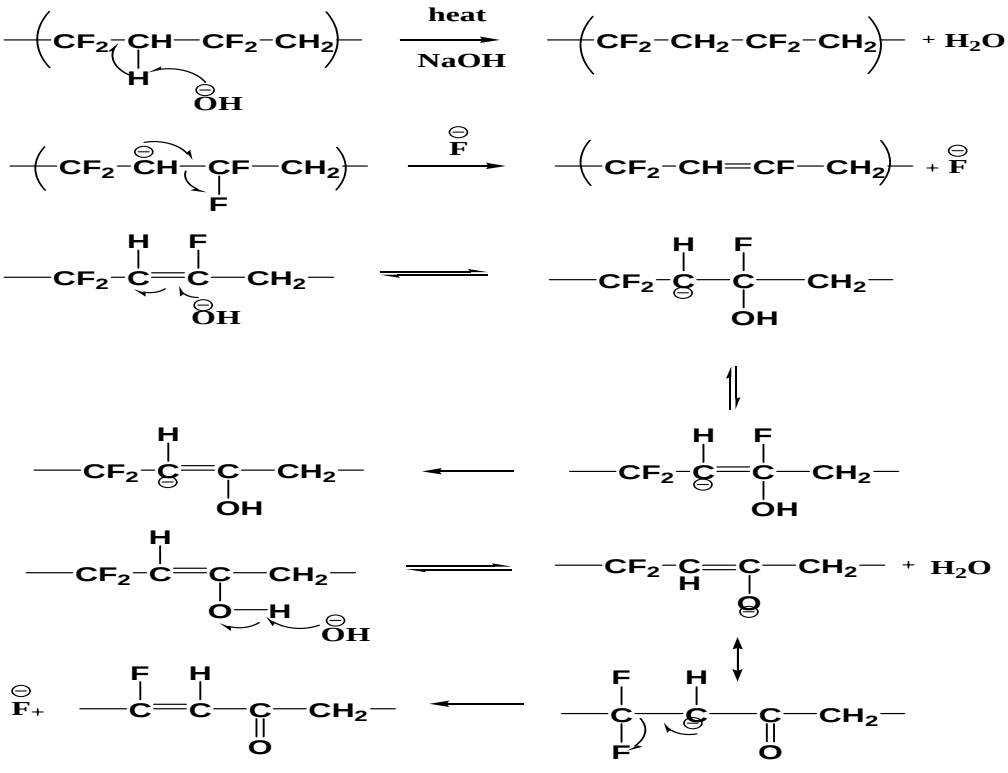
ดังนั้น เพื่อที่จะชักนำให้แผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมในระบบดังกล่าวที่ค่าการดูดน้ำที่ดีขึ้น ผู้วิจัยฯ จึงมีแนวคิดที่ทำการดัดแปร PVDF ให้มีหมู่ฟังก์ชันและสภาพขั้วสูงขึ้นผ่านปฏิกิริยา dehydrofluorination โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งแม้ว่าปฏิกิริยาดังกล่าวจะไม่ใช่ปฏิกิริยาเนื้อเดียว (*ไม่เหมือนในกรณีที่ใช้ K-t-butoxide เป็นเบสร่วมกับตัวทำละลาย DMF*) ดังนั้นปฏิกิริยาดังกล่าวจึงอาจจะเกิดขึ้นเพียงบางส่วน แต่อย่างไรก็ตามในที่นี้เชื่อว่าระดับการแทนที่จากปฏิกิริยาดังกล่าวน่าจะสูงเพียงพอที่จะทำให้ PVDF มีสภาพขั้วสูงขึ้น และชักนำให้แผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่จะเตรียมขึ้นมีค่าดูดน้ำสูงขึ้น

นอกจากนั้น ในงานวิจัยนี้ฯ ยังสนใจที่จะศึกษาและพัฒนาแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม โดยใช้ P(VDF-HEP) มาผสมกับซัลโฟเนต SEBS แทนการใช้ PVDF แบบปกติ เนื่องจาก P(VDF-HEP) โคพอลิเมอร์มีความเป็นผลึกสูงกว่า PVDF ดังนั้น จึงคาดหวังได้ว่าแผ่นเยื่อที่ได้จากการผสม P(VDF-HEP) กับซัลโฟเนต SEBS จึงน่าที่จะมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น

รูปที่ 33 แสดงสเปคตรา FTIR ของ PVDF ที่ได้จากการดัดแปรด้วยปฏิกิริยา dehydrofluorination โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจะสามารถสังเกตพบพีคใหม่เกิดขึ้น 2 พีค (เปรียบเทียบกับสเปคตรัมของ PVDF ก่อนการดัดแปรในรูปที่ 19) ที่ตำแหน่ง 1630 cm^{-1} และ 3340 cm^{-1} ซึ่งพีคดังกล่าวแสดงถึงพันธะ C=C และ O-H ในโมเลกุล PVDF ที่ผ่านปฏิกิริยา dehydrolfuorination [40] ตามกลไกที่แสดงในรูปที่ 34 นอกจากนั้น จะสังเกตเห็นได้ว่าพีคดังกล่าวมีความสูง (intensity) มากขึ้น เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยามากขึ้น



รูปที่ 33 สเปคตรา FTIR ของ PVDF ที่ผ่านการทำปฏิกิริยา dehydrofluorination ที่อุณหภูมิต่างๆ



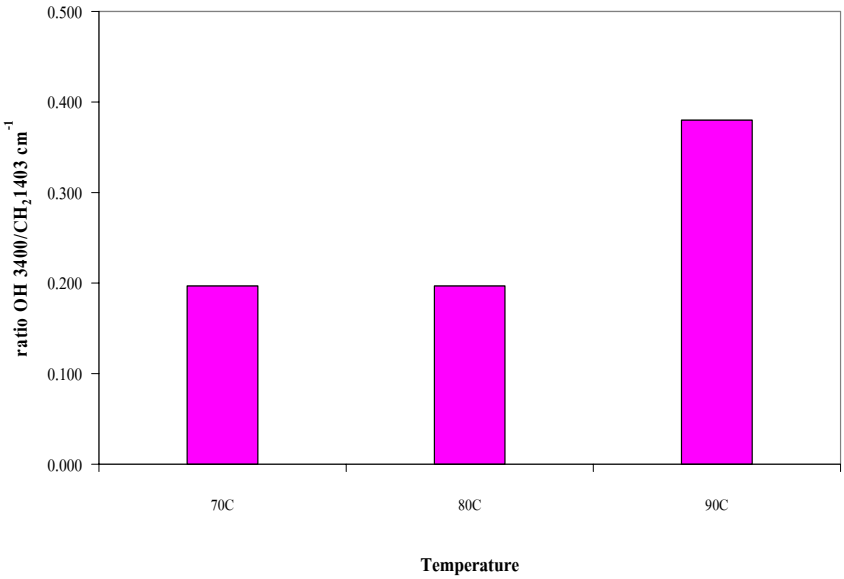
รูปที่ 34 กลไกปฏิกิริยา dehydrofluorination ของ PVDF

ตารางที่ 4 แสดงค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อที่เตรียมจาก PVDF ที่ผ่านการดัดแปรด้วยปฏิกิริยา dehydro fluorination ซึ่งจะเห็นได้ว่าแผ่นเยื่อที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในช่วง 70-80 องศาเซลเซียส จะมีค่าการดูดน้ำค่อนข้างต่ำ (ในช่วงร้อยละ 3-6 โดยน้ำหนัก) ในขณะที่แผ่นเยื่อพอลิเมอร์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิ 90-100 องศาเซลเซียส จะมีค่าการดูดน้ำสูงขึ้น โดยอยู่ในช่วงประมาณร้อยละ 15-16 โดยน้ำหนัก ซึ่งถือว่าดีขึ้นเมื่อเทียบกับค่าการดูดน้ำของ PVDF แบบปกติที่ไม่ผ่านการดัดแปร (ซึ่งมีค่าการดูดน้ำเป็นศูนย์)

ตารางที่ 4 ค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อ PVDF ที่ผ่านการทำปฏิกิริยา dehydrofluorination ที่อุณหภูมิต่างๆ

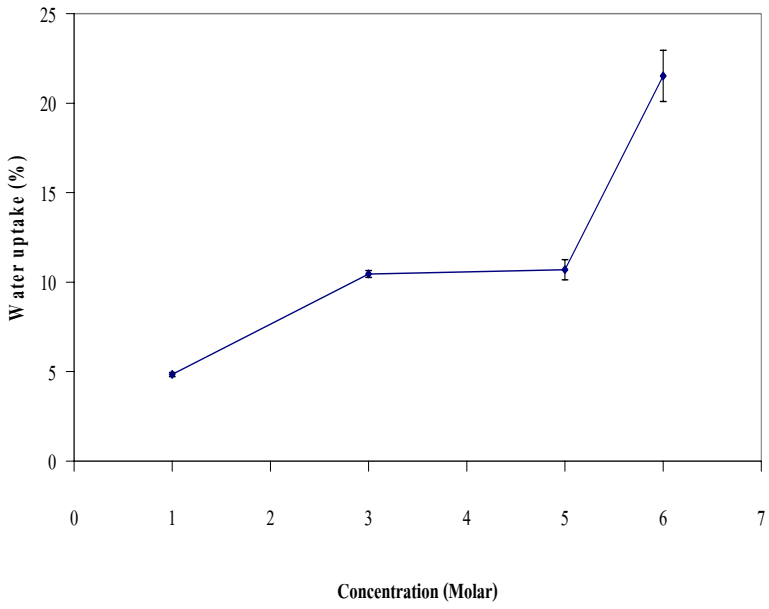
อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)	ค่าการดูดน้ำ (%)
70	6.17 (± 0.412)
80	3.71 (± 0.324)
90	14.96 (± 0.165)
100	15.91 (0± .008)

ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว สอดคล้องกับปริมาณหมู่ไฮดรอกซี ในสเปคตรัม FTIR (คิดโดยการเทียบสัดส่วนความสูงของพีคที่ 3440 cm^{-1} / 1403 cm^{-1}) ที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 80 องศาเซลเซียส เป็น 90 องศาเซลเซียส (รูปที่ 35) ซึ่งหมู่ดังกล่าวส่งผลให้โมเลกุลพอลิเมอร์มีสภาพขั้วสูงขึ้น ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของค่าการดูดน้ำในแผ่นเยื่อ PVDF ดัดแปร จึงสามารถอธิบายได้ในเชิงของหมู่ไฮดรอกซีที่เพิ่มขึ้น

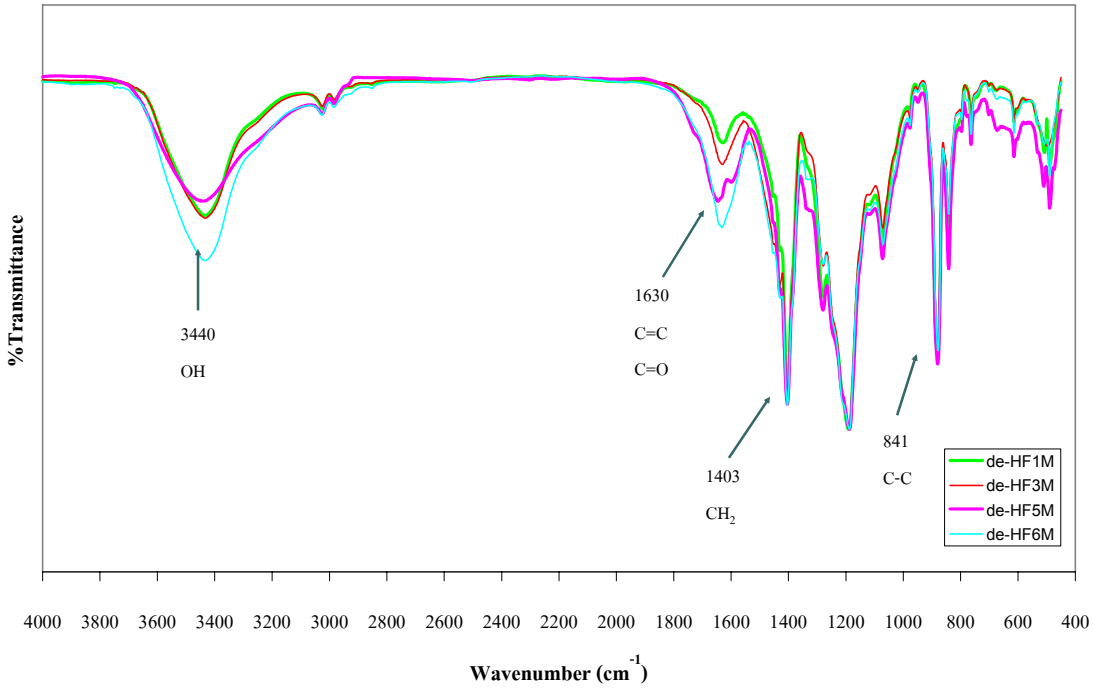


รูปที่ 35 แสดงค่าสัดส่วนความสูงของพีคที่ 3440 cm^{-1} ต่อ 1403 cm^{-1} ในสเปคตรัม FTIR ของแผ่นเยื่อ PVDF ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ

รูปที่ 36 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อ PVDF ที่ผ่านการทำปฏิกิริยา dehydrofluorination โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ซึ่งจะเห็นได้ว่าแผ่นเยื่อมีค่าการดูดน้ำที่เพิ่มสูงขึ้นตามความเข้มข้นของสารละลาย ซึ่งอาจจะสามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกัน กล่าวคือปฏิกิริยา dehydrofluorination เกิดได้ดีขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเบส ดังนั้นปริมาณหมู่แทนที่จึงสูงขึ้น ดังจะเห็นได้จากสเปคตรัมในรูปที่ 37



รูปที่ 36 การเปลี่ยนแปลงค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อ PVDF ที่ผ่านการทำปฏิกิริยา dehydrofluorination โดยใช้สารละลายโซเดียมไอดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่างๆ

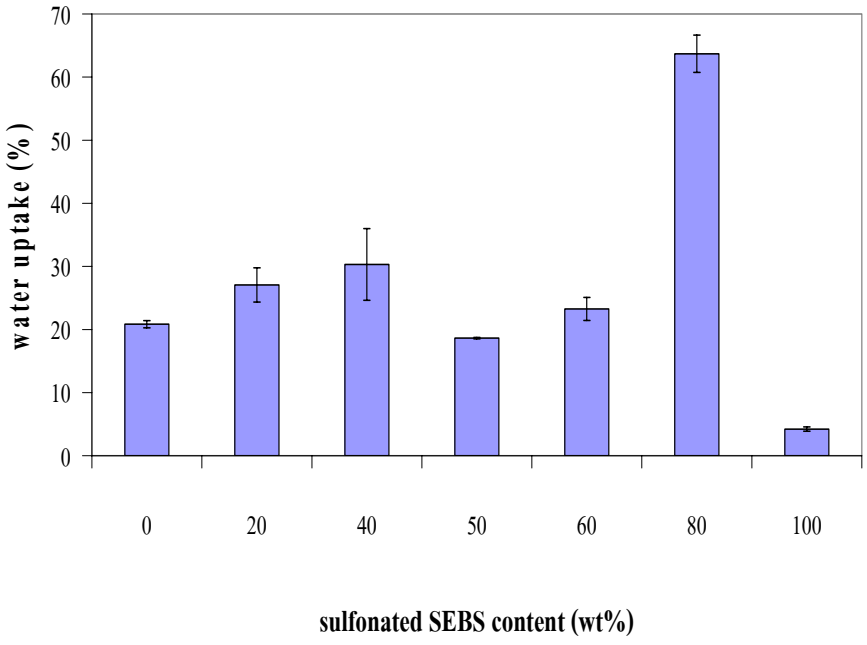


รูปที่ 37 สเปคตรา FTIR ของ PVDF ที่ผ่านการทำปฏิกิริยา dehydrofluorination โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

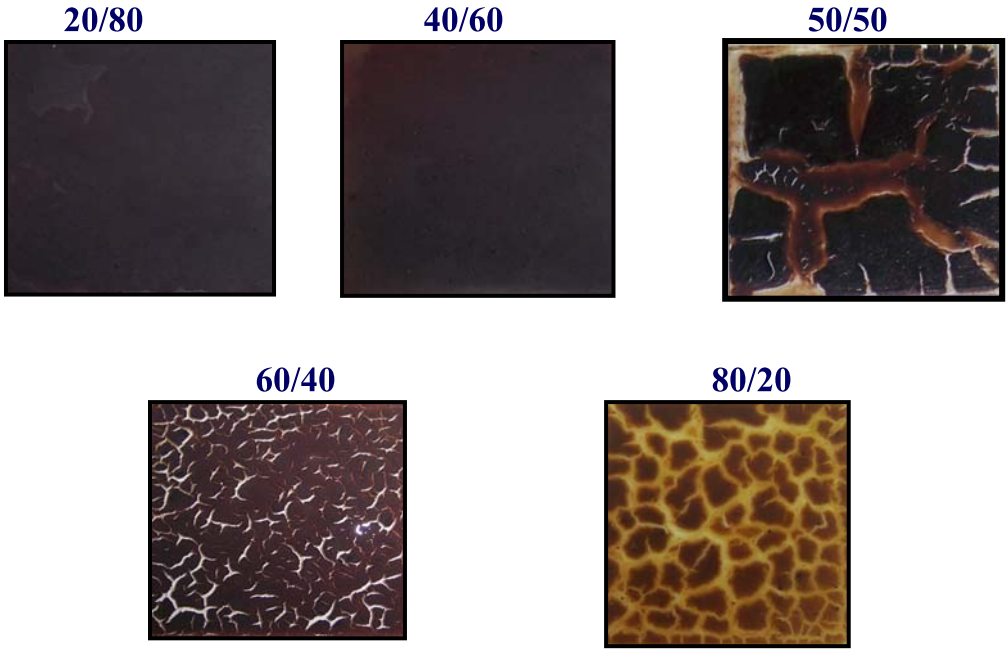
จากผลการทดลองที่ผ่านมาข้างต้นทั้งหมด ผู้วิจัยจึงเลือกสภาวะที่ดีที่สุดในการทำปฏิกิริยา dehydro-fluorination (โดยพิจารณาตัดสินจากค่าการดูดน้ำ) เพื่อใช้เตรียม PVDF ดัดแปรสำหรับใช้ผสมกับซัลโฟเนต SEBS ต่อไป โดยสภาวะที่เหมาะสมคือใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 90 องศาเซลเซียส และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมลต่อลิตร (ซึ่ง PVDF ดัดแปรที่ได้มีค่าการดูดน้ำประมาณร้อยละ 20)

สมบัติของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVDF ดัดแปรกับซัลโฟเนต SEBS

รูปที่ 38 แสดงค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ดัดแปรที่อัตราส่วนผสมต่างๆ จะเห็นได้ว่าค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อ PVDF ดัดแปร มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อทำการผสมซัลโฟเนต SEBS ลงไป อย่างไรก็ตาม มีข้อสังเกตว่าค่าการดูดน้ำจะเริ่มลดลงอีกครั้ง เมื่อทำการผสมซัลโฟเนต SEBS ลงไปในปริมาณที่มากเกินร้อยละ 50 ซึ่งในกรณีนี้ เป็นเพราะว่าแผ่นเยื่อในกลุ่มหลัง (ปริมาณซัลโฟเนต SEBS สูงเกินร้อยละ 50) มีลักษณะแยกเฟส อันเนื่องจากการไม่เข้ากัน (incompatible) ระหว่างพอลิเมอร์ทั้ง 2 เมื่อผสมในอัตราส่วนดังกล่าว (รูปที่ 39) ดังนั้นค่าการดูดน้ำที่วัดได้จึงอาจจะคลาดเคลื่อน

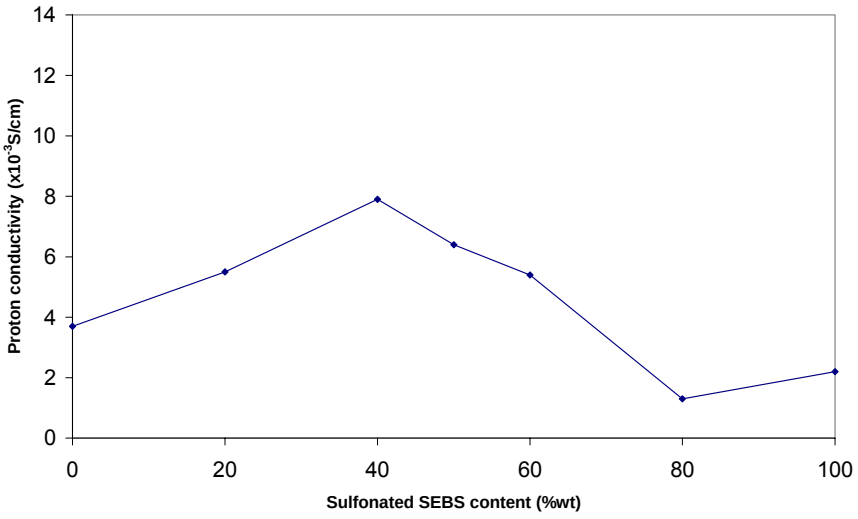


รูปที่ 38 ค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ดัดแปรที่อัตราส่วนผสมต่างๆ



รูปที่ 39 ภาพถ่ายแสดงลักษณะของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ดัดแปรที่อัตราส่วนผสมต่างๆ

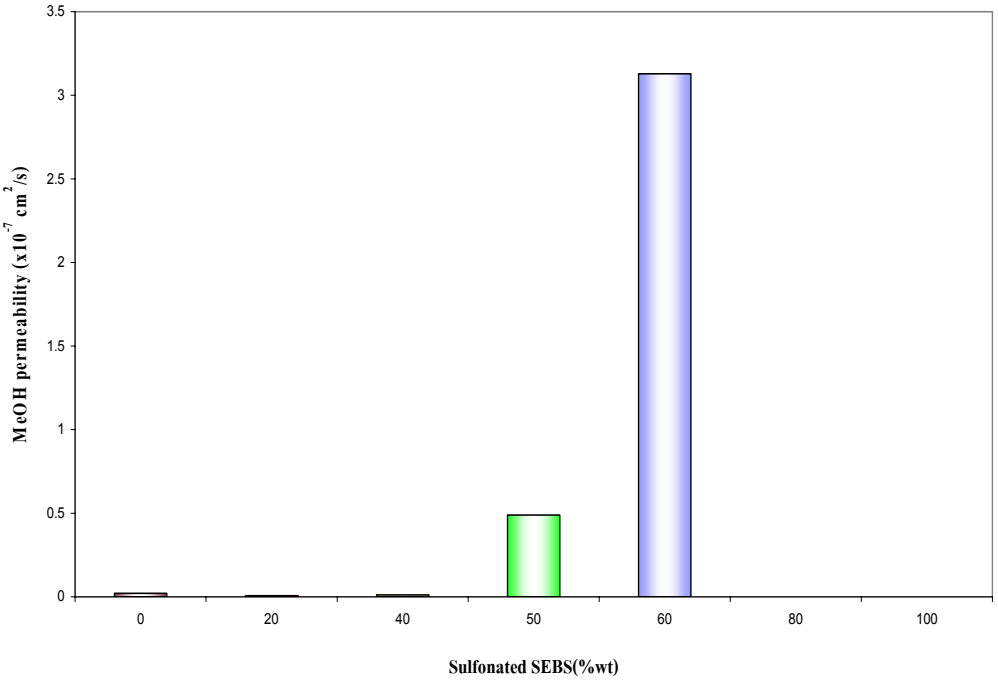
ในทำนองเดียวกัน เมื่อพิจารณาสมบัติด้านการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมชนิดต่างๆ (รูปที่ 40) จะเห็นได้ว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณซัลโฟเนต SEBS ที่เติมลงไปในช่วงแรก จากนั้นจะเริ่มลงลดอีกครั้งเมื่อแผ่นเยื่อมีปริมาณซัลโฟเนต SEBS สูงขึ้นเกินร้อยละ 50 ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับแนวโน้มของค่าการดูดน้ำที่กล่าวถึงข้างต้น และสามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกัน



รูปที่ 40 ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ดัดแปรที่อัตราส่วนผสมต่างๆ

ในด้านของค่าการทนต่อการซึมผ่านของเมธานอลในแผ่นเยื่อ ก็พบว่ามีแนวโน้มไม่เป็นเส้นตรงเช่นกัน (รูปที่ 41) โดยในการพิจารณาผล จะสามารถแบ่งแผ่นเยื่อออกได้เป็น 3 กลุ่ม กล่าวคือ

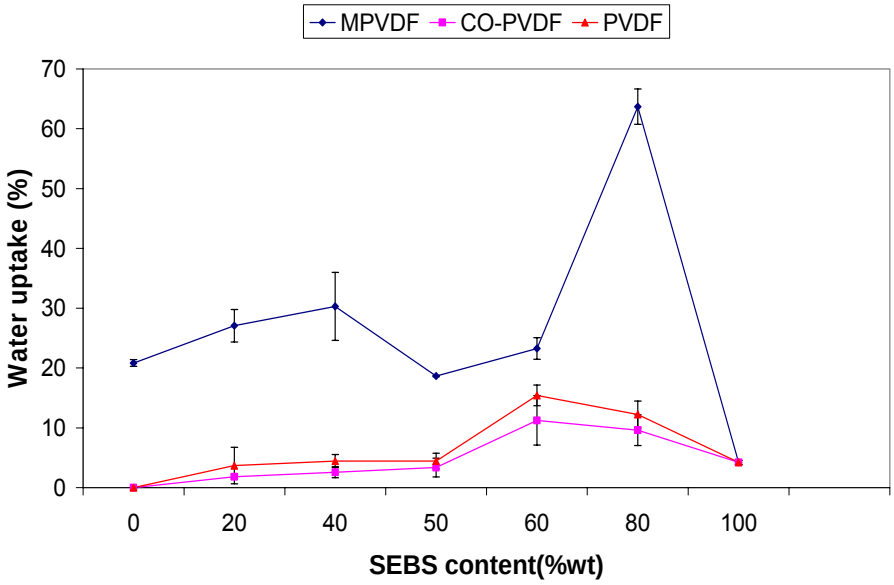
- ในกลุ่มแรกเป็นแผ่นเยื่อที่มีปริมาณซัลโฟเนต SEBS ร้อยละ 0-40 ซึ่งกลุ่มนี้จะเป็นแผ่นเยื่อที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน และค่าการซึมผ่านของเมธานอลต่ำมาก
- กลุ่มที่ 2 เป็นแผ่นเยื่อที่มีปริมาณซัลโฟเนตพอลิเมอร์ระหว่างร้อยละ 50-60 ซึ่งพอลิเมอร์ผสมกลุ่มนี้จะเกิดการแยกเฟสอย่างเห็นได้ชัด และส่งผลให้แผ่นเยื่ออาจจะมีช่องว่าง (gap) ระหว่างเฟส ทำให้เมธานอลสามารถทะลุทะลวง (penetration) ผ่านแผ่นเยื่อไปได้มาก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง แผ่นเยื่อที่มีปริมาณซัลโฟเนตพอลิเมอร์ร้อยละ 60
- กลุ่มที่ 3 คือแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซัลโฟเนต SEBS สูงมาก (ในช่วงตั้งแต่ร้อยละ 80 ถึง 100) ซึ่งแผ่นเยื่อในกลุ่มนี้มีลักษณะเปราะ แตกหักง่าย และไม่สามารถนำไปยึดเข้ากับชุด diffusion cell เพื่อทดสอบการซึมผ่านของเมธานอลได้ ดังนั้นจึงไม่มีค่า methanol permeability ในการรายงาน



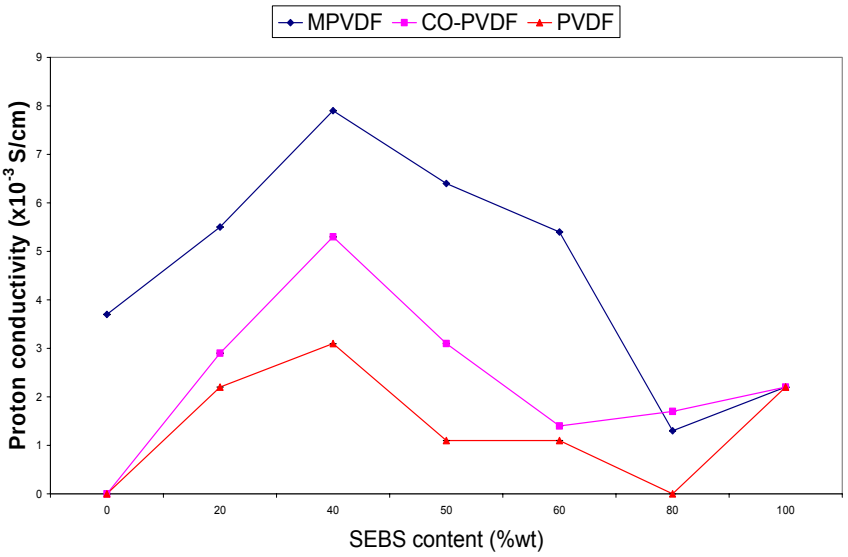
รูปที่ 41 ค่าการซึมผ่านของเมธานอลในแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสม
ระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ดัดแปรที่อัตราส่วนผสมต่างๆ

การเปรียบเทียบสมบัติของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ชนิดต่าง ๆ

รูปที่ 42 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมกลุ่มต่าง ๆ ตามปริมาณซัลโฟเนต SEBS ที่เพิ่มขึ้น จะเห็นได้ว่าแผ่นเยื่อที่ใช้ PVDF ดัดแปรผสมลงไป (สัญญาลักษณ์ MPVDF) จะมีค่าการดูดน้ำสูงกว่าแผ่นเยื่อที่ใช้ PVDF แบบปกติ และหรือ PVDF-HEP โคพอลิเมอร์ อันเป็นผลเนื่องมาจากการมีหมู่ฟังก์ชันในพอลิเมอร์ดัดแปรที่ช่วยเพิ่มสภาพขั้วของโมเลกุลและความสามารถในการดูดน้ำให้สูงขึ้น และผลจากค่าการดูดน้ำที่เพิ่มขึ้น จึงทำให้แผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมในระบบดังกล่าวมีค่าการนำโปรตอนที่สูงกว่า (รูปที่ 43) แผ่นเยื่อในกลุ่มอื่น ๆ สำหรับความแตกต่างระหว่างแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ PVDF แบบปกติ กับแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ PVDF-HEP โคพอลิเมอร์ พบว่าไม่แตกต่างกันมากนัก ทั้งในด้านของค่าการดูดน้ำและค่าการนำโปรตอน



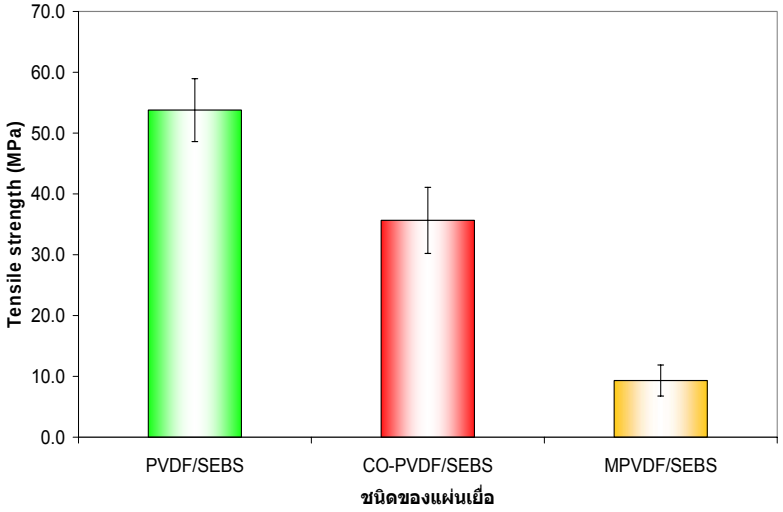
รูปที่ 42 ค่าการดูดน้ำของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ชนิดต่าง ๆ
(PVDF = พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์, MPVDF = PVDF ที่ผ่านการดัดแปรด้วยปฏิกิริยา dehydrofluorination, CO-PVDF = P(VDF-HEP) โคพอลิเมอร์)



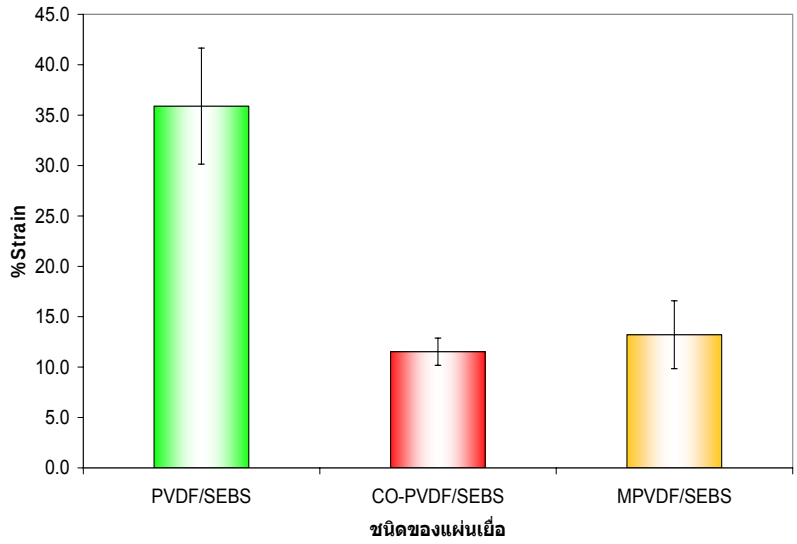
รูปที่ 43 ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ชนิดต่างๆ
(PVDF = พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์, MPVDF = PVDF ที่ผ่านการดัดแปรด้วยปฏิกิริยา dehydrofluorination, CO-PVDF = P(VDF-HEP) โคพอลิเมอร์)

รูปที่ 44 และ 45 เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF และหรืออนุพันธ์ของ PVDF (อัตราส่วนผสมร้อยละ 20/80 โดยน้ำหนัก) พบว่าแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมประเภทที่ใช้ PVDF แบบปกติ จะมีค่าการทนแรงดึง และค่าการยืดตัวสูงที่สุด ในขณะที่แผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระบบที่ใช้ PVDF ดัดแปรและระบบที่ใช้ PVDF-HEP โคพอลิเมอร์ จะเปราะกว่าและมีค่าการยืดตัวอยู่ในช่วงใกล้เคียงกัน (ประมาณร้อยละ 10-12) แต่แผ่นเยื่อระบบที่ใช้ PVDF-HEP โคพอลิเมอร์ จะมีค่าการทนแรงดึงสูงกว่าเล็กน้อย

ในด้านของการนำไปใช้งาน พบว่าแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระบบที่น่าสนใจที่น่าจะนำไปใช้เป็นอิเลคโตรไลท์ในเซลล์เชื้อเพลิงคือระบบที่ใช้ PVDF ดัดแปร เนื่องจากแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระบบดังกล่าวมีค่าการนำโปรตอนที่ดีกว่าและมีความเป็นเนื้อเดียวกันโดยไม่จำเป็นต้องเติมสารช่วยผสมประเภทบล็อกโคพอลิเมอร์ลงไป



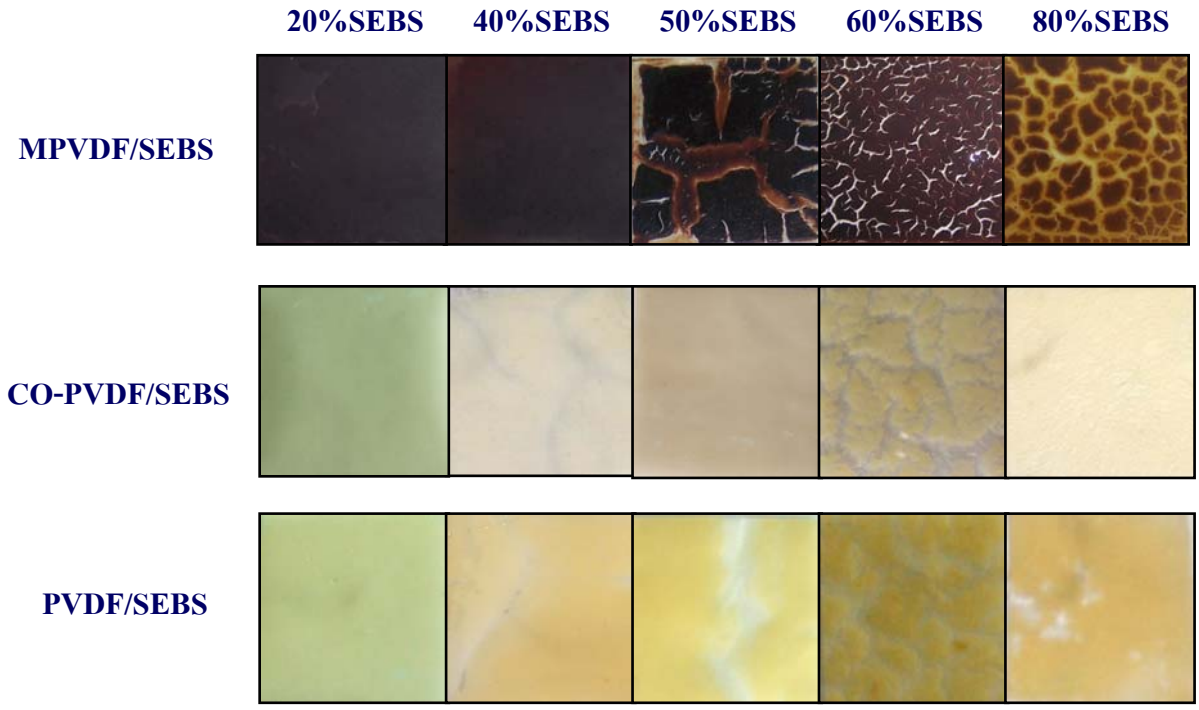
รูปที่ 44 เปรียบเทียบค่าการทนแรงดึงของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่าง
ซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF และหรืออนุพันธ์ของ PVDF (อัตราส่วนผสมร้อยละ 20/80 โดยน้ำหนัก)
(PVDF = พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์, MPVDF = PVDF ที่ผ่านการดัดแปรด้วยปฏิกิริยา dehydrofluorination, CO-PVDF = P(VDF-HEP) โคพอลิเมอร์)



รูปที่ 45 เปรียบเทียบค่าการยืดตัวของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่าง
ซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF และหรืออนุพันธ์ของ PVDF (อัตราส่วนผสมร้อยละ 20/80 โดยน้ำหนัก)
(PVDF = พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์, MPVDF = PVDF ที่ผ่านการดัดแปรด้วยปฏิกิริยา dehydrofluorination, CO-PVDF = P(VDF-HEP) โคพอลิเมอร์)

ประเด็นสุดท้าย ที่เป็นข้อสังเกตในงานวิจัยนี้ คือการผสม PVDF ดัดแปรเข้ากับซัลโฟเนต SEBS จะทำให้ได้แผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติในด้านค่าการดูดน้ำ ค่าการนำโปรตอน และค่าการทนต่อการซึมผ่านของเมธานอลในระดับที่ดี และแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมมีความเป็นเนื้อเดียวกัน โดยไม่ต้องเติมสารช่วยผสมประเภทบล็อกโคพอลิเมอร์ลงไป (ในพอลิเมอร์ผสมบางสัดส่วนผสม) ทั้งนี้คาดว่าเป็นผลเนื่องมาจากการที่ PVDF ดัดแปรมีสภาพขั้วสูงขึ้นและสามารถเข้ากันกับซัลโฟเนต SEBS ได้ดีขึ้น (ในบางอัตราส่วน)

กล่าวโดยสรุป สำหรับการทดลองในส่วนนี้ พบว่าการดัดแปร PVDF ด้วยปฏิกิริยา dehydrofluorionation ก่อนนำไปผสมกับซัลโฟเนต SEBS เป็นวิธีที่ดีในการปรับปรุงสมบัติของแผ่นเยื่อสำหรับใช้เป็นอิเลคโตรไลท์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบ DMFC โดยสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการดัดแปรในที่นี้ คือการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมลต่อลิตร และนำพอลิเมอร์ดัดแปรดังกล่าวที่ได้ ไปผสมกับซัลโฟเนต SEBS ในสัดส่วนผสมซัลโฟเนต SEBS ต่อ PVDF ดัดแปรเท่ากับ 40/60 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 46 ภาพถ่ายแสดงลักษณะของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับ PVDF ชนิดต่างๆ

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง

- การเติมพอลิไวนิลดีนฟลูออไรด์ผสมลงไปมีผลทำให้ค่าการซึมผ่านของเมธานอลในแผ่นเยื่อลดลงตามปริมาณพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น แต่ในขณะเดียวกันค่าการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมก็จะลดลงตามด้วยเช่นกัน นอกจากนั้น พอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตพอลิเมอร์กับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ มีแนวโน้มไม่เข้ากันเป็นเนื้อเดียว (incompatible) ในบางสัดส่วนโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อแผ่นเยื่อมีปริมาณซัลโฟเนตพอลิเมอร์สูงๆ (เช่นมากกว่าร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก) อย่างไรก็ตาม การไม่เข้ากันของพอลิเมอร์ผสมในระบบต่างๆ ดังกล่าว สามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้โดยการเติมสารช่วยผสมประเภทพอลิสไตรีน-พอลิเมธิลเมธาคริเลตบล็อคโคพอลิเมอร์ ลงไป ซึ่งผลจากการปรับปรุงการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมจะทำให้แผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมสามารถทนต่อการซึมผ่านของเมธานอลได้ดีขึ้นมาก
- จากการศึกษาและพัฒนาแผ่นเยื่อพอลิเมอร์อิเลคโตรไลท์ในระบบพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ผสมกับซัลโฟเนตพอลิเมอร์ ชนิดต่างๆ 3 ระบบ ได้แก่ ซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน ซัลโฟเนตพอลิสไตรีน และซัลโฟเนตสไตรีน-เอธิลีนบิวทิลีน-สไตรีน (SEBS) พบว่าซัลโฟเนตพอลิเมอร์ชนิดที่เหมาะสมที่สุด ในการนำไปผสมกับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์เพื่อพัฒนาเป็นอิเลคโตรไลท์ในเซลล์เชื้อเพลิง คือซัลโฟเนต SEBS เนื่องจากพอลิเมอร์ดังกล่าวมีสมบัติเชิงกลที่ดี สามารถผ่านการดัดแปรโดยปฏิกิริยาซัลโฟเนชันได้ง่ายและมีปริมาณผลิตภัณฑ์สูง
- เราสามารถปรับปรุงสมบัติด้านการดูดน้ำและการนำโปรตอนของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนต SEBS กับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ให้ดียิ่งขึ้น ได้โดยการดัดแปรโครงสร้างโมเลกุลพอลิเมอร์ชนิดหลังผ่านกลไกปฏิกิริยาแบบ dehydrofluorination ทั้งนี้เพื่อชักนำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันแบบไฮดรอกซีเกิดขึ้นในโมเลกุลซึ่งช่วยให้พอลิเมอร์ดังกล่าวมีสภาพขั้วสูงขึ้น โดยสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมลต่อลิตร และใช้อัตราส่วนผสมระหว่างพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์กับซัลโฟเนต SEBS เท่ากับร้อยละ 40/60 โดยน้ำหนัก

เอกสารอ้างอิง (References)

1	http://www.re-focus.net/fuel cell/, 27/01/2005
2	http://www.dtienergy.com/process.html
3	Handbook of Fuel Cells, W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, Italy
4	A.J. Dias, T.J. McCARTHY, **J. Polym. Sci**., Polym. Chem. Ed., 23 (1985) 358
5	A. Bottino, G. Capannelli, O. Monticelli, P. Piaggio, **J. Membr. Sci**., 166 (2000) 23-29
6	M.K. Song, Y.T. Kim, J. M. Fenton, H. Russell Hunz, and HW. Rhee, **J .Power Source**, 117 (2003) 14-2
7	N. Chen & L. Hong, **Polymer**, 45 (2004) 2403-2411
8	Y. Yang, Z. Shi, S. Holdcrof, **European Polym J**., 40 (2004) 531-541
9	Z. Zhang, S. Ying, Z. Shi., **Polymer**, 40 (1999) 1341-1345
10	M. Destarac, K. Matyjaszewski, E. Silverman, **Macromolecules**, 33 (2000) 4613-4615
11	J.W. Rhim, H.B. Park, C.S. Lee, J.H. Jun, D.S. Kim and Y.M. Lee, **J. Membr. Sci**., 238 (2004) 143-151
12	D.S.Kim, H.B.Park, J.W. Rhim, and Y.M.Lee, **J. Membr. Sci**., 2004
13	Lei Li & Li Xu, Yuxin Wang, **Materials Letters**, 57 (2003) 1406-1410
14	Z. G. Shao, X. Wang, I.M. Hsing, **J. Membr. Sci**., 210 (2002) 147-153
15	P.Dimitrova, K. A. Friedrich, U. Stimming, B. Vogt, **Solid State Ionics**, 150 (2002) 115-122
16	T. Hatanaka, N. Hasegawa, A. Kamiya, M. Kawasumi, Y. Morimoto, K. Kawahara, Fuel, 81 (2002) 2173-2176
17	T. Yamaguchi, F. Miyata, S.I. Nakao, **J. Membr. Sci**., 539 (2003) 1-10
18	K. Scott, W.M.Taama, P. Argyropoulos, **J. Membr. Sci**., 171 (2000) 119
19	S.P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter and K. Richau, **J. Membr. Sci**. 203 (2002), p. 215
20	Xing et.al., **J. Membr. Sci**., 2004
21	Li et.al., **J. Membr.Sci.,** 226 (2003) 159
22	S.M.J. Zaidi, S.D. Mikailenko, G.P. Robertson, M.D. Guiver and S. Kaliaguine, J. Membr. Sci. 173 (2000), p. 17
23	S.D. Mikhailenko, S.M.J. Zaidi and S. Kaliaguine, **Catal. Today** 67 (2001), p. 225
24	V. Silva, B. Ruffmann, H. Silva, A. Mendes, M. Madeira and S. Nunes, **Mater. Sci. Forum** 455 (2004), p. 587
25	Silva et.al., **J. Power Sources,** 140 (2003) 34-40
26	F. Meier, J. Kerres, G. Eigenberger, **J. Membr. Sci.,** 241 (2004) 137-141
27	L. Jorissen et al., **J. Power source** 105 (2002) 267
28	P.Yen, A.Kindler, A.Yavrouian and G.Halpert., http://www.nasatech.com/Brifts// Oct99/NPO20251.HTML (26/03/2003)

29	P.Xing et al., **J. Membr.Sci.,** (2004)
30	US Patent No. 6,444,34361
31	W.A. Thaler, Macromolecules, 16 (1983) 623-628, Kim, **J. Membr. Sci.,** 207 (2002) 129
32	Martin et al., **J. Braz. Chem. Soc**, 14 (2003) 797-802
33	Kise, H.; Otaga, H. **J Polym Sci .** Polym Chem Edn**,** 1983, 21, 3443
34	**J.Polym.Sci**., 21 (1983) 3443
35	A.J.Dias**, J. Polym. Sci.,** 23 91985) 1057
36	Xue, S.; Yin, G. **Eur Polym J** 2005, 42, 776
37	Neergat, M.; Friedrich, K.A.; Stimming, U. In Handbook of Fuel Cells, Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H.A., Eds.; Wiley: Milan, 2003, Vol.4, Chap 63.
38	Xing, P.; Robertson, G.P.; Guiver, M.D.; Mikhailenko, S.D.; Wang, K.; Kaliaguinr, S. **J Membr Sci** 2004, 229, 95
39	Kreuer, K.D. **Chem Mater** 1998, 8, 610
40	A.J.Dias, **J.Polym.Sci**., 23 91985) 1057

ภาคผนวก

ผลงานที่ได้ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ แล้ว จำนวน 2 เรื่อง

1. J. Wootthikanokkhan and N. Seeponkai, Methanol Permeability and Properties of DMFC Membranes Based on Sulfonated PEEK/PVDF Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 issue 6 (2006) 5941-5947.

2. J. Wootthikanokkhan, P. Piboonsatsanasakul, S. Thanawan, Preparation and Characterizations of DMFC Membrane from Sulfonated Polystyrene/PVDF Blend Compatibilized with PS-b-PMMA Block Copolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, 107 issue 2 (2008)1325-1336.

Methanol Permeability and Properties of DMFC Membranes Based on Sulfonated PEEK/PVDF Blends

J. Wootthikanokkhan, N. Seeponkai

Division of Materials Technology, School of Energy and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand

Received 31 May 2005; accepted 24 July 2006
DOI 10.1002/app.25151
Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: Proton exchange membranes for a direct methanol fuel cell were prepared by blending poly(vinylidene fluoride) [PVDF] with sulfonated poly(etheretherketone) [SPEEK]. The effects of PVDF content on methanol permeability in the blend membranes were investigated by using a diffusion cell and gas chromatography technique. The thermal resistance and proton conductivity of the membranes were also determined by using a thermal gravimetric analysis (TGA) and an impedance analysis technique, respectively. It was found that methanol permeability in the blend membranes decreased with PVDF content at the expense of proton conductivity. The methanol permeability values of the blend membranes are much lower than that of Nafion 115, whereas proton conductivities of the membranes are comparable to that of Nafion. The thermal stability of these blend membranes are above 250°C which is sufficiently high for use in DMFC. © 2006 Wiley Periodicals, Inc. J Appl Polym Sci 102: 5941–5947, 2006

Key words: ion exchangers; polyelectrolytes; ionomers; membranes; blends

INTRODUCTION

A direct methanol fuel cell (DMFC) is a kind of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), which utilizes methanol as a fuel to generate electricity without the use of any reforming unit. In the DMFC, methanol is oxidized at the anode, generating electrons, protons, and carbon dioxide. The proton is transported through the polymeric electrolyte membrane from the anode to the cathode and then combined with oxygen and electron to complete the redox reaction. Consequently, electricity is generated with water being a by-product (see Fig. 1).

Normally, for a proton exchange membrane fuel cell utilizing hydrogen as fuel, perfluorinated polymers containing sulfonate groups such as Nafion is often used as an electrolyte polymeric membrane. This is due to the fact that the Nafion® has a very high proton conductivity, good thermal resistance, and chemical stability. However, the Nafion membrane still has some disadvantages, especially when it is to be used in DMFCs. The first problem is methanol crossover, which is a diffusion of methanol through the electrolyte membrane from anode to cathode, causing loss of fuel. It was reported that about 40% of the methanol was lost through the process called ''methanol crossover.''[1] Furthermore, the presence of methanol in the cathode side reduced the cathode voltage and efficiency of the fuel cell. Besides the crossover problems, the Nafion membrane also has some other disadvantages such as the considerably high cost of the material and a decrease in proton conductivity at an operating temperature above 100°C because of loss of water.[2] Therefore, several efforts have been made to develop new electrolyte polymeric membranes that can be used as an alternative membrane for DMFCs. Examples of polymeric membranes which have been developed for use in DMFCs include sulfonated poly(vinyl alcohol),[3] polystyrene sulfonic acid crosslinked within a poly(vinylidene fluoride) matrix,[4] and sulfonated poly(etherether ketone).[5]

Rhim et al.[3] for example, modified polyvinyl alcohol [PVA] by reacting it with some sulfonating agents such as sulfoacetic acid and sulfosuccinic acid. The proton conductivity of the resulting PVA membrane was improved after the sulfonation. The thermal stability of the sulfonated PVA membrane is about 150°C, which is higher than the normal operating temperature of the DMFC (about 90–120°C).[6] However, further development of DMFC membranes with higher thermal stability is still challenging and desirable. It was recommended[7] that operating the proton exchange membrane fuel cell at a temperature of 140°C would be an advantage because in this temperature range, anode catalyst poisoning by CO is less important, the kinetics of fuel oxidation will be improved

Correspondence to: J. Wootthikanokkhan (Jatuphorn.woo@kmutt.ac.th).

Contract grant sponsor: Thailand Research Fund; contract grant number: RMU4880043.

©2006 Wiley Periodicals, Inc.

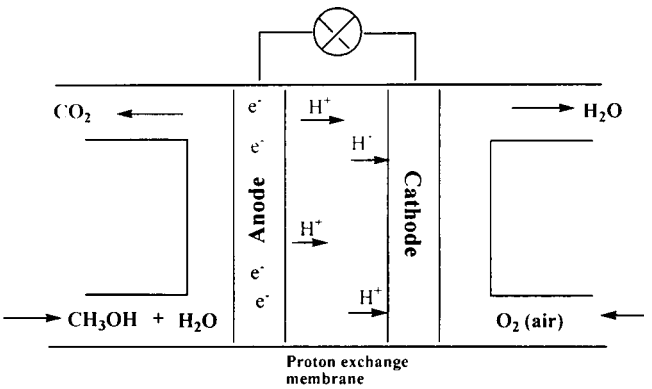


Figure 1 Schematic principle of a direct methanol fuel cell (DMFC).

and the efficiency of the cell significantly enhanced. Besides the thermal stability, the chemical degradation of the sulfonated PVA membrane via hydrolysis under DMFC operating condition is still doubtful.

Alternatively, polymers containing an aromatic backbone such as polystyrene (PS) and poly(etheretherketone), [PEEK] might be considered. These polymers can be sulfonated through the use of some sulfonating agents such as conc. sulfuric acid,[8] chlorosulfonic acid,[9] and trimethyl silyl ester.[10] The reaction proceeds via a direct electrophilic sulfonation mechanism and the sulfonate groups attach to the aromatic rings of the polymer backbone. The properties of the sulfonated polystyrene have been studied.[11] The proton conductivity of the membranes increased with the degree of sulfonation at the expense of methanol resistance. Besides this, the membranes tended to be chemically degraded in the presence of peroxide intermediates, which were produced from a reduction of oxygen at the cathode. These intermediates are capable of attacking the tertiary hydrogen at the α-carbon of the sulfonated PS, resulting in losses of the aromatic ring and sulfonate groups.[12] However, by blending with a partially fluorinated polymer such as poly(vinylidene fluoride) [PVDF] in a form of a semi-interpenetrating polymer network (sIPN),[13] degradation of the sulfonated PS membrane can be prolonged. More interestingly, the methanol crossover of the sIPN membrane decreased when compared with that of Nafion 117. This result suggests that the blending of sulfonated polymers with PVDF is an interesting strategy for improving methanol resistance of the DMFC membrane.

Apart from the sulfonated PS membranes, poly (etheretherketone) [PEEK] is an interesting material, which should be considered for further development for use in DMFC. PEEK is mechanically strong and resistant to high temperatures of up to 300°C. The proton conductivity of the material can be chemically modified by reacting it with sulfonating agents such as sulfuric acid.[5] As a result, modified PEEK with sulfonic groups attached to the aromatic ring of the main chains was obtained. The degree of sulfonation (DS) of the modified polymer can be varied by adjusting the reaction conditions such as the reaction time and reaction temperature. Properties of sulfonated poly (etheretherketone) [SPEEK] membranes in relation to DMFC were studied[14] and it was found that the proton conductivity of SPEEK increased with the DS at the expense of methanol resistance. The methanol resistances of the SPEEK membranes are yet to be enhanced, even though the crossovers are considerably lower than that of Nafion. This is because the lower the methanol crossover, the better the fuel cell efficiency. Some efforts have been made to reduce the methanol crossover of the sulfonated PEEK membranes. For example, by mixing with nanofillers such as silica[15] and organic-montmorillonite (OMMT).[16] It was found that methanol resistance of these nanocomposite SPEEK membranes increased at the expense of proton conductivities.

In this study, the methanol permeability of membranes based on sulfonated PEEK blended with poly (vinylidene fluoride), [PVDF], is of interest. PVDF is mechanically strong and tough. In addition, it was believed that PVDF is inherently resistant to methanol crossover because of the hydrophobic nature of the material. Therefore, by blending PVDF with sulfonated PEEK, a membrane with optimum proton conductivity and methanol resistance can be expected. The aim of this study is to investigate the effects of blending ratios on water uptake, ion exchange capacity, proton conductivity, methanol permeability, and the thermal properties of sulfonated PEEK/PVDF blend membranes.

EXPERIMENTAL

Materials

Poly(etheretherketone) (PEEK, VICTREK 150PF) was purchased from Victrek (Lancashire, UK), Poly(vinylidene fluoride), [PVDF, $Mw = 530{,}000$] was supplied from Fluka. Sulfuric acid (analytical grade from Merck, Darmstadt, Germany), propionic anhydride (purum grade from Fluka, Buchs, Switzerland), methanol (analytical grade obtained from Fisher Chemicals, Loughborough, UK), and dimethyl formamide (DMF, analytical grade from Univar, Seven Hills, NSW, Australia), were used as received.

Sulfonation of PEEK

About 6 g of the dried PEEK powder was carefully added to 200 mL of conc. sulfuric acid (95–97%) at an ambient temperature in a reaction flask under vigorous stirring. The actual temperature in the reaction flask was 35°C. Changes in the color of the solution from colorless to light brown and finally dark brown were noted within a few minutes, indicating the progress of the sulfonation. The reaction was kept stirring

at room temperature for further 48 h. After that, the reaction was terminated by slowly dropping into ice-cold de-ionized water under continuous stirring. The precipitated polymer was filtered and washed with de-ionized water until pH = 6. The polymer was then dried in a vacuum oven at 70°C for 12 h.

Membrane preparation

Two separate solutions of sulfonated poly(etheretherketone), (SPEEK) and PVDF were prepared by using dimethyl formamide (DMF) as a solvent. To obtain the solution blend at the desired ratio, a suitable quantity of PVDF solution was added to the SPEEK solution and stirred at room temperature for further 30 min. The concentration of the blend solution was kept constant at 10% w/v solution. A suitable amount of the solution was then cast onto a clean glass substrate before drying in an oven at 110°C for 1 h to obtain a ~ 50-μm thick membrane. After that, the membrane was peeled off from the substrate and then dried in a vacuum oven at 70°C for further 12 h to remove any residual solvent. The membrane was kept in de-ionized water before tests.

Characterizations

The chemical structure of the modified PEEK was determined by both ^{1}H NMR and ^{13}C NMR techniques using a Bruker Advance DPX 400 NMR spectrometer at 20°C, using deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO-d6) as a solvent. The chemical shift of tetramethylsilane (TMS) was used as internal standard reference.

The thermal stability of the SEEK/PVDF blend membranes was examined by using a Thermogravimetric analyzer (TGA, NETZSCH STA 409 C/CD). About 20 mg of the sample was used. The TGA experiment was scanned over temperatures ranging between 25 and 1000°C under oxygen (air) atmosphere, at a heating rate of 20°C/min.

Water uptake

The measurement of water uptake of the sulfonated PEEK/PVDF blend membrane was conducted by immersing the membrane into de-ionized water at 25°C for 24 h. After that, the water-swollen membrane was taken out, wiped with tissue paper, and immediately weighed. The water uptake (W) was then calculated from the following equation:

$$W\ (\%) = [(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}})/W_{\text{dry}}] \times 100 \qquad (1)$$

where W_{dry} and W_{wet} are the weight of dry and water-swollen membranes, respectively.

Ion exchange capacity

The ion exchange capacity (IEC) of the membrane was determined by titration. The membrane was immersed in 10 mL of 0.1M NaCl solution for 24 h to exchange protons with sodium ions.[17] After that, the IEC value was determined by carrying out a back titration of the solution with 0.1M NaOH to evaluate the released amount of protons, using phenolphthalein as an indicator. The IEC value was calculated by using the following equation:

$$\text{IEC} = [M_{E,\text{NaOH}}]/W_{\text{dry}} \qquad (2)$$

where $M_{\text{E, NaOH}}$ is the mol equivalent (meq) of NaOH and W_{dry} is the weight of the dry membrane (g).

It is worth mentioning that the methods described earlier might be slightly different from those described in some literature, in terms of the chemicals used.[14] In the latter case, the SPEEK was immersed in NaOH solution for 1 day before being back titrated with HCl. In this study, however, an immersion of the SPEEK/PVDF blend in the NaOH solution for 24 h was avoided because poly(vinylidene fluoride) can be dehydrofluorinated by treating with alkaline.[18] Consequently, the membrane could be degraded and the titration result could be misleading.

Methanol permeability

The resistance to methanol crossover of the membrane was evaluated by measuring the methanol permeability of the membrane. A two-identical-compartment glass cell was used as a diffusion cell for the measurement. The membrane was placed between the two compartments and then clamped. After that, 20 mL of methanol solution (2M) and 20 mL of de-ionized water were filled in compartments A and B of the cell, respectively. Both compartments were magnetically stirred at room temperature during the permeation experiments. The concentration of methanol in compartment B was measured as a function of diffusion time by using a gas chromatography (GC) technique with a FID detector (Agilent, containing porapack QS column). The injection temperature and the column temperature used for the GC experiment were 220 and 150°C, respectively. The area under the methanol peak from each GC chromatogram was used in combination with a calibration curve to determine the methanol concentration. Finally, the methanol permeability was calculated from the slope of the plot between the methanol concentration and diffusion time, using the following equation:

$$C_B(t) = \text{A}(DK)C_A(t - t_0)/V_B L \qquad (3)$$

where C_A and C_B are the concentration of methanol in compartments A and B and V_A and V_B are the volumes of liquids in compartments A and B, respectively. A and L are the area and thickness of the mem-

brane, and D and K are the methanol diffusivity and partition coefficient, respectively. The product of DK is the membrane permeability.

Proton conductivity measurement

The proton conductivities of the membranes were measured by using a four-point probe technique. The impedance of the membranes was measured by using an impedance analyzer (Autolab, PGSTAT 30) at a frequency of 10.0 kHz. The membranes were cut into 3 $\times$ 3 cm^2 strips and immersed in de-ionized water for 12 h, before the measurement. The hydrated membrane was mounted onto the cell and an AC current of 0.35 mA was applied to the cell. The conductance of the sample was obtained from the AC potential difference between the two inner electrodes. The conductivity (σ) was calculated by using the following equation:

$$\sigma = l/RS \tag{4}$$

where σ is the proton conductivity (S/cm), R is the bulk resistance of the membrane, S is the cross-sectional area of the membrane (cm^2), and l is the distance between the counter electrode and the working electrode (cm).

RESULTS AND DISCUSSION

Characterizations of the sulfonated poly(etheretherketone)

Figure 2 shows a ^{13}C NMR spectrum of the sulfonated poly(etheretherketone), (SPEEK). The sulfonation occurred exclusively on the hydroquinone segment because sulfonation of PEEK in sulfuric acid is an electrophilic substitution reaction. The sulfonic groups can be introduced into the hydroquinone segment of the polymer chain activated for electrophilic substitution by the ether linkage. On the other hand, the presence of the carbonyl group would deactivate the other two phenyl rings connected through the ether linkages by the electron-withdrawing effect.

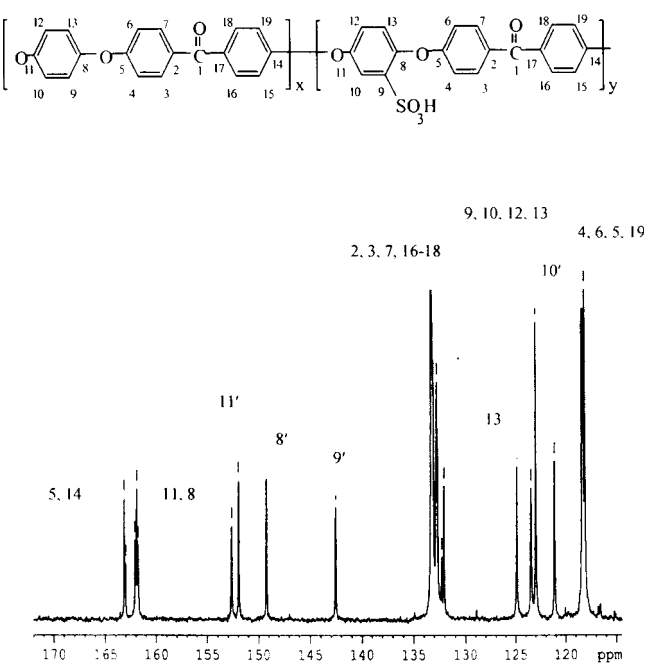


Figure 2 ^{13}C NMR spectrum of sulfonated poly(etheretherketone).

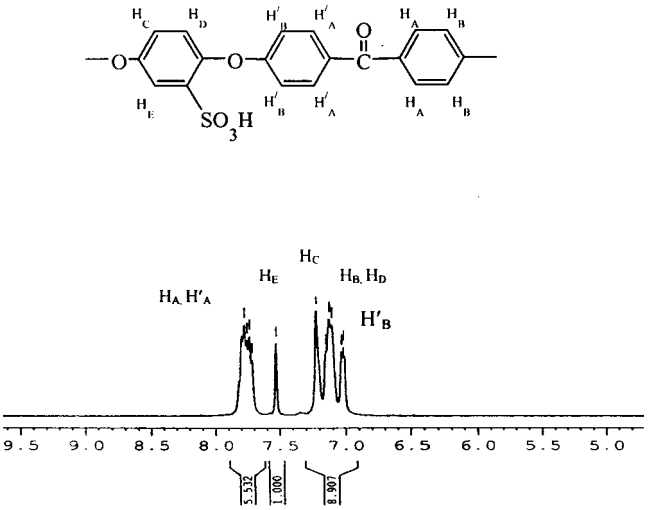


Figure 3 ^1H NMR spectrum of sulfonated poly(etheretherketone).

To determine the degree of sulfonation (DS) of SPEEK, ^1H NMR spectrum of the modified polymer should be considered (Fig. 3). All four H_A appears at low field because of the de-shielding effect of the carbonyl group. The two H_B protons located at 7.03 ppm shifted upward by the proximity of the electron rich SO_3H group, whereas the remaining $H_{B'}$ protons absorb at 7.15 ppm. The presence of the sulfonic group caused a significant down field shift of the hydrogen signals in the hydroquinone ring from 7.22 (H_C) and 7.12 ppm (H_D) to 7.52 ppm (H_E). In this regard, the intensity of the H_E signal might be used for an estimation of the H_E content which is equivalent to the sulfonic group concentration. The DS value can be derived from the ratio between the peak area of the H_E signal (AH_E) and the integrated peak area of the signals corresponding to all other aromatic hydrogens ($AH_{A,A',B,B',C,D}$), using the following equation:

$$DS/(12 - 2DS) = AH_E/\sum(AH_{A,A',B,B',C,D}) \tag{5}$$

From the calculation using the above equation, the DS value of the SPEEK obtained from this study is 0.78. This value is different from that reported by Ye et al.,[19] who prepared SPEEK by reacting with H_2SO_4 at room temperature. The difference, however, could be attributed to the fact that the reaction time and concentration of the PEEK in acid solution were dif-

ferent. In addition, the DS value of the SPEEK in this study is higher than that was reported by Xing et al.[5] for the SPEEK sulfonated by using the similar PEEK/H_2SO_4 ratio (40 g of the PEEK in 1400 mL of the sulfuric acid) for 60 h. Again, the difference could be attributed to the different reaction condition i.e., the sulfonation temperature reported by Xing et al.[5] was 22°C, whereas the actual reaction temperature in this study was 35°C.

No further attempts are made herein to prepare and study the SPEEK with different DS values. According to our experience, SPEEK with a very low DS value, such as that obtained by reducing the reaction time from 48 to 24 h, was not completely soluble in DMF and that could inhibit the solution blending and membrane casting process. On the other hand, SPEEK with a very high DS value tended to be soluble in water. This means that removing some residual acid from the SPEEK product by washing with de-ionized water would be very difficult. The SPEEK yield obtained from the washing and filtration process is usually lower than expected, unless some other separation technique such as dialysis is employed. Furthermore, very high water uptake of the SPEEK membrane might promote more methanol crossover through the membrane, which is undesirable. Therefore, the SPEEK with a DS value of 0.78 obtained from this study is considerably qualified and suitable for blending with PVDF for further study.

Thermal properties of SPEEK/PVDF membranes

Figure 4 shows a TGA thermogram of a SPEEK/PVDF membrane (30/70% w/w). The initial weight loss at about 80–100°C is because of water loss. The second transition occurring over the temperature range from 270 to 500°C is attributed to a loss of sulfonic groups (desulfonation) in SPEEK.[20] The third weight loss occurred over the temperature range between 400 and 500°C and could be ascribed to the decomposition of PVDF molecules.[21] This was in a good agreement with our observation noting that the percentage mass change of this transition decreased with decreasing PVDF content. Finally, the forth transition, occurring over the temperature range between 500 and 900°C, could be related with decomposition of the SPEEK main chain. Again, the percentage mass change of this transition increased with the SPEEK content. For the SPEEK/PVDF membranes with different blending ratios, their TGA thermograms also show a similar profile in terms of transition temperatures. These SPEEK/PVDF membranes are stable up to 250°C, which is far above a normal operating temperature of DMFC (about 90–120°C).[6] The results indicate that the thermal stabilities of these SPEEK/PVDF membranes are sufficiently high to meet the requirements of DMFC.

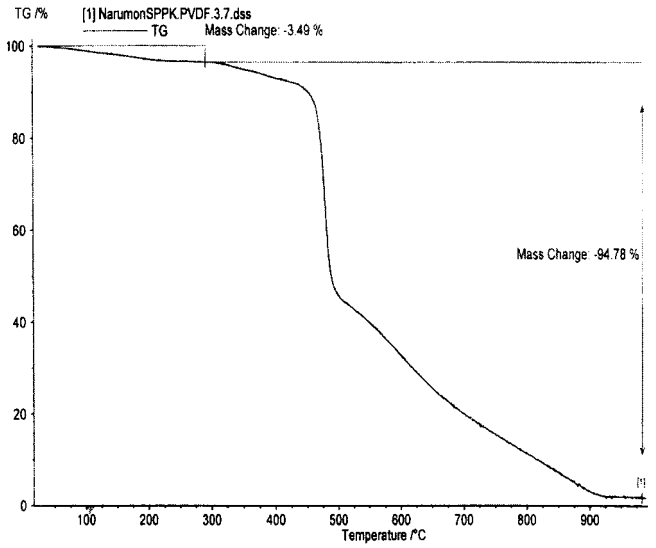


Figure 4 TGA thermogram of SPEEK/PVDF blend membrane (30/70% w/w).

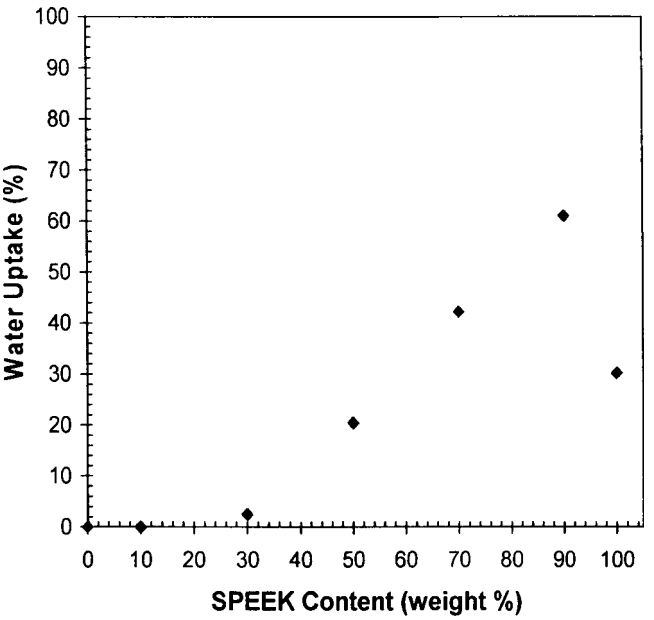


Figure 5 Water uptake values of various SPEEK/PVDF blend membranes.

Water uptake, ion exchange capacity (IEC), and proton conductivity

Figure 5 shows water uptake values of various SPEEK/PVDF membranes. It can be seen that the membranes containing less than 50% SPEEK scarcely have any water uptake. This could be ascribed to the fact that these membranes contain high amounts of PVDF material, which is inherently hydrophobic. However, as the SPEEK content was increased from 50 to 90%, the water uptake values increased. This was accompanied

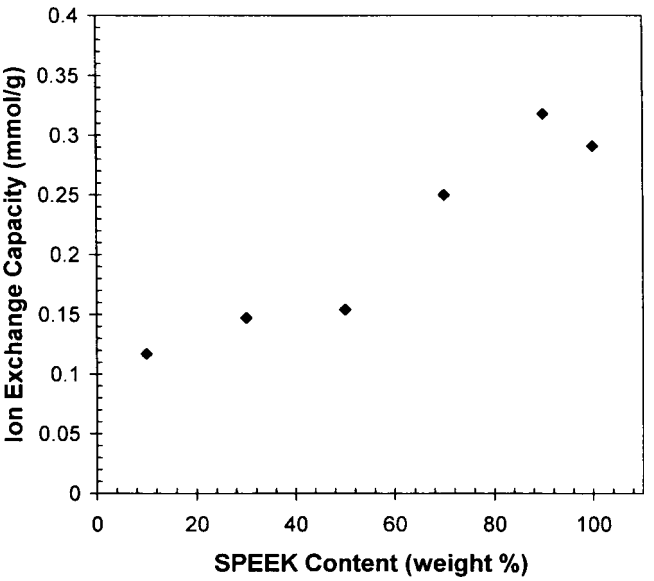


Figure 6 Ion exchange capacities (IEC) of various membranes.

by our observation noting that the physical appearance of the membranes changed from a PVDF rich matrix to a SPEEK rich matrix. The water uptake of the pure SPEEK membrane was about 30%. This is very close to that of a literature value[5] of SPEEK with a comparable DS (DS determined by ^{1}H NMR = 0.79). Notably, in this study, it was found that the water uptake of the pure SPEEK is lower than that of the SPEEK/PVDF blend membranes containing 70 and 90% by weight of SPEEK. In our opinion, this effect could be attributed to the fact that PVDF is totally hydrophobic, whereas SPEEK is highly hydrophilic. Consequently, the two polymers tend to be immiscible.[21] Phase separation within a microstructure of the blend might create a larger ''water channel,'' allowing more water uptake.

In general, high water uptake is a prerequisite for a good proton-conducting membrane because water would induce a dissociation of the protons from SO_3H groups and would also act as ''vehicles'' for the transportation of the protons from the anode to the cathode.[22] In relation to this study, only the blend membranes containing high SPEEK content (50, 70, and 90% by weight SPEEK) were used for further study on proton conductivity because water uptakes of the blend membranes containing 10 and 30% of SPEEK range between 0 and 3% which is very low.

The ion exchange capacity (IEC) values of various membranes are shown in Figure 6. The IEC values of the blend membranes continuously decrease with decreasing SPEEK content, owing to the fact that the PVDF lack of sulfonate groups contributing to the ion exchange process. Again, the ion exchange capacities (IEC) of these blend membranes containing 10 and 30% SPEEK (Fig. 6) were relatively low, implying that proton conductivity of the blend membranes could be very low.

Table I compares the proton conductivities of various membranes. The proton conductivity of a pure SPEEK membrane is about 10.34×10^{-3} S/cm, which is comparable to that of a Nafion115 membrane (10.5×10^{-3} S/cm) measured by using the same apparatus and testing conditions. When the SPEEK was blended with PVDF, the proton conductivity of the membranes gradually decreased with PVDF content. This is due to the fact that PVDF lack sulfonic groups. As a result, the higher the PVDF content, the lower the proton conductivity of the membrane.

Methanol permeability

Finally, the methanol permeability of various membranes was determined and the results are illustrated in Table II. It can be seen that, although the methanol permeability of the pure SPEEK membrane is considerably lower than that of the Nafion115 membrane, further improvement can be made by blending with PVDF. The methanol permeability of the SPEEK membrane rapidly decreased by two orders of magnitude after SPEEK was blended with 10 and 30% by weight PVDF. For the blend membranes which contain more than 30% by weight of PVDF, a methanol peak in a GC chromatogram was absent, indicating that there was no methanol crossover through the membranes. It was believed that this is attributed to the hydrophobic nature of PVDF which restricts methanol solubility in the PVDF rich membranes.

TABLE I
Proton Conductivity Values of Various Membranes

Membranes	Proton conductivity (10^{-3} S/cm)
SPEEK/PVDF (50/50)	7.18
SPEEK/PVDF (70/30)	9.10
SPEEK/PVDF (90/10)	8.99
SPEEK	10.34
Nafion 115	10.50

TABLE II
Methanol Permeability of Various Membranes

Membranes	Methanol permeability (cm^2/sec)
PVDF	No methanol crossover
SPEEK/PVDF (10/90)	No methanol crossover
SPEEK/PVDF (30/70)	No methanol crossover
SPEEK/PVDF (50/50)	No methanol crossover
SPEEK/PVDF (70/30)	5.34×10^{-9}
SPEEK/PVDF (90/10)	5.66×10^{-9}
SPEEK	2.35×10^{-7}
Nafion 115	3.39×10^{-7}

CONCLUSIONS

This work has shown that the methanol crossover of a sulfonated polymer such as SPEEK could be effectively reduced by blending with PVDF. The methanol resistance of the SPEEK/PVDF membranes increased with the PVDF content at the expense of their ion exchange capacities and proton conductivities. The optimum blending ratios for SPEEK/PVDF membranes, which provide compromised proton conductivity and methanol permeability, ranged between 50/50 and 90/10% w/w. These membranes are potentially useful to serve as proton exchange membranes in DMFC.

References

1. Narayanan, S. R.; Kindler, A.; Jeffries-Nakamura, B.; Chun, W.; Frank, H.; Smartm, M.; Valdez, T. I.; Surampudi, S.; Halpertm, G.; Kosek, J.; Cropley, C. In Proceedings of the 11th Annual Battery Conference on Applied Advances; 1996; p 113.
2. Staiti, P.; Arico, A. S.; Baglio, V.; Lufrano, F.; Passalacqua, E.; Antonucci, V. Solid State Ionics 2001, 145, 101.
3. Rhim, J. W.; Park, H. B.; Lee, C. S.; Jun, J. H.; Kim, D. S.; Lee, Y. M. J Membr Sci 2004, 238, 143.
4. Prakash, G. K. S.; Olah, G. A.; Smart, M. C.; Narayanan, S. R.; Wang, Q. J.; Surumpudi, S.; Halpert, G. U.S. Pat. 6,444,343 (2002).
5. Xing, P.; Robertson, G. P.; Guiver, M. D.; Mikhailenko, S. D.; Wang, K.; Kaliaguinr, S. J Membr Sci 2004, 229, 95.
6. Neergat, M.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. In Handbook of Fuel Cells, Vol. 4; Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A., Eds.; Wiley: Milan, 2003; Chapter 63.
7. Savadogo, O. J Power Sources 2004, 127, 135.
8. Rehahn, M.; Schlüter, A. D.; Wegner, G. Die Makromol Chem 1990, 191, 1991.
9. Nolte, R.; Ledjeff, K.; Bauer, M.; Mülhaupt, R. J Membr Sci 1993, 83, 211.
10. Dimitrova, P. G.; Baradie, B.; Foscallo, D. J Membr Sci 2001, 185, 59.
11. Carretta, N.; Tricoli, V.; Picchioni, F. J Membr Sci 2000, 166, 189.
12. Yu, J.; Yi, B.; Xing, D.; Liu, F.; Shao, Z.; Fu, Y. J Power Sources 2002, 4937, 1.
13. Surya Prakash, G. K.; Smart, M. C.; Wang, Q. J.; Atti, A.; Pleynet, V.; Yang, B.; Mcgrath, K.; Olah, G. A.; Narayanan, S. R.; Chun, W.; Valdez, T.; Surampudi, S. J Fluorine Chem 2004, 125, 1217.
14. Li, L.; Zhang, J.; Wang, Y. J Membr Sci 2003, 226, 159.
15. Karthikeyan, C. S.; Nunes, S. P.; Prado, L. A. S. A.; Ponce, M. L.; Silva, H.; Ruffmann, B.; Schulte, K. J Membr Sci 2005, 254, 139.
16. Gaowen, Z.; Zhentao, Z. J Membr Sci 2005, 261, 107.
17. Vetter, S.; Ruffmann, B.; Buder, I.; Nunes, S. P. J Membr Sci 2005, 260, 181.
18. Kise, H.; Otaga, H. J Polym Sci Polym Chem Ed 1983, 21, 3443.
19. Ye, G.; Janzen, N.; Goward, G. R. Macromolecules 2006, 39, 3283.
20. Xue, S.; Yin, G. Eur Polym J 2005, 42, 776.
21. Chen, N.; Hong, L. Polymer 2004, 45, 2403.
22. Kreuer, K. D. Chem Mater 1998, 8, 610.

Preparation and Characterizations of Direct Methanol Fuel Cell Membrane from Sulfonated Polystyrene/ Poly(vinylidene fluoride) Blend Compatibilized with Poly(styrene)-*b*-Poly(methyl methacrytlate) Block Copolymer

P. Piboonsatsanasakul,[1] J. Wootthikanokkhan,[1] S. Thanawan[2]

[1]*Division of Materials Technology, School of Energy Environment and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand*
[2]*Institute of Science and Technology for Research and Development, Mahidol University, Nakorn Pathom 73170, Thailand*

Received 22 November 2006; accepted 2 April 2007
DOI 10.1002/app.26638
Published online 10 October 2007 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: This work concerned a development of sulfonated polystyrene (SPS)/poly(vinylidene fluoride) (PVDF) blend membrane for use as an electrolyte in a direct methanol fuel cell. The aim of this work was to investigate effects of the blend ratio on properties of the blend membranes. The partially SPS with various degrees of substitution were prepared by using propionyl sulfate as a sulfonating agent. After that, the optimum SPS was selected for further blending with PVDF, at various blend ratios. Poly(styrene)–poly(methyl methacrytlate) block copolymer (PS-*b*-PMMA), used as a compatibilizer, was synthesized via a controlled radical polymerization through the use of an iniferter. Thermal behaviors, water uptake, proton conductivity, and methanol permeability of various blend membranes were determine by using TGA, gravimetry, impedance analyzer, and gas chromatography, respectively. From the results, it was found that, water uptake and methanol permeability of the blend membranes tended to increase with the weight ratio of SPS. It was also found that the blend membranes were incompatible, especially those containing more than 40 wt % of the SPS. However, by adding 5 wt % of the block copolymer, the blend became more compatible. Mechanical strength, proton conductivity, and resistance to methanol crossover of the blend membrane remarkably increased after the compatibilization. © 2007 Wiley Periodicals, Inc. J Appl Polym Sci 107: 1325–1336, 2008

Key words: blends; membranes; polystyrene; polyelectrolytes; compatibilization

INTRODUCTION

Electrolyte polymeric membrane is considered to be one of the most important parts in a membrane electrode assembly, which is used in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). The main function of the membrane is to act as a solid electrolyte, conducting protons from anode to cathode to complete the redox reaction. Normally, for the PEMFC utilizing hydrogen as a fuel, the Nafion membrane, which is basically a perfluorinated polymer containing sulfonic acid groups, is commonly used as an electrolyte polymeric membrane because of the fact that proton conductivity, thermal stability, and chemical stability of the material are sufficiently high. However, the Nafion membrane still has some limitations and disadvantages such as a considerably high cost of the material amounting to US $700/m^2,[1,2] a reduction of proton conductivity at an operating temperature high above water boiling point,[3] and a poor methanol resistance of the membrane.

Methanol resistance of an electrolyte polymeric membrane has been an important issue in developments of direct methanol fuel cells (DMFC). The DMFC is a kind of PEMFC, which utilize methanol, directly used as a fuel without reforming the alcohol into hydrogen. When Nafion membrane is used as an electrolyte in the DMFC, it was reported[4] that about 40% of the methanol was lost through the process called ''methanol crossover.'' Furthermore, the presence of methanol in the cathode side would reduce cathode voltage and efficiency of the fuel cell. Therefore, some new electrolyte polymeric membranes that can be used as a replacement of the Nafion membrane in the direct methanol fuel cell

Correspondence to: J. Wootthikanokkhan (Jatuphorn.woo@kmutt.ac.th).

Contract grant sponsors: Thailand Research Fund (TRF), the Commission of Higher Education, Ministry of Education, Royal Government of Thailand; contract grant number: RMU4880043.

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 107, 1325–1336 (2008)
© 2007 Wiley Periodicals, Inc.
WILEY InterScience® DISCOVER SOMETHING GREAT

have been extensively explored. Generally, those membranes being developed might be classified into three main groups[1] i.e., perfluorinated polymeric membranes such as a Nafion composite membrane,[5] the membranes based on some partially fluorinated polymers such as poly(vinylidene fluoride)-*graft*-sulfonated polystyrene (PVDF-*g*-SPS),[6] and the nonfluorinated polymeric membranes such as sulfonated poly(vinyl alcohol).[7]

In this study, development of electrolyte polymeric membranes from PVDF is of interest because mechanical properties, thermal stability, and chemical stabilities (in terms of resistance to oxidation and hydrolysis) of the PVDF are sufficiently high with respect to the DMFC operating conditions. In addition, since the PVDF molecules are hydrophobic, a low methanol permeability of the PVDF membrane could be expected. In fact, there have been some reports[8,9] claiming that methanol crossover of many proton conductive polymeric membranes decreased after blending with the PVDF. However, the PVDF molecules lack sulfonic acid groups, which are responsible for promoting the proton conductivity. Therefore, some kinds of modifications of the polymer have to be carried out before use.

In our earlier study, proton conductivity of the PVDF-based membrane was induced by blending it with sulfonated poly(ether etherketone) (SPEEK).[10] It was found that methanol resistance of the blend membranes increased at the expense of proton conductivity of the material. Nevertheless, the proton conductivity of the optimum blend membrane was comparable to that of Nafion 115, whereas methanol resistance of the former membrane was much lower than that of the latter. Unfortunately, cost of the poly (ether etherketone) raw material used to prepare the SPEEK is considerable. In this regard, some other inexpensive polymers capable of undergoing sulfonation by reacting with some sulfonating agents should be considered. These polymers include styrenic-based polymers such as PS and styrene–ethylene/butylenes–styrene triblock copolymer (SEBS). In these kinds of blend, compatibility between the styrene-based polymers and the PVDF is considered to be one of the most important factors affecting properties of the blend membranes and that should be controlled. For example, Mokrini et al.[11] developed a new electrolyte polymeric membrane by blending PVDF with the SEBS, using poly(methyl methacrylate–butylacrylate–methyl methacrylate) block copolymer as a compatibilizer. It was found that, by using the block copolymer, mechanical properties, ion exchange capacity, and proton conductivity of the blend membrane increased at the expense of their water uptake. The results were discussed in the light of change in morphology of the blend membranes that could also be translated into changes in connectivity and geometry of the hydrophilic/hydrophobic domains.

Alternatively, poly(styrene sulfonic acid) (PSSA) or SPS or both might be considered for use as a proton conducting polymer for blending with PVDF. Even though the PSSA membrane might chemically degrade during the fuel cell operation in the long term, owing to an attack at the tertiary hydrogen at the α-carbon by peroxide intermediate,[12] by grafting the PSSA onto PVDF, it was reported that the degradation of PSSA membranes can be delayed.[13,14] To overcome a tentative poor compatibility between PSSA and the PVDF, Chen and Hong[15] used poly (styrene sulfonic acid–methyl methacrylate) random copolymer [P(SSA-*r*-MMA)], for blending with the PVDF prior to casting the solution blend into a membrane. In this case, the presence of poly(methyl methacrytlate) (PMMA) repeating units in the P(SSA-*r*-MMA) copolymer promoted a better compatibility between the copolymer and the PVDF. It was also found that there is an optimum ratio of PSSA repeating units in the copolymer, over which the blend membrane became fragile, and no substantial increase in proton conductivity could be gained. A similar work on the development of an electrolyte membrane based on PSSA/PVDF blend was carried out by Prakash et al.[16] In that case, however, the PSSA was blended with the PVDF in a form of semi-interpenetrating polymer network (sIPN). This was performed by immersing PVDF membrane into a mixture of styrene monomer and divinylbenzene crosslinker, prior to carrying out a polymerization of the monomer through the use of AIBN initiator. After that, the sIPN membrane was impregnated in chlorosulfonic acid to attach sulfonic acid groups into aromatic rings of the PS molecules. Compatibility between the PSSA and PVDF was believed to be attributed to the crosslinking structure in the sIPN, restricting a phase separation between the two polymers.

In our present study, development of an electrolyte polymeric membrane by blending PVDF with partially SPS is of interest. By blending the two polymers together, it is believed that an optimized blend membrane with a compromised proton conductivity, methanol resistance, and cost would be obtained, depending on the blend ratio. To cope with a tentative poor compatibility between the SPS and the PVDF, PS-*b*-PMMA block copolymer will be used as a compatibilizer in this system. It is believed that PS block in the copolymer would be miscible with the partially SPS, whereas the PMMA block in the copolymer is known to be miscible with PVDF.[17,18] The aim of this study is to investigate effects of blend ratio and the use of PS-*b*-PMMA copolymer on water uptake, proton conductivity, and methanol permeability of the SPS/PVDF blend membranes.

EXPERIMENTAL

Materials

Polystyrene (PS, Styron 656D, MFI = 8.5) was purchased from the Sigm Polystyrene Co. Ltd (Rayonga, Thailand). Weight–average molecular weight (M_w) and number–average molecular weight (M_n) of the polymer determined from GPC were 230,000 and 140,000 g/mol, respectively. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF, M_w = 530,000) was supplied from Fluka (Buohs, Switzerland). Sulfuric acid (analytical grade from Merck, Darmstadt, Germany), propionic anhydride (purum grade from Fluka), methanol (analytical grade obtained from Fisher Chemicals, Pittsburgh, PA), and dimethyl formamide (DMF, analytical grade from Univar, NSW, Australia) were used as received.

Preparation of partially sulfonated polystyrene

In this study, rather than carrying out a sulfonation of PS by immersing the polymeric membrane in conc. sulfuric acid solution[19] or in chlorosulfonic acid[20] or in both as commonly used in some literatures, the PS was sulfonated by reacting it with acyl sulfate. This method was preferable because the reaction system is homogeneous, and thus a more uniform sulfonated polymeric membrane can be obtained. Generally, an acetic anhydride is commonly used as a starting chemical to react with sulfuric acid to yield an acetyl sulfate,[21] which is considerable to be the real sulfonating agent. In our experiment, however, propionic anhydride had to be used as a replacement for the acetic anhydride, because the use of acetic anhydride is prohibited in our country. Experimentally, the sulfonation can be divided into two main steps, i.e. preparation of propionyl sulfate and the chemical reaction between PS and propionyl sulfate.

Preparation of propionyl sulfate

The first step was the preparation of propionyl sulfate. In a typical experiment, 7 mL of propionic anhydride was mixed with 17.5 mL chloroform in a test tube. The solution was cooled below 10°C, and then 1 mL of sulfuric acid (96 wt %) was slowly added under vigorous stirring. After mixing completely, the mixture was diluted with chloroform to yield 50 mL solution. Noteworthy, this propionyl sulfate is rather unstable; therefore, the freshly prepared solution had to be used immediately after the preparation.[22]

Sulfonation reaction

In the second step, a solution of PS was prepared by dissolving 9 g of the polymer in 100 mL of cyclohexane in a three-neck round bottom flask, at 60°C. After that, a given amount of the freshly prepared propionyl sulfate was slowly added to the polymer solution under vigorous stirring. The solution was purged with nitrogen for 15 min and kept stirring at 60°C for 3 h. Change in color of the solution from colorless to brown can be noted, indicating the progress of the sulfonation. To obtain the partially SPS with a higher degree of substitution, the amount of the propionyl sulfate should be increased.

After the sulfonation was finished, the solution was precipitated in 6500 mL of methanol. The precipitate was washed with boiling water for 5 h by refluxing. This was repeated by several times (5–7 times) until the solution is neutral. The precipitate was washed twice with ethanol, each for 2 h. Finally, the precipitate was dried under vacuum at 70°C for 3 days.

Determination of the degree of substitution

About 0.3 g of the sulfonated polymer was dissolved in 30 mL of toluene/methanol mixture (90/10% v/v). After that, the SPS solution was titrated with 0.02 mol/L of NaOH solution in methanol, using phenolphthalein as an indicator. The degree of substitution (DS) was expressed in terms of milliequivalent of sulfonation per 100 g of the sulfonated polymer.[23]

Characterizations of the sulfonated polystyrene

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) technique was used to detect the sulfonic acid (—SO_3H) groups in the SPS. The FTIR spectrum was recorded by using a Bruker FTIR (Equinox 55). The polymer sample was prepared in the form of KBr pellet, and the spectrum was scanned over the wavenumber ranging between 600 and 4000 cm^{-1}. Sixteen scans were taken with a resolution of 2 cm^{-1}.

In addition, chemical structure of the SPS was characterized by using a ^{13}C NMR spectroscopy. The polymer sample was dissolved in chloroform-*d*, and then the ^{13}C NMR spectrum was recorded in a Bruker instrument (Advance DPX400). Chemical shift was referred to that of TMS reference.

Preparation of the block copolymer

In this study, PS-*b*-PMMA block copolymer, used as a compatibilizer for the SPS/PVDF blends, was synthesized via a controlled free radical polymerization technique using tetraethylthiuram disulfide (TD) as an iniferter. More details concerning the mechanism of the iniferter polymerization can be found elsewhere.[24] In this experiment, 0.0685 g of TD (7.7×10^{-3} mol/L) was added into a solution of purified styrene (7.2 mol/L in toluene). The monomer solu-

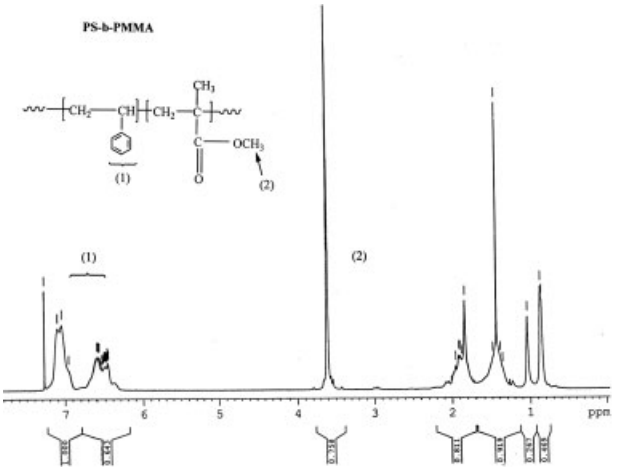


Figure 1 ^{1}H NMR spectrum of the polystyrene-*b*-poly (methyl methacrylate).

tion was then purged with nitrogen and sealed. After that, the reaction flask was exposed to UV radiation for 16 h. After a given time, the content in the reaction flask was precipitated in a large amount of methanol before drying. The obtained PS is considered to be a macroiniferter that can be further used to react with methyl methacrylate (MMA) to generate PS-*b*-PMMA block copolymer. In this second polymerization step, 0.3 g of the purified macroinifetrer along with the MMA monomer (2.12 mL) was dissolved in 5 mL of toluene. The mixture was then purged and sealed before exposure to UV radiation for 6 h. Finally, the content in the reaction flask was precipitated in methanol and then dried in a vacuum oven at 70°C until reaching a constant weight.

Characterizations of the prepared block copolymer by using a gel permeation chromatography (GPC) technique revealed that number–average molecular weight (M_n) and polydispersity index of the synthesized block copolymer were 64,950 g/mol and 2.5, respectively. In addition, by using the integrated area under the peaks in the ^{1}H NMR spectrum of the copolymer (Fig. 1), the composition of PS block in the copolymer could be calculated, and the obtained value was 57%. This value was in a good agreement with the result from GPC showing that the molecular weight (M_n) of the PS macroiniferter was 37,700 g/mol, which accounted for about 58% of the average molecular weight of the block copolymer.

Preparation of the blend membranes

Two separate solutions of SPS and PVDF were prepared by using dimethyl formamide (DMF) as a solvent. To obtain the solution blend at the desired ratio, a suitable quantity of PVDF solution was added to the SPS solution and stirred at room temperature for a further 30 min. The concentration of the blend solution was kept constant at 10% w/v solution. A suitable amount of the solution was then cast onto a clean glass substrate before drying in an oven at 110°C for 1 h to obtain an $\sim$ 50-μm-thick membrane. After that, the membrane was peeled off from the substrate and then dried in a vacuum oven at 70°C for a further 12 h to remove any residual solvent. The membrane was kept in deionized water before tests.

Characterization and testing of the blend membranes

Thermal behaviors

The thermal stability of the SPS/PVDF blend membranes was examined by using a thermogravimetric analyzer (TGA, NETZSCH STA 409 C/CD). About 20 mg of the sample was used. The TGA experiment was scanned over temperatures ranging between 28 and 800°C under oxygen (air) atmosphere, at a heating rate of 10°C/min.

Water uptake

The measurement of water uptake of the various membranes was conducted by immersing the membrane into deionized water at 25°C for 24 h. After that, the water-swollen membrane was taken out, wiped with tissue paper, and immediately weighed. The water uptake (W) was then calculated from the following equation:

$$W(\%) = [(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}})/W_{\text{dry}}] \times 100 \qquad (1)$$

where W_{dry} and W_{wet} are the weight of dry and water-swollen membranes, respectively.

Scanning electron microscopy

Miscibility and the interfacial region between the SPS and PVDF phase in the blend membrane were examined by using a scanning electron microscopy (JEOL JSM5800). The SEM specimen was gold-coated by using a sputtering machine without any staining or etching. This was because osmium tetroxide was not a selective staining agent for this blend system. The use of a stronger staining agent such as ruthenium tetroxide was also not practical in this study, because of the unavailability and a poor stability[25] of the chemical. In addition, there was no suitable selective solvent available for etching the minor phase. In this regard, the contrast between the two polymeric phases in the SEM image of the blend membrane was attributed to a topographic contrast. The SEM experiment was operated at 20 kV acceler-

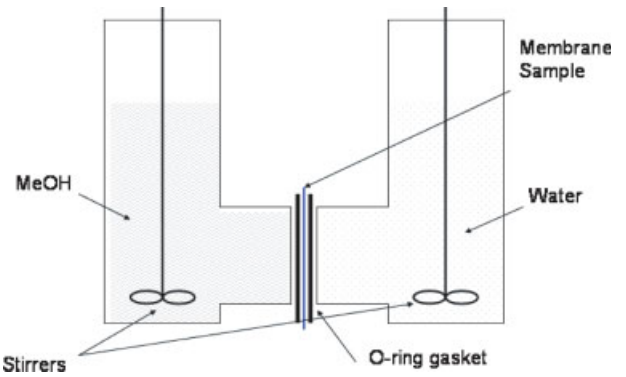


Figure 2 Diagram showing the measurement of methanol permeability by using a diffusion cell. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

ating voltage. The detector used was a secondary electron detector.

Atomic force microscopy

An Atomic Force Microscope Multimode Nanoscope IIIA, from Digital Instruments, Santa Barbara, USA, was employed to investigate the surface morphology in contact mode. The specimen was scanned by silicon nitride probe with spring constant of 0.58 N/m. Topographical (height) and deflection images were recorded at tip velocity of 25 μm/s, with the image resolution of 512 lines. The presented images were flattened with the second-order plane fit that was implied to remove the tilt and distortion in the images.

Methanol permeability

The resistance to methanol crossover of the membrane was evaluated by measuring the methanol permeability of the membrane. A two-identical-compartment glass cell was used as a diffusion cell for the measurement (Fig. 2). The membrane was placed between the two compartments and then clamped. After that, 20 mL of methanol solution (2*M*) and 20 mL of deionized water were filled in compartments A and B of the cell, respectively. Both compartments were magnetically stirred at room temperature during the permeation experiments. The concentration of methanol in compartment B was measured as a function of diffusion time by using a gas chromatography (GC) technique with a FID detector (Agilent, containing porapack QS column). The Injection temperature and the column temperature used for the GC experiment were 220 and 150°C, respectively. The area under the methanol peak from each GC chromatogram was used in combination with a calibration curve to determine the methanol concentration. Finally, the methanol permeability was calculated from the slope of the plot between the methanol concentration and diffusion time, using the following equation:

$$C_B(t) = A(DK)C_A(t - t_0)/V_B L \quad (3)$$

where C_A and C_B are the concentration of methanol in compartments A and B, and V_A and V_B are the volumes of liquids in compartments A and B, respectively. A and L are the area and thickness of the membrane, and D and K are the methanol diffusivity and partition coefficient, respectively. The product DK is the membrane permeability.

Proton conductivity measurement

The proton conductivities of the membranes were measured by using a four-point probe technique (Fig. 3). The impedance of the membranes was measured by using an impedance analyzer (Autolab, PGSTAT 30) at a frequency of 10.0 kHz. The impedance test was carried out at 25°C and 82% relative humidity. The membranes were cut into 3 cm × 3 cm strips and immersed in deionized water for 12 h, prior to the measurement. The hydrated membrane was mounted onto the cell, and an AC current of 0.35 mA was applied to the cell. The conductance of the sample was obtained from the AC potential difference between the two inner electrodes. The conductivity (σ) was calculated by using the following equation:

$$\sigma = l/RS \quad (4)$$

where σ is the proton conductivity (S/cm), R is the bulk resistance of the membrane, S is the cross-sectional area of the membrane (cm^2), and l is the distance between the counter electrode and the working electrode (cm).

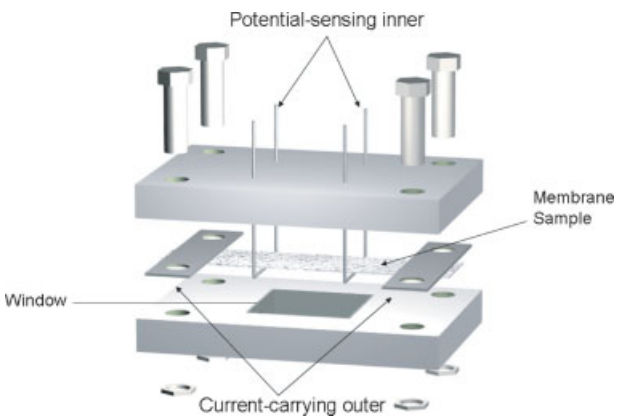


Figure 3 Diagram showing the measurement of proton conductivity by using the four-point probe technique. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

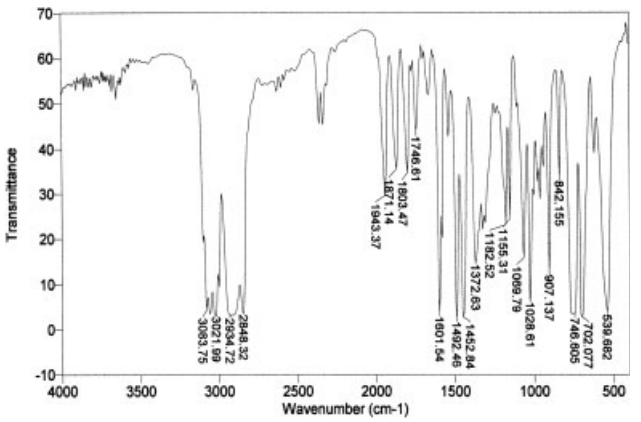


Figure 4 FTIR spectrum of polystyrene.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterizations of the sulfonated polystyrene

Figures 4 and 5 show FTIR spectra of PS before and after the sulfonation, respectively. FTIR of the SPS shows new peaks at 1037 and 1126 cm^{-1}. These could be ascribed to the symmetric stretching vibration ν_{sym}(—S=O) and asymmetric stretching vibration ν_{asym}(—S=O) of the SO_3H groups attached to phenyl ring, respectively. In addition, a broad peak at $\sim$ 3407 cm^{-1} was noted and that could be ascribed to the stretching mode of O—H bonds in SO_3H groups and in water molecules retained by the sample.

In addition, Figure 6 shows ^{13}C NMR spectrum of the SPS. The chemical shift of the methylene (CH_2) and CH aliphatic group were near 41 and 44.5 ppm, and the chemical shifts of various types of carbons in the aromatic ring (B_1, B_2, and B_3) were near 146, 126.7, and 128.3 ppm, respectively. The peak at the chemical shift of 127.4 ppm could be ascribed to the sulfonated aromatic carbon (B_4). The above results from FTIR and NMR spectroscopy are sufficient to confirm that SPS was successfully prepared.

By carrying out the titration, the degree of substitution (DS) values of SPS obtained by reacting 9 g of PS with 25 mL of the propionyl sulfate was found to be 4.0 (mmole/100 g PS). Further increase in the amount of the sulfonating agent to 150 mL resulted in the SPS with the DS value of 18.3 (mmole/100 g PS). The water uptake of the SPS membrane also increased with the amount of the sulfonating agent. However, by increasing the amount of propionyl sulfate beyond these levels, it was found that the content in the reaction flask could not be precipitated in methanol and water. This was probably because the degree of sulfonation and polarity of the SPS became too high. To obtain a membrane from this solution, the content in the reaction flask might be precipitated in some nonpolar solvents before casting. However, the cast membrane might not be useful for DMFC application, since it would be soluble in water and methanol.

Properties of the sulfonated PS/PVDF blend membranes

Thermal stability

Figure 7 shows TGA thermogram of the SPS (DS value = 4.0). The small initial weight loss ($\sim$ 4.7%)

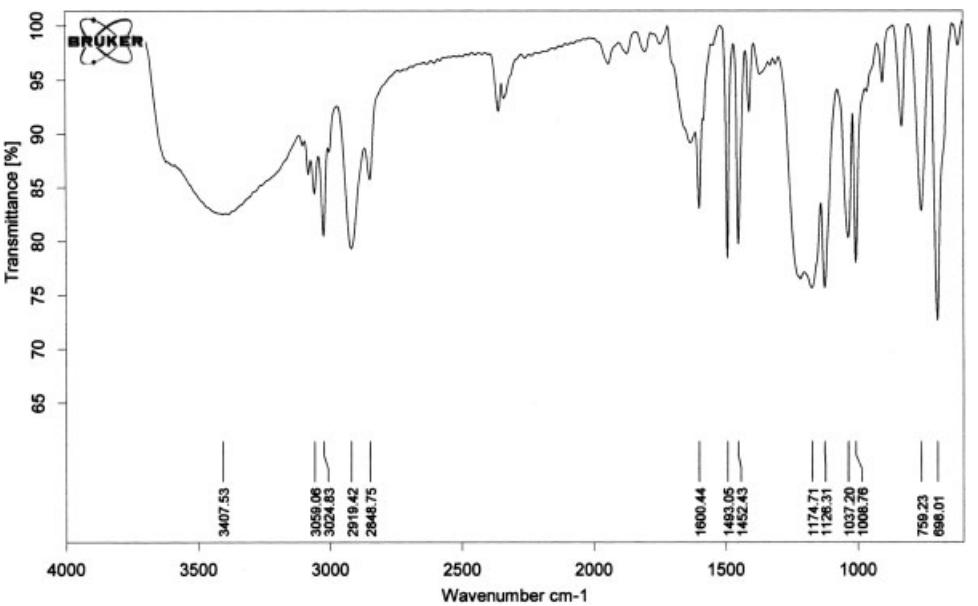


Figure 5 FTIR spectrum of the sulfonated polystyrene.

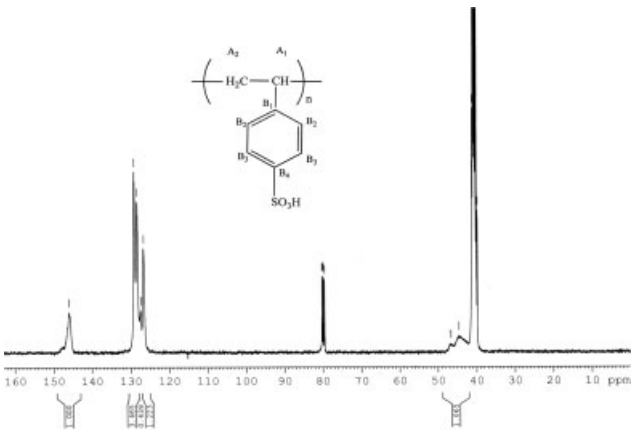


Figure 6 ^{13}C NMR spectrum of the sulfonated polystyrene.

over the temperature ranging between 80 and 160°C was due to the loss of some water uptake within the membrane as well as some adsorbed water. The second weight loss (83.42%) occurred over the temperature range between 360 and 460°C and that could be ascribed to the depolymerization of the SPS.[21] Finally, the third weight loss occurred over the temperature range from 500 to 700°C, owing to the decomposition of the residual solid.

When the SPS was blended with 40 wt % of PVDF, the TGA thermogram slightly changed (Fig. 8). The percentage weight loss of the initial transition decreased to 2.4% because of a lower weight fraction of the sulfonated polymer in the blend sample. In addition, there were two new derivative peaks that occurred at 466.8 and 567.2°C, corresponding to the decomposition of the PVDF molecules.[26] TGA thermogram of the blend membrane containing 60 wt % of PVDF (Fig. 9) also shows a similar profile in terms of the onset temperatures and the number of the transitions. However, as the PVDF content in the blend was increased, the percentage weight loss in the transitions corresponding to the PVDF phase increased, whereas those corresponding to the transitions in the SPS phase decreased. Nevertheless, the results from the above TGA thermograms suggest that the SPS/PVDF blend membranes are thermally stable up to 300°C, which is far above a normal operating temperature of the DMFC (~ 90–120°C).[27]

Water uptake

Figure 10 shows water uptake values of two sets of SPS/PVDF blend membranes. For the blend containing SPS with a DS value of 4.0, water uptake values of the blend membrane were very low, regardless of the blend ratio. This was probably due to a relatively low degree of sulfonation. As a result, no further attempts were made to determine proton conductivity and methanol permeability of these membranes, since the proton conductivity of an electrolyte polymeric membrane, containing sulfonic acid groups, is strongly dependent on the water uptake value, in accordance with the ''vehicle mechanism.''[28]

To enhance the water uptake and proton conductivity of the blend membranes, the SPS with a higher DS value should be considered. In this study, the SPS with a higher degree of substitution (DS = 18.3) was used as a replacement for blending with PVDF and for further studies. It was found that water uptake values of the resulting blend membranes improved remarkably (Fig. 10). The water uptake value also increased with the ratio of the SPS in the blend. Again, the results can be ascribed to a greater amount of the polar SPS in the blend membrane.

Proton conductivity

Figure 11 compares the proton conductivity values of various membranes. The proton conductivity values

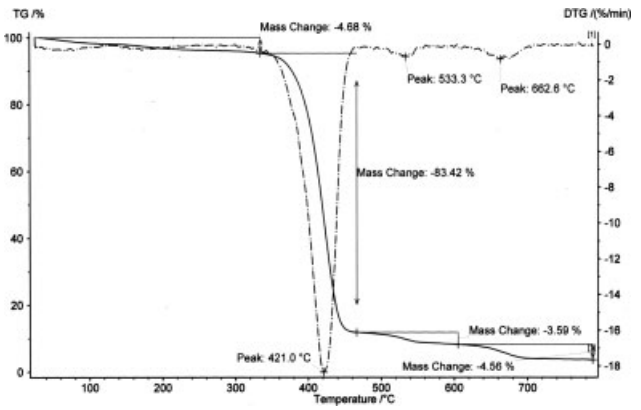


Figure 7 TGA thermogram of the sulfonated polystyrene membrane (DS = 4.0).

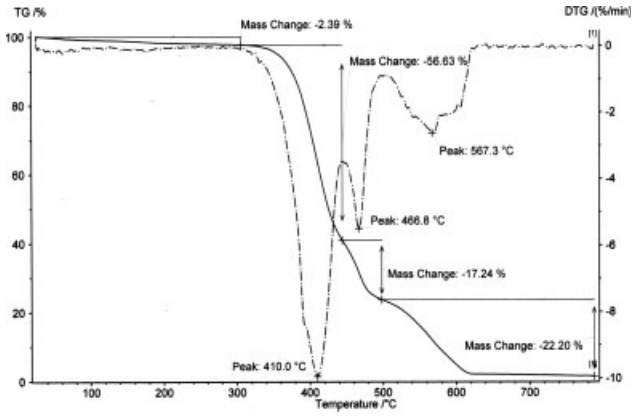


Figure 8 TGA thermogram of the sulfonated polystyrene/PVDF blend membrane (60/40% w/w).

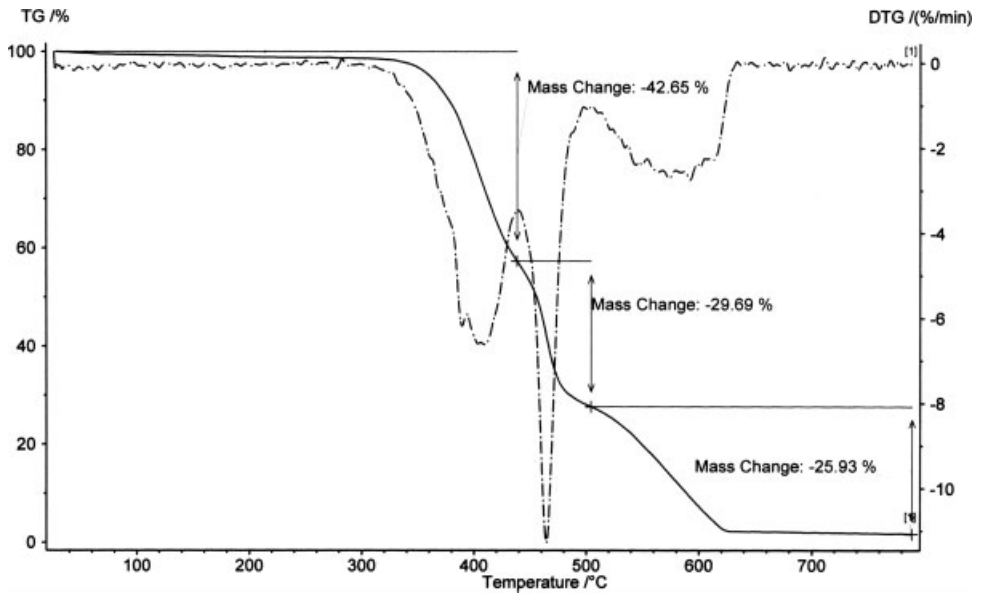


Figure 9 TGA thermogram of the sulfonated polystyrene/PVDF blend membrane (40/60% w/w).

of the SPS membranes increased from 3.69×10^{-3} to 6.91×10^{-3} S/cm, as the DS values of the polymer increased from 4.0 to 18.3. The proton conductivity value of the latter membrane was only slightly lower than that of the Nafion 115 membrane (8.18×10^{-3} S/cm), measured by using the same apparatus. Noteworthy, proton conductivity value of the SPS membrane gradually increased with the DS value of the polymer. This is because proton conductivity of the sulfonated polymer membrane is not only dependent on the DS value, other factors such as percentage water uptake and microstructure of the material also influence the proton conductivity of the membrane. In relation to this study, it should be remembered that the water uptake of the membrane increased rapidly from 3 to 20%, as the DS value was increased from 4.0 to 18.3. Generally, an increase in proton conductivity with the percentage water uptake is usually expected, since the water molecules dissociate the acid functional groups and facilitate proton transport. However, a study on SPEEK membranes[29] revealed that the relationship

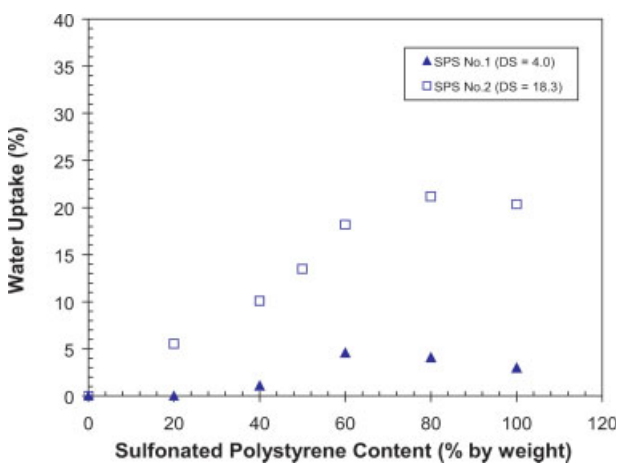


Figure 10 Changes in water uptake value of the blend membranes as a function of sulfonated polystyrene content. Two types of the sulfonated polystyrene (SPS) were used for blending, i.e., the SPS No. 1 (DS = 4.0) and the SPS No.2 (DS = 18.3). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

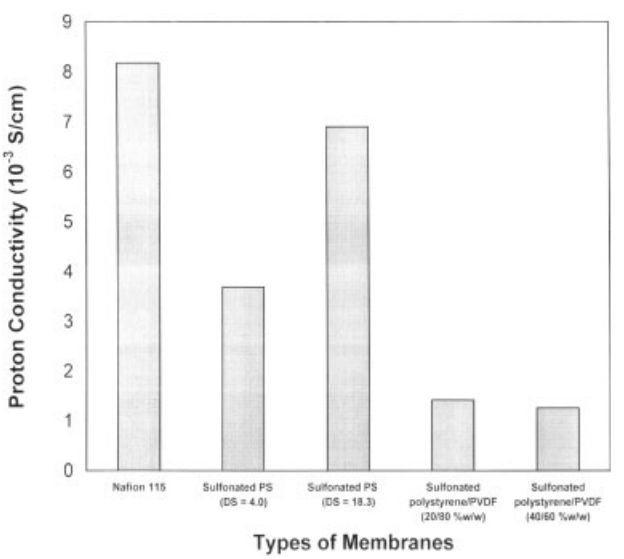


Figure 11 Proton conductivity values of various membranes.

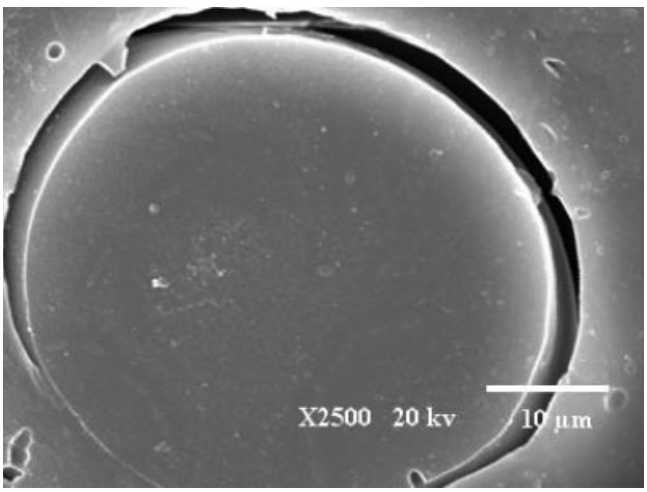


Figure 12 Scanning electron micrograph showing an interfacial area in the sulfonated polystyrene/PVDF blend membrane (40/60% w/w).

between the proton conductivity and the water uptake can be nonlinear. The conductivity increased rapidly from 1×10^{-2} to 9×10^{-2} S/cm, as the water uptake was increased from 33 to 42%. After that, the conductivity only increased slightly from 9×10^{-2} to 10×10^{-2} S/cm, as the water uptake was rapidly increased from 42 to 115%. In our opinion, the above effect might be related to some changes in proton conducting mechanisms with the percentage water uptake. However, some further extensive work has yet to be carried out to clarify this complicated issue. Besides the mechanisms, role of membrane microstructure also deserves a consideration. For example, it was believed that both types of the SPS membranes have a heterogeneous microstructure with polar ion-rich domains separated from a nonpolar matrix. The ion-rich domains in both membranes might be disconnected from one another, and thus the long range proton conductions were limited, regardless of the increase in DS value.

By blending with 80 wt % PVDF, the proton conductivity values of the SPS membranes (DS = 18.3) decreased to 1.42×10^{-3} S/cm. This could be ascribed to the fact that the PVDF is hydrophobic, and thus the water uptake of the blend membrane decreased with the PVDF content (see also Fig. 10). Consequently, the amount of water molecules acting as ''vehicles''[28] for a transportation of protons decreased. By further increasing the percentage weight of the SPS from 20 to 40 wt %, proton conductivity of the blend membrane hardly changed (1.26×10^{-3} S/cm), taking into account the standard deviation value, which is about 0.11×10^{-3}. This might be attributed to the fact that both blend membranes contain high amount of PVDF, which form a continuous matrix phase. Consequently, transportation and conductivity of protons through the hydrophobic PVDF matrix phase in the blend membrane were inhibited, regardless of the amount of SPS.

For the blend membranes containing more of the SPS content (above 40 wt %), their proton conductivity values could not be reported. This was because the state of compatibility between the PVDF and the SPS in those membranes were very poor. For instance, it was found that the blend membrane contained 50 wt % of PVDF separated into two layers. The top layer was the PVDF phase, whereas the bottom layer (which was attached to the glass substrate during casting) was the polar SPS. With this poor state of compatibility and homogeneity, data obtained from the proton conductivity measurement could be misleading.

Methanol permeability

Result from the measurement of methanol permeability in the blend membrane containing 20 wt % of the SPS (DS = 18.3) suggested that there was no methanol crossover through the membrane, since no peak corresponding to retention time of the methanol was observed in the GC chromatogram. However, by increasing ratio of the SPS in the blend to 40 wt %, the GC peak corresponding to methanol could be observed. By using the area under the GC peaks in conjunction with the calibration curve, the methanol permeability of the membrane was calculated and the obtained value was 9.8×10^{-9} cm^2/s. This permeability value was remarkably lower than that of the Nafion 115 membrane, which was about 3.39×10^{-7} cm^2/s.

In our opinion, the increase in methanol permeability of the blend membrane with the SPS content

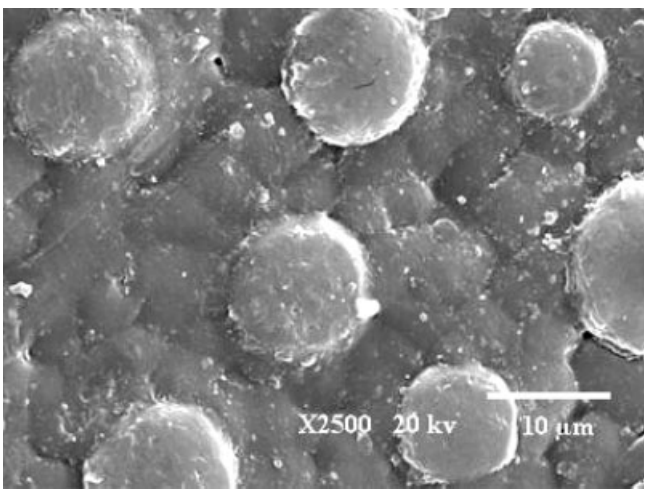


Figure 13 Scanning electron micrograph of the sulfonated polystyrene/PVDF blend membrane compatibilized with PS-*b*-PMMA block copolymer.

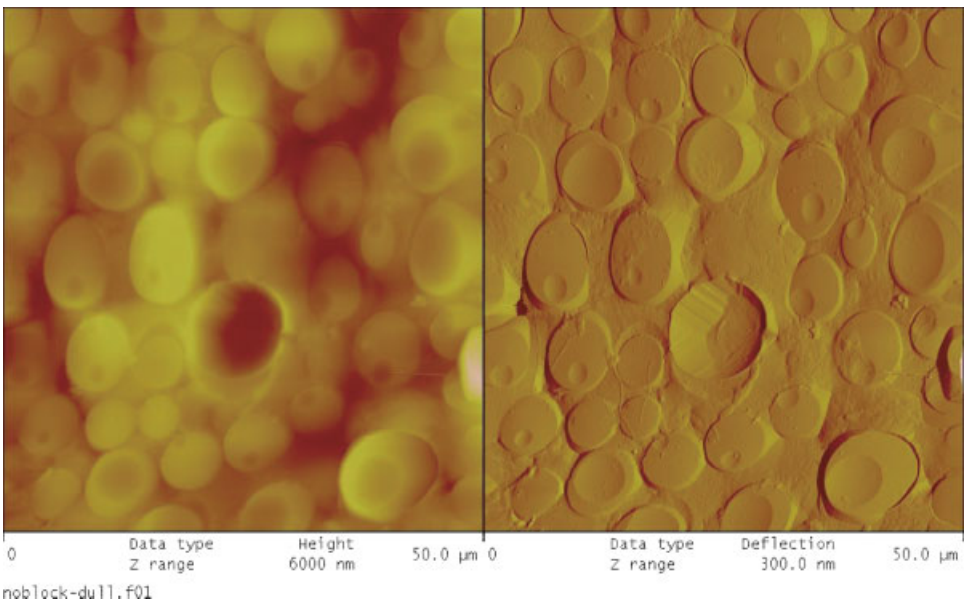


Figure 14 Atomic force micrograph of the sulfonated polystyrene/PVDF blend membrane (40/60% w/w) showing a topographical image (left) and a deflection image (right). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

might be attributed to many factors. These include a higher water uptake value of the blend membrane, which promoted more solubility and diffusibility of methanol through the membrane. In addition, compatibility between the two polymers should be taken into account. It seems that the higher the SPS content, the poorer the compatibility between the two polymers in the blend. Consequently, as the SPS content increased, adhesion between phases in the blend membrane could became weaker, with the presence of some voids and cracks at the interface (Fig. 12), allowing more methanol to penetrate through the membrane.

For the blend containing more than 40 wt % of SPS, the cast membranes were poorly compatible and insufficiently ductile to withstand the clamping force between diffusion cells during the measurement of methanol permeability. Consequently, the

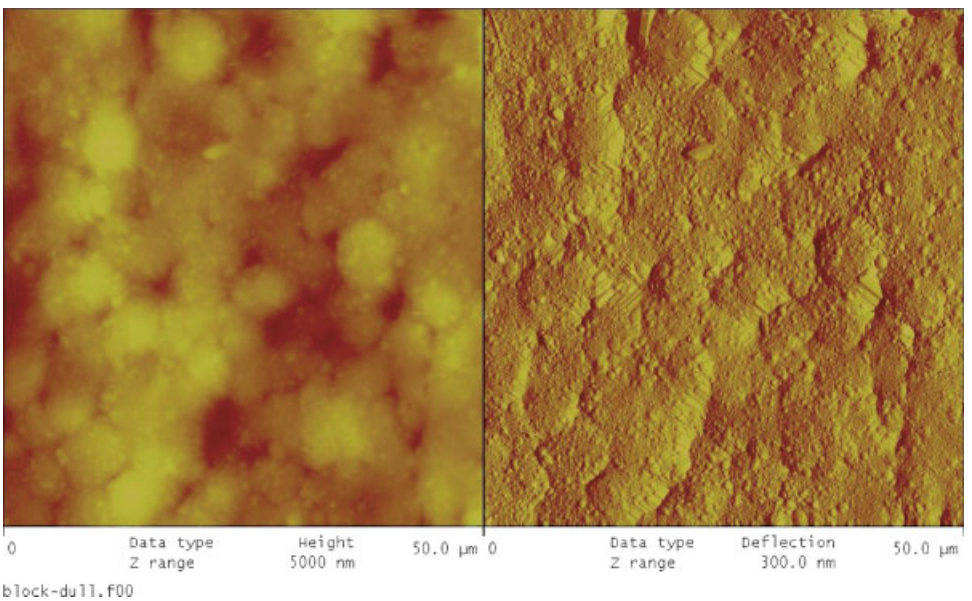


Figure 15 Atomic force micrograph of the blend membrane compatibilized with PS-*b*-PMMA block copolymer showing a topographical image (left) and a deflection image (right). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

TABLE I
Properties of Sulfonated Polystyrene/PVDF Blend Membranes (40/60% w/w)

Membranes	Tensile strength (MPa)	Methanol permeability (cm^2/s)	Proton conductivity ($\times 10^{-3}$ S/cm)	Water uptake (%)
Sulfonated polystyrene/ PVDF (40/60% w/w)	6.85	9.8×10^{-9}	1.26	10.09
Sulfonated polystyrene/ PVDF (40/60% w/w) with 5% block copolymer	12.00	0 (No methanol crossover)	3.86	10.00

methanol permeability values of these membranes could not be accurately reported, unless the material was compatibilized prior to the test.

Effects of block copolymer

To enhance the compatibility between the two polymers, 5 wt % of the PMMA-*b*-PS block copolymer was added to the SPS/PVDF (40/60% w/w) blend. After adding the copolymer, it was found that the blend membranes became more homogeneous. Scanning electron micrographs of the blend membrane showed that some crack and/or gap at the interfacial area between the dispersed SPS particles and the PVDF matrix disappeared after the blend membrane was mixed with 5 wt % of the block copolymer (Fig. 13). This result suggested that the interfacial adhesion between SPS and PVDF in the blend membrane was improved after blending with the copolymer.

In addition to the above SEM images, further attempts were made to examine the interface and morphology of the blend membranes by using an atomic force microscopy (AFM) technique. From the AFM photographs (Figs. 14 and 15), it can be seen that the membrane became more homogeneous and that there is a lack of poor interfacial adhesion after the block copolymer was added to the blend. This result is in good agreement with that obtained from the above SEM experiment.

As a consequence of the above interfacial adhesion improvement, tensile properties of the blend membrane changed (Table I). For the normal blend membrane prepared without the use of block copolymer, tensile strength value of the material was 6.85 MPa. The elongation value of the material, however, cannot be detected by the tensile testing machine, since the specimen was very brittle and fractured rapidly after the tensile test was commenced. After adding the block copolymer to the blend, the obtained membrane was elongated slightly, and the detected elongation value was 5%. The tensile strength of the blend membrane also increased from 6.85 to 12.0 MPa. The above changes suggest that it is possible to use the block copolymer to improve the compatibility between SPS and PVDF. However, the above improvements have not been sufficiently great for an application in the PEMFC. It seems that further work has yet to be carried out to improve mechanical properties of the material. For example, some other styrenic polymers such as styrene–ethylene/butylene–styrene block copolymer (SEBS), which is also known as a thermoplastic elastomer, might be sulfonated and subsequently blended with the PVDF to develop a more ductile proton-conductive membrane. This is, in fact, an aspect of our ongoing work.

Besides the change in tensile strength, the presence of the block copolymer also affected methanol permeability and proton conductivity of the SPS/PVDF (40/60% w/w) blend membrane. Results from Table I show that, after adding the block copolymer, methanol hardly permeated through the blend membrane. This result was in good agreement with the above comment describing that methanol permeability through this kind of blend membrane was related to the compatibility between PVDF and SPS, i.e., the poorer the compatibility, the more the methanol crossover, or vice versa.

Finally, it was found that water uptake of the blend membrane did not change significantly after being compatibilized with the block copolymer (Table I). Proton conductivity of the blend membrane, however, increased after the copolymer was added. The exact explanation for this effect cannot be provided at this time, but we believed that this might be related to some changes in connectivity and geometry of the hydrophilic/hydrophobic microdomains within the blend membrane. This is an aspect deserving some further extensive work to clarify.

CONCLUSIONS

This work showed that it might be possible to develop an electrolyte polymeric membrane for DMFC by blending SPS with PVDF. Properties of the SPS/PVDF blend membranes were strongly dependent on the state of compatibility between the two polymers, which in turn, are affected by the blend ratio and the use of the block copolymer as a compatibilizer. Water uptake and proton conductivity of the membranes increased, as the SPS content was

increased from 20 to 40 wt %. For the blends containing more than 40 wt % of the SPS, the cast membranes were very brittle, and the state of compatibility between the two polymeric phases became very poor. Compatibility between the two polymers can be enhanced by using PS-*b*-PMMA block copolymer as a compatibilizer. By adding 5 wt % of the copolymer, a compatibilized blend membrane with a slightly better mechanical strength, higher proton conductivity, and lower methanol permeability was obtained.

References

1. Smitha, B.; Srindhar, S.; Khan, A. A. J Membr Sci 2005, 259, 10.
2. Gilpa, X.; Hogartt, M. Department of Trade and Industrial (UK Homepage), 2001, available at: http://www.dtigov.uk/renewable/pdf/f0200189.pdf, last retrieved November 2, 2001.
3. Staiti, P.; Arico, A. S.; Baglio, V.; Lufrano, F.; Passalacqua, E.; Antonucci, V. Solid State Ionics 2001, 145, 101.
4. Narayanan, S. R.; Kindler, A.; Jeffries-Nakamura, B.; Chun, W.; Frank, H.; Smartm, M.; Valdez, T. I.; Surampudi, S.; Halpertm, G.; Kosek, J.; Cropley, C. In Proceedings of the 11th Annual Battery Conference on Applied Advances, January 9–12, Long Beach, CA, 1996, p 113.
5. Staiti, P.; Arico, A. S.; Baglio, V.; Lufrano, F.; Passalacqua, E.; Antonucci, V. Solid State Ionics 2001, 145, 101.
6. Soresi, B.; Quartarone, E.; Mustarelli, P.; Magistris, A.; Chiodelli, G. Solid State Ionics 2004, 166, 383.
7. Rhim, J. W.; Park, H. B.; Lee, C. S.; Jun, J. H.; Kim, D. S.; Lee, Y. M. J Membr Sci 2004, 238, 143.
8. Xue, S.; Yin, G. Polymer 2006, 47, 5044.
9. Ren, S.; Sun, G.; Li, C.; Wu, Z.; Jin, W.; Chen, Q.; Xin, X. Mater Lett 2006, 609, 44.
10. Wootthikanokkhan, J.; Seeponkai, N. J Appl Polym Sci 2006, 102, 5941.
11. Mokrini, A.; Huneault, M. A.; Gerald, P. J Membr Sci 2006, 283, 74.
12. Yu, J.; Yi, B.; Xing, D.; Liu, F.; Shao, Z.; Fu, Y. J Power Sources 2002, 4937, 1.
13. Buchi, F. N.; Gupta, B.; Haas, O.; Scherer, G. G. Electrochim Acta 1995, 40, 345.
14. Becker, W.; Schmidt-Naake, G. Chem Eng Technol 2002, 25, 4.
15. Chen, N.; Hong, L. Polymer 2004, 45, 2403.
16. Prakash, G. K. S.; Smart, M. C.; Wang, Q. J.; Atti, A.; Pleynet, V.; Yang, B.; McGrath, K.; Olah, G. A.; Narayanan, S. R.; Chun, W.; Valdez, T.; Surampudi, S. J Fluorine Chem 2004, 125, 1217.
17. Moussaif, N.; Jerome, R. Polymer 1999, 40, 3919.
18. Pimbert, S.; Avignon-Poquillon, L.; Levesque, G. Polymer 2002, 43, 3295.
19. Shen, Y.; Qiu, X.; Shen, J.; Xi, J.; Zhu, W. J Power Sources 2006, 161, 54.
20. Nasef, M. M.; Zubir, N. A.; Ismail, A. F.; Khayet, M.; Dahlan, K. Z. M.; Saidi, H.; Rohani, R.; Ngah, T. I. S.; Sulaiman, N. A. J Membr Sci 268, 96–108, 2006.
21. Carretta, N.; Tricoli, V.; Picchioni, F. J Membr Sci 2002, 166, 189.
22. Martins. C. R.; Ruggeri, G.; De Paoli, M. A. J Braz Chem Soc 2003, 14, 797.
23. Thaler, W. A. Macromolecules 2003, 16, 623.
24. Otsu, T.; Kuriyama, A. Polym Bull 1984, 11, 135.
25. Sawyer, L. C.; Grubb, D. T. Polymer Microscopy; Chapman and Hall: London, 1987. p 104.
26. Chen, N.; Hong, L. Polymer 2004, 45, 2403.
27. Neergat, M.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. In Handbook of Fuel Cells; Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H. A., Eds.; Wiley: Milan, 2003; Vol. 4, Chapter 63.
28. Kreuer, K. D. Chem Mater 1998, 8, 610.
29. Jung, H. Y.; Cho, K. Y.; Sung, K. A.; Kim, W. K.; Pa, J. K. J Power Sources 2006, 163, 56.