การเตรียมเยื่อเลือกผ่านจากยางธรรมชาติกับไอออนของโลหะเพื่อใช้ในการแยกของผสมที่มีเบนซีนและไซโคลเฮกเซน

Synthesis of Permselective Membranes from Metal-ion Incorporated Natural Rubber for Separation of Benzene and Cyclohexane Mixtures

พันธกานต์ แก้วอาษา (Phanthakan Kaewarsa)[1]* **ดร.ปวีณา ฆารไสว** (Dr.Paveena Khansawai)**
ดร.สิทธิพงษ์ อำนวยพานิชย์ (Dr.Sittipong Amnuaypanich)** **ดร.ชูศักดิ์ พูนสวัสดิ์** (Dr.Choosak Poonsawat)**

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมเยื่อเลือกผ่านจากโลหะไอออนกับยางธรรมชาติเพื่อนำไปใช้ในการแยกของผสมที่มีเบนซีนและไซโคลเฮกเซน โดยเยื่อเลือกผ่านที่ใช้แยกเตรียมได้จากการกราฟต์อะคริลาไมด์บนยางธรรมชาติ ด้วยปฏิกิริยา photo-polymerization ด้วยแสงยูวี โดยใช้เบนโซฟีโนนเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา พบว่ากราฟต์โคพอลลิเมอร์ที่ได้ (L-g-PAM) ให้ร้อยละการกราฟต์มากที่สุดเท่ากับ 35.93 ซึ่งการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์สามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิค FT-IR และเทคนิค solid state C-NMR จากนั้นนำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้ไปเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์-ไอออนโลหะ (L-g-PAM-M^{n+}) โดยการเติมสารละลายไอออนโลหะ Ag^{+} Cr^{3+} และ Zn^{2+} ผสมกับ L-g-PAM ได้กราฟต์โคพอลิเมอร์-ไอออนโลหะออกมา ได้แก่ L-g-PAM-Ag^{+} L-g- PAM-Cr^{3+} และ L-g-PAM-Zn^{2+} จากนั้นนำไปวิเคราะห์ปริมาณไอออนโลหะใน L-g-PAM-M^{n+} ด้วยเทคนิค AAS ส่วนโครงสร้างและการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง L-g-PAM กับ Ag+ Cr^{3+} และ Zn^{2+} สามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิค FT-IR และเทคนิค UV-Vis และจากข้อมูลจากการใช้เทคนิค TG/DTA พบว่าสมบัติเชิงความร้อนของกราฟต์โคพอลิเมอร์-ไอออนโลหะที่ได้ดีขึ้น เมื่อนำ L-g-PAM-Cr^{3+} ไปขึ้นรูปเป็นเยื่อเลือกผ่าน แล้วนำไปทดสอบการแยกของผสมเบนซีนและไซโคลเฮกเซน พบว่า L-g-PAM-Cr^{3+} สามารถนำไปแยกเบนซีนได้เท่ากับ 10% โดยน้ำหนัก และสามารถแยกเบนซีนได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 35 ˚C

ABSTRACT

The aim of this research was to fabricate the permselective membranes from metal-ion incorporated natural rubber for separation of benzene and cyclohexane mixtures. Permselective membranes was prepared by grafting copolymer of polyacrylamide onto natural rubber latex form was synthesized by photo-polymerization using UV irradiation and benzophenone as an initiator. Maximum grafting percentage of L-g-PAM was 35.93. FT-IR

[1] *Correspondent author: phanthakan_1@yahoo.co.th*

** นักศึกษา หลักสูตรปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*

*** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*

and solid13C-NMR proved that graft copolymer was successfully made. Metal ions Ag^{+}, $Cr^{3+}$and Zn^{2+}were add to graft copolymer and received polymer-metal ion such as L-g-PAM-Ag^{+}, L-g- PAM-$Cr^{3+}$and L-g-PAM-Zn^{2+}. AAS was used to study the amount of metal ions in polymer-metal ion. The structure and coordinated polymer between graft copolymer with metal ion of polymer-metal ion was confirmed by FT-IR and UV-Vis technique. From TG/DTA data, graft copolymer-metal ion showed the better thermal properties. L-g-PAM-Cr^{3+} was used as a permselective membranes for benzene-cyclohexane mixture separation. L-g-PAM-Cr^{3+} shown the optimum conditions for benzene separation were 10%wt benzene and 35 ˚C.

คำสำคัญ: ยางธรรมชาติ พอลิเมอร์-ไอออนโลหะ กระบวนการเพอแวเพอเรชัน
Key Words: Natural rubber, Polymer-metal ion, Pervaporation process

บทนำ

ในกระบวนการแยกสารประกอบอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนกับอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน โดยเฉพาะเบนซีน (C_6H_6) กับไซโคลเฮกเซน (C_6H_{12}) ซึ่งเป็นสารที่มีความสำคัญอย่างมากในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและอุตสาหกรรมอื่น ๆ โดยเบนซีนจะใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติก ยา สีย้อม ยาฆ่าแมลง ผงซักฟอก และสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบบางชนิด เช่น polystyrene, ABS resins SBR elastomer ส่วนไซโคลเฮกเซนจะใช้ในอุตสาหกรรมสี น้ำมันเคลือบเงา ตัวทำละลายในอุตสาหกรรมพลาสติก และสารสกัดน้ำมันจากธรรมชาติ โดยสารผสมนี้ได้มาจากปฏิกิริยาของกระบวนการ catalytic hydrogenation ของเบนซีน จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการแยกผลิตภัณฑ์ไซโคลเฮกเซนออกจากสารตั้งต้นเบนซินที่มากเกินพอ แต่เนื่องจากสารทั้งสองมีจุดเดือดใกล้เคียงกัน (จุดเดือดต่างกันประมาณ 0.6 ˚C) [1] และมีสมบัติเป็น azeotropic ที่ 45% v/v ไซโคลเฮกเซน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องพัฒนากระบวนการแยกสารทั้งสองออกจากกันอย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งวิธีหลักที่ใช้ในการแยกคือวิธีการกลั่นแบบ azeotropic distillation และ extractive distillation ซึ่งทั้งสองวิธีต้องใช้พลังงานค่าใช้จ่ายที่สูง และเป็นการกลั่นที่จำเป็นต้องเติมสารตัวที่สามที่มีขั้วสูง เช่น เอไมด์ แอลกอฮอร์ คีโตน หรือ น้ำ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแยก จึงมีการนำกระบวนการแยกแบบเพอร์แวพอเรชัน (Pervaporation process, PV) มาใช้แยกแทน และในส่วนของกระบวนการแยกแบบเพอร์แวพอเรชันได้มีการพัฒนาส่วนต่าง ๆ ของกระบวนการ ได้แก่ การพัฒนาในส่วนของกระบวนการ การออกแบบโมดูล การพัฒนาเยื่อเลือกผ่าน และการพัฒนาด้านการนำไปใช้ ส่วนที่สำคัญคือการพัฒนาเยื่อเลือกผ่าน เนื่องจากในกระบวนการแยกแบบเพอร์แวพอเรชันค่าดำเนินการส่วนใหญ่อยู่ที่ค่าเยื่อเลือกผ่าน

ซึ่งในปัจจุบันได้มีงานวิจัยพัฒนาเยื่อเลือกผ่านเพื่อใช้เป็นทางเลือกใหม่มากขึ้น เช่น การใช้เยื่อเลือกผ่านซึ่งเตรียมจากเซลลูโลส [2] และพอลิเมอร์สังเคราะห์ ได้แก่ PMMA PEMA HEMA [3] ไนลอนดัดแปลง [4] PVA/Ag(I) ion [5] nitrile rubber/natural rubber [6] NR/SBR [7] ในกระบวนการแยกแบบเพอร์แวพอเรชัน โดยการใช้เยื่อเลือกผ่านจะมีข้อดีคือ มีกลไกการทำงานที่ขึ้นอยู่กับความสามารถในการดูดซับสารของเยื่อเลือกผ่าน และการแพร่ของสาร โดยไม่ต้องอาศัยความแตกต่างของสมดุลระหว่างของเหลวและไอ ทำให้สามารถใช้

ในการแยกเบนซีนจากไซโคลเฮกเซนได้ทุกสัดส่วนการผสม ไม่มีข้อจำกัดเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ ใช้พลังงานน้อยกว่าการกลั่น [8] และยังสามารถนำมาใช้ในกระบวนการต่อเนื่องได้ สำหรับการเตรียมเยื่อเลือกผ่านโดยทั่วไปสามารถเตรียมได้จากสารหลายชนิด [9] โดยเยื่อเลือกผ่านที่ใช้แยกเบนซีนได้ดีจะต้องมีความสามารถในการดูดซับสารประกอบอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนมากกว่าสารประกอบอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน ซึ่งการสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านสามารถทำได้โดยการคอมโพสิตหรือผสมพอลิเมอร์ชนิดที่ไม่ละลายหรือละลายได้น้อยในตัวทำละลายเบนซีน เข้ากับพอลิเมอร์ที่ละลายได้ดีในเบนซีน (ตัวดูดซับ) ซึ่งสามารถทำให้มีความจำเพาะในการดูดซับอะโรมาติกเพิ่มขึ้นได้โดยการกราฟต์ การทำอิมัลชันการเชื่อมขวาง (crosslink) โดยในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการใช้ทั้งตัวดูดซับที่เตรียมจากทั้งซีโอไลต์ [10] และซิลิกา [11]

จากข้อมูลที่ผ่านมาก็ได้มีการพัฒนาการเตรียมและนำเยื่อเลือกผ่านร่วมกับการใช้กระบวนการแยกแบบเพอร์แวพอเรชันเพื่อใช้ในการแยกเบนซีนและสารประกอบอะโรมาติกโดยมีการเตรียมจากพอลิเมอร์มาหลายชนิดแล้ว [12] แต่ก็ยังไม่มีการนำยางพาราซึ่งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติชนิดหนึ่งมาใช้ในการเตรียมเป็นเยื่อเลือกผ่าน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจจะนำยางพารามาเตรียมเป็นเยื่อเลือกผ่าน เนื่องจากราคาถูก เตรียมได้ง่ายโดยไม่ต้องใช้ตัวทำละลายเพราะสามารถเตรียมเป็นฟิมล์บางจากน้ำยางได้ทันที เหมาะสำหรับการเตรียมเป็นเยื่อเลือกผ่านเพื่อใช้ในการแยกสารอินทรีย์ เนื่องจากมีคุณสมบัติเป็นไฮโดรโฟบิกและมีคุณสมบัติในการดูดซับเบนซีนกับไซโคลเฮกเซนได้ดี ซึ่งถือว่าจะเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในนำยางมาพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อใช้ประโยชน์เพิ่มขึ้น ฉะนั้นจึงสนใจที่จะพัฒนาและปรับปรุงยางพาราให้สามารถเตรียมเป็นเยื่อเลือกผ่านเพื่อใช้ในแยกเบนซีนออกจากสารผสม

การพัฒนาและปรับปรุงยางพาราให้สามารถเตรียมเป็นเยื่อเลือกผ่าน ทำได้โดยปรับปรุงโครงสร้างของยางพาราเกิดสภาพขั้วหรือมีหมู่ฟังก์ชัน โดยการกราฟต์ด้วยไฮโดรฟิลิกพอลิเมอร์ เช่น พอลิอะคริลาไมด์ เนื่องเป็นพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอไมด์และคาร์บอนิลที่จะทำหน้าที่เป็นหมู่ฟังก์ชันที่จะใช้ยึดไอออนโลหะต่อไป จากนั้นนำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้ไปเตรียมเป็นกราฟต์โคพอลิเมอร์-ไอออนโลหะ โดยการผสมไอออนแทรนซิชันลงไปในกราฟต์โคพอลิเมอร์ เนื่องจากไอออนของโลหะกลุ่มนี้สามารถสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับกราฟต์โคพอลิเมอร์และเกิดเป็นสารเชิงซ้อนพอลิเมอร์-ไอออนโลหะ (Polymer-metal complex) จากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นเยื่อเลือกผ่าน โดยเยื่อเลือกผ่านสามารถแยกเบนซีนได้โดยอาศัยไอออนโลหะที่เป็นองค์ประกอบซึ่งจะทำหน้าที่จับกับเบนซีน โดยอาศัยการเกิดอันตรกิริยาแบบไพ-ไพ (d_{π} -p_{π} interaction) หรืออาจเกิดแรงยึดเหนี่ยวทางไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic attraction) กับกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน (π-electron clouds) [13] ของเบนซีน [14] ทำให้เยื่อเลือกผ่านสามารถแยกเบนซีนออกจากไซโคลเฮกเซนได้ โดยประสิทธิภาพของไอออนโลหะในการยึดเบนซีนจะดีหรือไม่นั้น ขึ้นอยู่กับชนิดและความเข้มข้นของไอออนโลหะที่อยู่บนโครงสร้างกราฟต์โคพอลิเมอร์-โลหะ และเนื่องจากกราฟต์โคพอลิเมอร์-โลหะที่เตรียมได้เป็นสารเชิงซ้อนพอลิเมอร์-โลหะจึงมีแรงยึดเหนี่ยวที่มีความแข็งแรงกว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไอออนโลหะกับเบนซีนซึ่งเป็นแบบไพ-ไพ ทำให้ไอออนโลหะไม่หลุดออกจากกราฟต์โคพอลิเมอร์ไปกับโมเลกุลเบนซีน หลังจากผ่านกระบวนการแยกเบนซีนออกจากของผสม ทำให้สามารถนำเยื่อเลือกผ่านไปใช้งานได้อย่างต่อเนื่อง

ดังนั้น การนำยางพารามาปรับปรุงโครงสร้างและเตรียมเป็นเยื่อเลือกผ่านและนำใช้ในกระบวนการเพอร์แวพอเรชัน ในการแยกของผสมที่มีเบนซีนและไซโคลเฮกเซน ทำให้เกิดการนำยางพารามาประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายขึ้น และเป็นการเพิ่มมูลค่าแก่ยาง

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาวิธีการปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลของยางพาราให้สามารถสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับไอออนโลหะ

2. ศึกษาและเตรียมเยื่อเลือกผ่านเชิงประกอบจากยางพารากับไอออนของโลหะ

3. ศึกษาและทดสอบการนำเยื่อเลือกผ่านที่เตรียมได้ไปใช้ในการแยกเบนซีนออกจากสารละลายผสมระหว่างเบนซีนและไซโคลเฮกเซน

เครื่องมือที่ใช้

1. ศึกษาโครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์และกราฟต์โคพอลิเมอร์-โลหะ ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) ที่เลขคลื่น 400-4000 cm^{-1} และเครื่อง solid state C-NMR (ที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC))

2. ศึกษาปริมาณการดูดซับไอออนโลหะของกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)

3. ศึกษาโครงสร้างและการจัดเรียงตัวของไอออนโลหะบนกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrometer โดยวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-800 nm

4. ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค Thermo Gravimetic/Differential Thermal analysis (TG/DTA) โดยให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 500 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

5. ศึกษาประสิทธิภาพการแยกโดยใช้ชุดเพอแวเรชัน ประกอบด้วย ชุดโมดุลและ Peristaltic รุ่น SMP-23-1 ยี่ห้อ EYELA

วิธีการทดลอง

1. การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์จากการกราฟต์พอลิอะคริลาไมด์บนยางธรรมชาติ

การใช้น้ำยางธรรมชาติในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ (L-g-PAM)

ชั่งน้ำยางธรรมชาติมา 20 กรัม (น้ำหนักของเนื้อยางแห้ง 10 กรัม เมื่อ % DRC = 50) เทลงในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำปราศจากไอออนลงไป 20 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารริเริ่มปฏิกิริยาเบนโซฟีโนน 0.1 กรัม กวนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนตลอดเวลา ละลายอะคริลาไมด์ 2.0 กรัม ในน้ำปราศจากไอออน 10 มิลลิลิตร แล้วนำไปเติมลงในขวดก้นกลม ฉายแสงยูวีที่ความยาวคลื่น 256 นาโนเมตร (เลือกใช้ความยาวคลื่นดังกล่าว เนื่องจากเป็นความยาวคลื่นที่ให้พลังงานสูง และยังไม่มีการนำมาใช้ในการกราฟต์พอลิเมอร์บนยาง) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้สารละลายสีขาวที่มีลักษณะข้นขึ้น

นำสารละลายที่ได้ไปตกตะกอนด้วยเอทานอล 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ตกตะกอนได้ไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลตามลำดับ แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ได้สารที่มีลักษณะแข็งเหนียวสีเหลืองขาว

ชั่งน้ำหนักที่แน่นอนของกราฟต์โคพอลิเมอร์ (W_{total}) และตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ แล้วนำไปใส่ขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำปราศจากไอออน 200 มิลลิลิตรลงไป นำไปเขย่าด้วยอัตราเร็ว 100 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ด้วยเครื่องเขย่า เพื่อสกัดแยกโฮโมพอลิอะคริลาไมด์และเบนโซฟีโนนที่เหลือออก แยกเอากราฟต์โคพอลิเมอร์ไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร และเอทานอล 50 มิลลิลิตร อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น แล้วชั่งน้ำหนักที่แน่นอนของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้ (W_{g+NR}) ส่วนสารละลายที่สกัดได้และน้ำล้างกราฟต์โคพอลิเมอร์ นำไประเหย

เอาตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยแบบลดความดัน อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นแล้วชั่งน้ำหนักที่แน่นอนของโฮโมพอลิอะคริลาไมด์ (PAM) (W_h) จากนั้นนำข้อมูลน้ำหนักสารที่ชั่งได้ไปคำนวณหาร้อยการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Graftting percentage, %GP) ดังสมการที่ 1-2 และนำกราฟต์โคพอลิเมอร์ (L-g-PAM) และโฮโมพอลิอะคริลาไมด์ (PAM) ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ต่อไป

ร้อยการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Graftting percentage, %GP)

$$\%GP = (Wg/W_{NR}) \times 100 \quad \text{..... (1)}$$

$$Wg = (W_{g+NR} - W_{NR}) \quad \text{..... (2)}$$

เมื่อ W_g คือ น้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่คำนวณได้จากสมการที่ 2 W_{NR} คือ น้ำหนักของเนื้อยางแห้ง และ W_{g+NR} คือ น้ำหนักของกราฟต์โคพอลิเมอร์

2. การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์-โลหะ

2.1 การศึกษาผลการดูดซับไอออนโลหะชนิดต่าง ๆ บนกราฟต์โคพอลิเมอร์ (L-g-PAM-Mn+)

2.1.1 ผลของอุณหภูมิ

ชั่งสารละลาย L-g-PAM มา 18 กรัม ใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 50 มิลลิลิตร เติมน้ำปราศจากไอออน 20 มิลลิลิตร ค่อย ๆ หยดสารละลายไอออนโลหะ 0.1 M $AgNO_3$ 1 มิลลิลิตร กวนตลอดเวลาที่อุณหภูมิ 35 50 70 และ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน นำกราฟต์โคพอลิเมอร์-ไอออนโลหะ (L-g-PAM-Ag^+) ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นสกัดเอาโฮโมพอลิเมอร์และไอออนโลหะที่ไม่ดูดซับบนกราฟต์โคพอลิเมอร์ออก โดยนำกราฟต์โคพอลิเมอร์-ไอออนโลหะใส่ในขวดรูปชมพู่ เติม 30% เอทานอล 100 มิลลิลิตร นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าอัตราการเขย่า 100 ครั้งต่อนาที ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง อบให้แห้งที่อุณภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักที่แน่นอนของ L-g-PAM-Ag^+ ส่วนสารละลายที่สกัดได้นำไปวิเคราะห์หาปริมาณไอออนโลหะที่ไม่ดูดซับบนกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค AAS และนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณไอออนโลหะที่ดูดซับบนกราฟต์โคพอลิเมอร์

สำหรับการดูดซับไอออนโลหะ Zn^{2+} และ Cr^{3+} ทำการทดลองเช่นเดียวกับ Ag^+ โดยใช้ $ZnCl_2$ เข้มข้น 0.1 M และ $CrCl_3$ เข้มข้น 0.1 M ตามลำดับ

2.1.2 ผลของเวลา

ทำการทดลองเช่นเดียวกับ 2.1.1 สำหรับการเติมสารละลาย Ag^+ และ Cr^{3+} ใช้อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ส่วน Zn^{2+} ใช้อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาในการกวน 3 6 12 24 และ 48 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

3. การนำกราฟต์โคพอลิเมอร์-โลหะไปประยุกต์ใช้งาน

ในส่วนนี้เป็นการนำกราฟต์โคพอลิเมอร์-โลหะที่เตรียมได้จากส่วนที่ 2.1 มาประยุกต์ใช้ในกระบวนเพอร์เวเพอเรชัน โดยนำไปเตรียมเป็นเยื่อเลือกผ่าน และศึกษาประสิทธิภาพการแยกเบนซีนออกจากสารละลายเบนซีน/ไซโคลเฮกเซนด้วยกระบวนการเพอแวปพอเรชันผ่านเยื่อเลือกผ่านเชิงประกอบที่สังเคราะห์ได้ คือ L-g-PAM-Cr^{3+} และศึกษาพารามิเตอร์ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการแยกเบนซีนออกจากสารละลายเบนซีน/ไซโคลเฮกเซน ได้แก่ อุณหภูมิและความเข้มข้นของสารละลายผสม ศึกษาปริมาณของเบนซีน ด้วยเทคนิค UV-Vis จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาค่า Flux และค่า separation factor ซึ่งใช้ในการอธิบายประสิทธิภาพการแยกของเยื่อเลือกผ่านที่เตรียมได้ต่อไป

3.1 การเตรียมเยื่อเลือกผ่าน อุปกรณ์ชุดเพอร์แวพอเรชันและการทดสอบ

3.1.1 การขึ้นรูปแผ่นฟิล์มเยื่อเลือกผ่าน (casting film)

นำกระดาษกรองยี่ห้อ whatman เบอร์ 1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 47 มิลลิเมตร ขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตร เคลือบด้วย L-gPAM-Cr^{3+} จากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 40 ˚C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

3.1.2 การทดสอบประสิทธิภาพเยื่อเลือกผ่านในการแยกเบนซีนออกจากสารละลายผสมเบนซีน/ไซโคลเฮกเซนด้วยกระบวน การเพอร์แวเพอเรชัน

1) การประกอบเยื่อเลือกผ่านลงบนชุดเพอร์แวพอเรชัน นำแผ่นเยื่อเลือกผ่านที่เตรียมได้มาประกอบลงในชุดเพอร์แวพอเรชัน สำหรับโครงสร้างและส่วนประกอบของโมดุลที่บรรจุเยื่อเลือกผ่านแสดงดังภาพที่ 1

2) การทำงานของชุดเพอร์แวพอเรชันในการแยกเบนซีน โดยเริ่มจากการป้อนสารละลายผสมเบนซีน-ไซโคลเฮกเซนที่สัดส่วนความเข้มข้นต่าง ๆ ผ่านเข้าไปในระบบเป็นเวลา 2 ชั่วโมงก่อน เพื่อให้เยื่อเลือกผ่านอิ่มตัวด้วยสารละลายผสม โดยใช้ปั๊มป้อนสารละลายผสมให้ไหลวนผ่านเยื่อเลือกผ่านในโมดุล (ดังภาพที่ 2) และเมื่อเริ่มทำการเพอร์แวพอเรชันจึงเปิดปั๊มสุญญากาศ

โดยในระบบเพอร์แวพอเรชัน (ภาพที่ 3) ประกอบด้วยอ่างควบคุมอุณหภูมิ (Feed tank) ซึ่งจะใช้ควบคุมอุณหภูมิของสารละลายผสมเบนซีน-ไซโคลเฮกเซนที่อยู่บรรจุอยู่ในขวดก้นกลม 2 คอ และจะถูกป้อนเข้าสู่เพอร์แวพอเรชันโมดุล (Pervaporation module) ด้วยปั๊มไหลวนต่อไป (Recirculating pump)

เมื่อสารละลายป้อนได้รับความร้อนจะถูกป้อนเข้าสู่ระบบการแยกในโมดุล แล้วเกิดการดูดซับบนเยื่อเลือกผ่าน และเนื่องจากด้านล่างเยื่อเลือกผ่านถูกทำให้เป็นสุญญากาศ ด้วยปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump) (ชนิด oil rotary vacuum pump ยี่ห้อ EDWARDS) ทำให้ความดันอยู่ที่ประมาณ 1 kPa ทำให้สารที่ถูกดูดซับหรือสารที่ถูกแยกออกด้วยเยื่อเลือกผ่านเกิดแพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่านออกมาในรูปไอ ซึ่งสารดังกล่าวเรียกว่า สารเพอมิเอท (permeate) จากนั้นไอของสารเพอมิเอทที่ออกมาจะถูกควบแน่น (condense) ด้วยหลอดกักสาร (cool traps) ที่จุ่มอยู่ในถังเก็บความเย็น (dewar flask) ที่มีไนโตรเจนเหลวบรรจุอยู่ นำสารเพอมิเอทที่ได้มาวางทิ้งไว้หลอมละลายที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงเทของเหลวออกมาชั่งน้ำหนักและบันทึกค่าที่ได้ นำค่าน้ำหนักที่ได้ไปคำนวณหาความเข้มข้นและปริมาตรต่อไป ส่วนสารที่ไม่ผ่านเยื่อเลือกผ่าน (retentate) จะไหลวนกลับมาที่ขวดก้นกลมอีกครั้ง และเข้าสู่กระบวนการแยกอีกครั้งและเกิดการแยกเช่นนี้ไปเรื่อย ๆ และเนื่องจากปริมาตรของสารละลายป้อนมีปริมาณมากกว่าปริมาตรของเพอมิเอทมาก ดังนั้นสามารถอนุมานให้ความเข้มข้นของสารละลายป้อนคงที่ตลอดการทดลอง

3.2 ศึกษาประสิทธภาพของเยื่อเลือกผ่านในการแยกเบนซีนออกจากสารละลายผสมเบนซีน/ไซโคลเฮกเซน

3.2.1 ศึกษาอัตราการซึมผ่านเนื้อเยื่อเลือกผ่านของสาร (Permeate flux, J)

นำน้ำหนักของสารเพอมิเอทที่ได้จากการทดลอง มาคำนวนความสามารถในการแพร่ผ่านของสารเพอมิเอทผ่านเยื่อเลือกผ่านหรือค่าเพอมิเอทฟลักซ์ (Permeate flux, J) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้

Permeate flux (J) = W/At

เมื่อ W คือ น้ำหนักของสารเพอมิเอทที่ได้จากการทดลอง หน่วยเป็นกรัม (g)

A คือ พื้นที่ของเยื่อเลือกผ่านที่ใช้งานจริง หน่วยเป็นตารางเซนติเมตร (cm^2)

t คือ เวลาที่ใช้ในกระบวนการเพอร์แวพอเรชัน หน่วยเป็นชั่วโมง (h)

J คือ อัตราการซึมผ่านเนื้อเยื่อเลือกผ่านของสาร หน่วยเป็น g/cm^2h

3.2.2 ศึกษาค่าประสิทธิภาพการแยก (Separation factor, α)

นำสารเพอมิเอทที่ได้จากการทดลองมาวิเคราะห์

หาความเข้มข้น ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer โดยนำไปวัดค่าการดูดกลืนรังสี UV ที่ความยาวคลื่น 255 นาโนเมตร ซึ่งเป็นความยาวคลื่นเฉพาะที่เบนซีนดูดกลืนคลื่นสี จากนั้นนำไปเปรียบเทียบกับ calibration curve ซึ่งได้จากการพล็อตกราฟระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของค่าการดูดกลืนรังสีกับความเข้มข้นของสารละลายผสมเบนซีนกับไซโคลเฮกเซน ค่าความเข้มข้นของเบนซีนที่ได้ ซึ่งค่าความเข้มข้นที่ได้เป็นค่าที่แสดงถึงความสามารถของเยื่อผ่านในการแยกเบนซีนออกจากสารละลายผสม หรือเรียกว่าค่าประสิทธิภาพการแยก (Separation factor, α) ซึ่งหาได้จากสมการ

$$\text{Separation factor } (\alpha) = \frac{(Y_{benzene}/Y_{cyclohexane})permeate}{(X_{benzene}/X_{cyclohexane})feed}$$

เมื่อ X คือ อัตราส่วนความเข้มข้นของสารละลายป้อนที่ผ่านเยื่อเลือกผ่านเข้าไป (feed)

Y คือ อัตราส่วนความเข้มข้นของสารละลายที่ผ่านเยื่อเลือกผ่านออกมา (permeate)

3.3.3 ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการแยกโดยเพอแวเพอเรชัน

1) ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายป้อนที่ความเข้มข้นของเบนซีนในสารละลายป้อนเท่ากับร้อยละ 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 และ 100 โดยปริมาตร

2) ศึกษาผลของอุณหภูมิของสารละลายป้อนต่อกระบวนการแยก โดยศึกษาที่อุณหภูมิของสารละลายป้อน 10 20 35 50 และ 70 องศาเซลเซียส

ผลการทดลอง

1. การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ (L-g-PAM) จากการกราฟต์พอลิอะคริลาไมด์บนยางธรรมชาติ

1.1 กราฟต์โคพอลิเมอร์ (L-g-PAM) ที่ได้จากการกราฟต์พอลิอะคริลาไมด์บนยางธรรมชาติ ให้ค่าร้อยละการเกิดการกราฟต์ (%GP) เท่ากับ 30.7

1.2 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเครื่อง

1.2.1 Fourier Transform Infrared spectrophotometer (FT-IR)

พบว่าเมื่อนำ L-g-PAM ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ปรากฏเปกตราการดูดกลืนรังสีอินฟาเรดสอดคล้องกับตำแหน่งเลขคลื่นของยางธรรมชาติ [15] และพอลิอะคริลาไมด์ [16] (ภาพที่ 4) แสดงให้เห็นว่า L-g-PAM มียางธรรมชาติและพอลิอะคริลาไมด์เป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้ยังพบการเลื่อนตำแหน่งของพีคการดูดกลืนของพอลิอะคริลาไมด์ ได้แก่ พีคแสดงการยืดของพันธะ N-H ของเอไมด์ปฐมภูมิที่เลขคลื่น 3435 cm^{-1} กับ 3200 cm^{-1} การยืดของพันธะ C=O ที่เลขคลื่น 1665 cm^{-1} การงอของพันธะ N-H ใน NH_2 ที่เลขคลื่น 1618 cm^{-1} และการยืดของพันธะ C-N ที่เลขคลื่น 1352 cm^{-1} [16] ซึ่งยืนยันว่ามีพอลิอะคริลาไมด์บนโครงสร้างยางธรรมชาติจริง

นอกจากนี้ยังปรากฏการเลื่อนขึ้นของพีคการยืดของ $-CH_2$ ที่เลขคลื่นประมาณ 2922 cm^{-1} การเลื่อนขึ้นของพีคแสดงการสั่นแบบงอของพันธะ N-H ที่เลขคลื่น 700 cm^{-1} แสดงให้เห็นว่าเกิดการกราฟต์ของพอลิอะคริลาไมด์บนยางธรรมชาติ

1.2.2 Nuclear Magnetic Resonance spectrometer (NMR)

เมื่อนำ L-g-PAM ไปศึกษาโครงสร้างและการเกิดการกราฟต์ด้วยเทคนิค solid-NMR ได้สเปกตราที่แสดงค่าเคมิคัลชิฟ (δ) ของ 13C-NMR ของยางธรรมชาติและพอลิอะคริลาไมด์ แสดงดังตารางที่ 1

จากข้อมูลที่ได้พบว่าในส่วนที่เป็นยางธรรมชาติ [17] ใน L-g-PAM ปรากฏพีคแสดงสัญญาณการเกิดเรโซแนนต์ของหมู่เมทิลีนคาร์บอน (CH_2) ที่ค่าเคมิคัลชิพสูงจาก 26.4 ppm ไปเป็น 27.017 ppm นอกจากนี้ค่าเคมิคัลชิพของหมู่เมทิลคาร์บอน (CH_3) ก็มีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยเพิ่มจาก 22.9 ppm

ไปเป็น 23.89 ppm ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบ ๆ หมู่เมทิลลีนคาร์บอนและหมู่เมทิลคาร์บอนลดลง เนื่องจากเกิดการดึงอิเล็กตรอนจากคาร์บอนเพื่อนำไปใช้ในการสร้างพันธะกับสารอื่นที่เข้ามาทำปฏิกิริยาด้วย เมื่ออิเล็กตรอนที่ล้อมรอบคาร์บอนน้อยลง จึงถูกบดบังด้วยสนามแม่เหล็กน้อยไปด้วย (deshield) มีผลทำให้คาร์บอนเกิดเรโซแนนต์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำหรือที่ค่าเคมิคัลชิฟสูงขึ้น

สำหรับโครงสร้างส่วนที่เป็นพอลิอะคริลาไมด์ปรากฏสัญญาณการเกิดเรโซแนนต์ของคาร์บอนที่ค่าเคมิคัลชิพลดลง โดยของ L-g-PAM ปรากฏพีคของหมู่มีทีนคาร์บอน (CH) ที่ค่าเคมิคัลชิพเท่ากับ 42.02 ppm และพีคของหมู่เมทิลีนคาร์บอน (CH_2) ที่ค่าเคมิคัลชิพเท่ากับ 35.3 ppm หายไป แสดงว่าหมู่เมทิลีนคาร์บอนของพอลิอะคริลาไมด์เกิดการสร้างพันธะหรือเกิดการกราฟต์กับหมู่เมทิลีนคาร์บอน (CH_2) ของยางธรรมชาติ นอกจากนี้ยังพบว่าพีคของหมู่เมททิลลีน (CH_2) และพีคของหมู่มีทีนคาร์บอน (CH) มีความเข้มเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสามารถกราฟต์พอลิอะคริลาไมด์บนยางธรรมชาติได้ [18]

เมื่อนำข้อมูลการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นไปทำนายตำแหน่งการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติ พบว่า เกิดแบบ Abstraction reactions สอดคล้องกับงานของ [18] โดยเกิดการดึงไฮโดรเจนอะตอมออกจากหมู่ เมททิลลีน (CH_2) เกิดเป็นคาร์บอนแรดิคัล ซึ่งเป็นตำแหน่งที่อะคริลาไมด์เข้าไปกราฟต์ แสดงภาพที่ 5

2. การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์-โลหะ (L-g-PAM-Mn+)

2.1 การศึกษาผลการดูดซับไอออนโลหะชนิดต่าง ๆ บนกราฟต์โคพอลิเมอร์

2.1.1 ผลของอุณหภูมิ

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS พบว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์สามารถดูดซับไอออนโลหะ Ag^+ และ Cr^{3+} ได้มากที่สุดเมื่อใช้อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส โดยดูดซับได้เท่ากับ 42.922 และ 15.268 ppm ตามลำดับ และสามารดูดซับไอออนโลหะ Zn^{2+} ได้มากที่สุดเมื่อใช้อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส โดยดูดซับได้เท่ากับ 25.207 ppm ดังภาพที่ 6

ในส่วนที่ทำให้กราฟต์โคพอลิเมอร์สามารถดูดซับไอออนโลหะ Zn^{2+} ได้น้อยลง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากการดูดซับที่เกิดขึ้น ขึ้นอยู่กับแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับ (ไอออนโลหะ) กับผิวหน้าตัวดูดซับ (กราฟต์โคพอลิเมอร์) ที่ดึงดูดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาล์ว (physic adsorption) [19] ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิมีผลทำให้ 1) แรงดึงดูดระหว่างไอออนโลหะกับกราฟต์โคพอลิเมอร์ลดน้อยลง 2) พอลิเมอร์กราฟต์เกิดการขยายตัวจนแน่นส่งผลให้ช่องว่างมีขนาดเล็กลงจนไอออนเข้าไปถึงตำแหน่งที่จะเกิดแรงดึงดูดได้ยาก [20] 3) โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีลักษณะซับซ้อนซึ่งเกะกะต่อการดูดซับไอออนโลหะ [21] และกราฟต์โคพอลิเมอร์เกิดการสลายตัวหรือมีการเชื่อมขวางลดลง ดังนั้นกราฟต์โคพอลิเมอร์จึงดูดซับ Zn^{2+} ได้น้อยลง [22]

2.1.2 ผลของเวลา

พบว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์สามารถดูดซับ $Ag^+ > Zn^{2+} > Cr^{3+}$ ที่เวลา 3 ชั่วโมง (ภาพที่ 7) เนื่องจากบนโครงสร้างกราฟต์โคพอลิเมอร์ ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน $-NH_2$ และ -CO ที่จัดอยู่ในกลุ่ม soft base ตามทฤษฎี hard soft acid base ของเพียร์สัน และมักจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรกับสารในกลุ่ม soft acid ได้ดี เนื่องจากมีเลขออกซิเดชันน้อย ถูกเหนี่ยวนำให้เกิดขั้วได้ง่าย และเกิดเป็นสารเชิงซ้อนได้ดี ดังนั้น กราฟต์โคพอลิเมอร์จึงเกิดการดูดซับ Ag^+ ได้ดีกว่า Zn^{2+} และ Cr^{3+} ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่ม hard acid มีเลขออกซิเดชันมากกว่าและเกิดเป็นสารเชิงซ้อนได้ยากกว่า นอกจากนี้การที่กราฟต์โคพอลิเมอร์ใช้เวลาเพียง 3 ชั่วโมงในการดูดซับไอออนโลหะจนอิ่มตัว เนื่องจากกราฟต์โคพอลิเมอร์มีโครงสร้างแบบเชื่อมขวางหรือตาข่าย ซึ่งช่องว่างจาก

ตาข่ายจะเป็นตัวทำหน้าที่เป็นตัวบังคับทิศทางการแพร่ของไอออนโลหะไปยังหมู่ฟังก์ชันให้เร็วขึ้น [23]

2.2 การวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆของ L-g-PAM-Mn^{+}

2.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของ L-g-PAM-Mn^{+} ด้วยเทคนิค FT-IR [24]

เมื่อนำกราฟต์โคพอลิเมอร์-โลหะ ได้แก่ L-g-PAM-Ag^{+} L-g-PAM-Cr^{3+} และ L-g-PAM-Zn^{2+} ไปศึกษาโครงสร้างด้วยเทคนิค FT-IR เปรียบเทียบกับ L-g-PAM ปรากฏพีคเอกลักษณ์แสดงการดูดกลืน แสดงดังภาพที่ 8 พบว่า ค่าความถี่ของการสั่นของกราฟต์โคพอลิเมอร์-โลหะทั้งสามตัว ปรากฏพีคการดูดกลืนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3346 cm^{-1} 3191 cm^{-1} ซึ่งแสดงการยืดของพันธะ N-H ของเอไมด์ปฐมภูมิเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นถึงการเกิดการโคออร์ดิเนตระหว่างหมู่ NH_2 กับไอออนโลหะ ซึ่งตรงกันกับงานของ Campet และคณะ [25] และพีคการดูดกลืนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1618 cm^{-1} ซึ่งแสดงการงอของพันธะ N-H ใน NH_2 และพีคการดูดกลืนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1309 cm^{-1} ซึ่งแสดงการยืดของพันธะ C-N มีค่าความถี่ของการสั่นเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่า พอลิอะคริลาไมด์ที่กราฟต์บนยางธรรมชาติใช้หมู่เอมีนในการสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับไอออนโลหะ แล้วเกิดเป็นสารเชิงซ้อนพอลิเมอร์-โลหะขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานของ Rivas [26] และ Chen [24]

นอกจากนี้ยังพบว่าสเปกตรัมของกราฟต์โคพอลิเมอร์-โลหะมีการเปลี่ยนแปลงหรือการเลื่อนตำแหน่งของพีคการดูดกลืนที่แสดงการยืดของหมู่คาร์บอนิลเพิ่มขึ้นจาก 1663 cm^{-1} เป็น 1664 cm^{-1} ซึ่งจะแสดงให้เห็นว่าพอลิอะคริลาไมด์ใช้หมู่คาร์บอนนิลในการสร้างพันธะกับไอออนโลหะด้วย ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Baghel และคณะ [27]

2.2.2 การวิเคราะห์ L-g-PAM-Cr^{3+} ด้วยเทคนิค Ultraviolet-Visible Spectrophotometry

เมื่อนำ L-g-PAM-Cr^{3+} ไปศึกษาการดูดกลืนรังสียูวี พบว่า ปรากฏแถบการดูดกลืนรังสียูวี 3 แถบ (ภาพที่ 9) โดยปรากฏที่ความยาวคลื่น 323 nm ซึ่งแสดงการเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากพอลิเมอร์ลิแกนด์ไปยังไอออนโลหะ Cr^{3+} (Ligand-to-metal charge transfer (LMCT) transitions) และที่ความยาวคลื่น 425 nm และ 592 nm ที่เป็นแบบ d-d แทรนซิชัน พบว่ามีค่าพลังงานสูงขึ้น แสดงให้เห็นถึงการเกิดอันตรกิริยาหรือเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างกราฟต์โคพอลิเมอร์กับไอออนโลหะ Cr^{3+} ซึ่งสอดคล้องกับงานของ Mary J. และคณะ [28] และสารเชิงซ้อนกราฟต์โคพอลิเมอร์-ไอออนโลหะ (L-g-PAM-Cr^{3+}) ที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างเป็นทรงแปดหน้า (Octahrdral) [29]

2.2.3 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของ L-g-PAM และ L-g-PAM-Mn^{+} ด้วยเทคนิค TG/DTA

เมื่อนำกราฟต์โคพอลิเมอร์กับกราฟต์โคพอลิเมอร์-ไอออนโลหะ ไปศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTA โดยการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 30-500 องศาเซลเซียส พบว่า L-g-PAM มีอุณหภูมิที่มีการสูญเสียน้ำหนักสูงสุดที่ 377.41 องศาเซลเซียส ส่วน L-g-PAM-Cr^{3+} มีการสูญเสียน้ำหนักสูงสุดที่ 372.34 เซลเซียส ซึ่งมีลักษณะการสูญเสียน้ำหนักไม่ต่างไปจาก L-g-PAM แต่มีความเสถียรต่อความร้อนที่ต่ำกว่า (ภาพที่ 10)

การที่อุณหภูมิการสูญเสียน้ำหนักของกราฟต์โคพอลิเมอร์-ไอออนโลหะ (L-g-PAM-Mn^{+}) มีค่าต่ำกว่ายางธรรมชาติ พอลิอะคริลาไมด์ และกราฟต์โคพอลิเมอร์ (NR-g-PAM) เล็กน้อย แสดงว่าสารทั้งสองกลุ่มสามารถทนความร้อนไม่แตกต่างกันมาก ส่วนสาเหตุที่อุณหภูมิที่มีการสูญเสียน้ำหนักสูงสุดของกราฟต์โคพอลิเมอร์-ไอออนโลหะต่ำ น่าจะเป็นผลมาจากหมู่ไนเตรท (NO^{-3}) และหมู่คลอไรด์ (Cl^{-}) ที่หลงเหลือในโครงสร้างเกิดสารเชิงซ้อนกับกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วย หรือเป็นไปได้ที่ไอออนโลหะเกิดอันตรกิริยาภายในสายโซ่

พอลิเมอร์มากกว่าเกิดระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ [30]

3. การนำกราฟต์โคพอลิเมอร์-โลหะไปประยุกต์ใช้งาน

3.1 ประสิทธิภาพของเยื่อเลือกผ่านโดยใช้กระบวนการเพอร์แวเพอเรชัน

3.1.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายป้อน

เมื่อนำสารละลายป้อนหรือสารละลายผสมระหว่างเบนซีนและไซโคลเฮกเซนที่สัดส่วนความเข้มข้นต่าง ๆกัน มาแยกด้วยเยื่อเลือกผ่านในตารางที่ 2 พบว่า เมื่อความเข้มข้นของสารป้อนเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ฟลักซ์เพิ่มขึ้น การที่ฟลักซ์เพิ่มขึ้นหรือสารละลายเกิดแพร่เข้าไปในเยื่อแผ่นได้มากขึ้น เกิดจากการเกิด plasticization [31] หรือการเกิดแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของเหลวกับเยื่อเลือกผ่านแล้วมีผลทำให้คุณสมบัติทางกายภาพของเยื่อเลือกผ่านเปลี่ยนไป โดยเกิดการบวมตัว และมีช่องว่างการแพร่มากขึ้น โดยช่องว่างใหญ่ขึ้น ส่งผลให้โมเลกุลผ่านเข้าไปได้มาก ดังนั้นจึงทำให้ค่าฟลักซ์เพิ่มขึ้น

นอกจากนี้การที่เยื่อเลือกผ่านดูดซับโมเลกุลของเบนซีนได้มาก จนเกิดการพองตัวของเยื่อเลือกผ่าน จนทำให้มีช่องว่างการแพร่ใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ทั้งโมเลกุลเบนซีนและโมเลกุลเบนซีนที่เกิดการ Coupling [31] กับโมเลกุลไซโคลเฮกเซน แพร่ผ่านเยื่อแผ่นเข้าไปด้วย ดังนั้นจึงทำให้ค่าการแยก (separation factor) ลดลงเมื่อความเข้มข้นของเบนซีนเพิ่มขึ้น

สำหรับค่าความจำเพาะในการแยก (Selectivity) ของเยื่อเลือกผ่าน มีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของเบนซีนเพิ่มขึ้น โดยให้ค่า selectivity มากที่สุดเท่ากับ 41.59 ที่สัดส่วนความเข้นเบนซีนเท่ากับ 10%v/v แสดงว่าเยื่อเลือกผ่านที่เตรียมจาก L-g-PAM-Cr^{3+} มีความเหมาะในการนำไปใช้แยกเบนซีนที่ความเข้มข้น 10%v/v มากที่สุด

3.1.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลายป้อนต่อกระบวนการแยก

จากตารางที่ 3 พบว่า ค่าฟลักซ์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของสารละลายป้อนเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิจะช่วยเพิ่มสัมประสิทธิ์การแพร่และเพิ่ม plasticizing effect ระหว่างผิวของเยื่อเลือกผ่านกับสารละลายที่ต้องการแยกทำให้เยื่อเลือกผ่านสามารถดูดซับสารที่ต้องการแยกได้มากขึ้นและทำให้สารสามารถแพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่านได้เร็วขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น [32] ดังนั้น ค่าฟลักซ์จึงเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ หรืออธิบายได้จากการอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการถ่ายเทมวลในด้านสารป้อนและในเยื่อเลือกผ่านเพิ่มขึ้น และทำให้การละลายในเยื่อเลือกผ่านเพิ่มขึ้นและทำให้สายโซ่โพลิเมอร์เคลื่อนไหวได้มาก [33] ฟลักซ์จึงเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องตามกฎของอาร์เรเนียส

ส่วนค่าการแยก (Separation factor) โดยทั่วไปพบว่าค่าการแยกจะลดลงเมื่อค่าฟลักซ์เพิ่มขึ้น แต่จากการทดลองพบว่าค่าการแยกกลับเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิมีผลต่อการเกิดอันตรกิริยาระหว่างเบนซีนกับเยื่อเลือกผ่าน โดยอาจทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงขึ้น ส่งผลให้เกิดการดูดซับเบนซีนได้ดีขึ้น และเมื่อพิจารณาค่าอุณหภูมิต่อ Selectivity พบว่า L-g-PAM-Cr^{3+} สามารถแยกเบนซีนได้ตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 10-40 ˚C โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 35 oC สามารถแยกได้ดี ส่วนที่อุณหภูมิสูงกว่า 40 ˚C ไม่สามารถแยกได้ เพราะเยื่อเลือกผ่านเริ่มบวมตัวมาก ทำให้สารละลายผ่านไปหมด ซึ่งทำให้ฟลักซ์สูงแต่การแยกน้อยลง

สรุปผลการทดลอง

สามารถปรับปรุงโครงสร้างของยางพาราให้เกิดสภาพขั้วได้ โดยการกราฟต์พอลิอะคริลาไมด์ด้วยเทคนิคการฉายแสงยูวี ได้กราฟต์โคพอลิเมอร์ L-g-PAM ออกมา ซึ่งพบว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์มีโครงสร้างที่แข็งแรงขึ้นรวมทั้งทนต่อตัวทำละลายได้ดี และเมื่อนำไปเตรียมเป็นสารเชิงซ้อนพอลิเมอร์-

ไอออนโลหะ กับไอออนโลหะแทรนซิชันต่างๆ พบว่าสามารถเตรียมสารเชิงซ้อนพอลิเมอร์-ไอออนโลหะได้ เมื่อใช้ไอออนโลหะ Ag^{+} Cr^{3+} และ Zn^{2+} โดยไอออนโลหะทั้งสามชนิดที่เติมลงไปไม่ส่งผลต่อการเสียสภาพของน้ำยาง ซึ่งสารเชิงซ้อนพอลิเมอร์-ไอออนโลหะที่เตรียมได้มีดังนี้ L-g-PAM-Ag^{+} L-g-PAM-Cr^{3+} และ L-g-PAM-Zn^{2+} นอกจากนี้ยังพบอีกว่าสภาพขั้วของสารเชิงซ้อนพอลิเมอร์-ไอออนโลหะมีค่ามากขึ้น รวมทั้งมีความสามารถในการทนตัวทำละลายดีขึ้นหรือเกิดการบวมตัวในตัวทำละลายก็ลดลง จากนั้นเมื่อนำไปขึ้นรูปเป็นเยื่อเลือกผ่านเชิงประกอบจากยางธรรมชาติกับไอออนของโลหะเพื่อใช้ในการแยกเบนซีนออกจากของผสมที่มีเบนซีนและไซโคลเฮกเซน พบว่า L-g- PAM-Cr^{3+} สามารถแยกเบนซีนออกจากของผสมได้ดี โดยเฉพาะที่ความเข้มข้นของเบนซีนต่ำๆ (เบนซีน10%wt) และสามารถแยกเบนซีนนออกจากของผสมที่มีเบนซีนและไซโคลเฮกเซน ใช้ได้ที่อุณหภูมิห้อง (35°C)

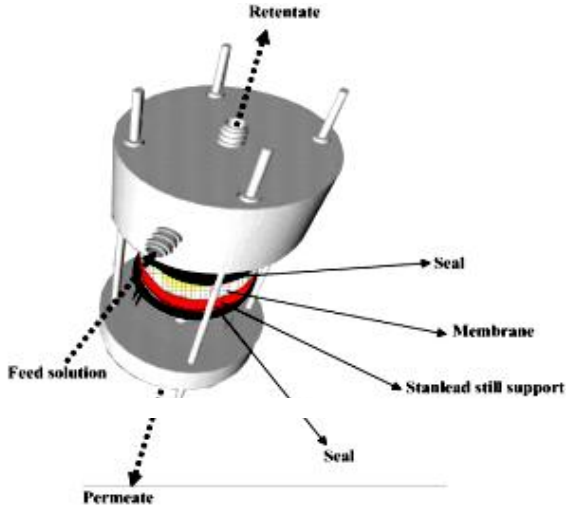
จากข้อสรุปแสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียมเยื่อผ่านเชิงประกอบจากยางธรรมชาติกับไอออนของโลหะเพื่อใช้ในการแยกของผสมที่มีเบนซีนและไซโคลเฮกเซนในกระบวนการเพอเวเพอเรชันได้ จึงนับว่าเป็นการเพิ่มมูลค่าและส่งเสริมให้เกิดทางเลือกในการนำยางพาราไปใช้งานเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ในการนำไปประยุกต์ใช้งานในการเตรียมเป็นเยื่อเลือกผ่านได้ ก็เป็น อีกทางเลือกหนึ่งที่จะช่วยลดต้นทุนและค่าใช้จ่ายในกระบวนการแยกเบนซีนออกจากของผสม หรืออาจนำไปประยุกต์ใช้ในลดหรือกำจัดเบนซีนที่เป็นสารพิษปนเปื้อนในอุตสาหกรรมอื่นๆ ได้

เอกสารอ้างอิง

1. Garcia Villaluenga JP, Tabe-Mohammadi A. A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes. Journal of Membrane Science. 2000; (169): 159–174.
2. Uragami T, Tsukamoto K, Miyata T, Heinze T. Permeation and separation characteristics for benzene/cyclohexane mixtures through tosylcellulose membranes in pervaporation. Journal of Cellulose. 1999; (6): 211–231.
3. Inui K, Okumura H, Miyata T, Uragami T. Permeation and separation of benzene/cyclohexane mixtures through cross-linked poly(alkyl methacrylate) membrane, Journal of Membrane Science. 1997; (132): 193–202.
4. Yoshikawa M, Takeushi S, Kitao T, Pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixtures with nylon 6-graft-poly(etrhyl methacrylate) membranes, European Polymer Journal. 1997; (33): 25–31.
5. Bryant DL, Noble RD, Kovac CA. Facilitated transport of benzene and cyclohexane with poly(vinyl alcohol)-$AgNO_3$ membranes. Journal of Membrane Science. 1997; (127): 161–170.
6. Mathai AS, Singh RP, Thomas S. Transport of substituted benzene through nitrile rubber/natural rubber blend membrane. Journal of Membrane Science. 2002; (202): 35–54.
7. Ray S, Ray SK. Separation of organics mixtures by pervaporation using crosslinked and filled rubber membranes. Journal of Membrane Science. 2006; (285): 108–119.
8. Razdan U, Joshi SV, Shah VJ. Novel membrane processes for separation of organics. Current Science. 2003; (85): 761–771.

9. Yoshikawa M, Tsubouchi K, Specialty polymeric membranes 10 Separation of benzene from benzene/cyclohexane mixtures with modified nylon 6 membranes. Separation and Purification Technology. 1999; (17): 213-223.
10. Nikolakis V, Xomeritakis G, Abibi A, Dickson M, Tsapatsis M. Growth of a faujasite-type zeolite membrane and its application in the separation of saturated/unsaturated hydrocarbon mixtures. Journal of Membrane Science. 2001; (184): 209-219.
11. Kusakabe K, Yoneshige S, Morooka S. Separation of benzene/cyclohexane mixtures using polyurethane–silica hybrid membranes. Journal of Membrane Science. 1998; (149): 29-37.
12. Garcia Villaluenga JP, Tabe-Mohammadi A. A review on the separation of benzene/cyclohexane mixturesby pervaporation processes. Journal of Membrane Science. 2000; (169): 159–174.
13. Steven EW, Houk KN. Through-Space effects of substituents dominate molecular electrostatic potentials of substituted Arenes. Journal of Chemical Theory and Computation. 2009; 5(9): 2301-2312.
14. Hai-Bo Y, Han Myoung L, Kwang SK. Interaction of Benzene with Transition Metal Cations: Theoretical Study of Structures, Energies, and IR Spectra. Journal of Chemical Theory and Computation. 2009; (5): 1709–1717.
15. Kangwansupamonkon W, Monkon W, Cilbert RG, Kangwansu PS. Modification of natural rubber by grafting with hydrophilic vinyl monomers. Mocromolecular Chemistry and physics. 2005; (206): 2450-2460.
16. Lynda MD, Sivasankar B. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polymer networks using biocompatible polyurethane and acrylamide monomer. European Polymer Journal. 2009; (45): 165–170.
17. Brandolini AJ, Hills DD. NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives. Marcel Dekker, Inc. 2000.
18. De Oliveira PC. Modification of natural rubber: A study by 1H NMR to assess the degree of graftization of poly DMAEMA or polyMMA onto rubber particles under latex form in the presence of a redox couple initiator. European Polymer Journal. 2005; (41): 1883–1892.
19. Ozer D, Ozer A, Dursun G. Investigation of zinc (II) adsorption on cladophora crispate in a two-stagged reactor. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2002; (75): 410-416.
20. Mcox E, Pichugin A, A Appleton Q. Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2002; (77): 429 – 436.

21. Huang J, Richard CJ, Matsuura T, Roy C. Development of polyimide membrane for the separation of water vapour from organic compounds. Journal of Applied Polymer Science. 2002; (85): 139 – 152.
22. Horike S, Matsuzawa S, Yanaura K. Preparation of crosslinked gels with maleate-denatured poly(viny alcohol) and its application to drug release. Journal of Applied Polymer Science. 2002; (85): 139 – 152.
23. Godjevargova T, Simeonova A, Dimov A. Absorption of lead and copper on modified polysaccharide bead . Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2001; (79): 283 – 288.
24. Chen H, Wang A. Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto poly(acrylamide)/attapulgite composite. Journal of Hazardous Materials. 2009; (165): 223-231.
25. Campet G, Rabardel L, Portier J. Synthesis and properties of polyacrylamide-bismuth halogenated hybrids. Active and Passive Electronic Components. 1996; (19): 99-104.
26. Rivas BL, Geckeler KE. Synthesis and metal complexation of poly(ethylenimine) and derivatives. Advance Polymer Science. 1999; (102): 171–188.
27. Baghel A, Boopathi M, Singh B, Pandey P, Mahato TH, Gutch PK. Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper. Biosensors and Bioelectronics. 22 (2007) 3326–3334.
28. Sever MJ, Wilker JJ. Visible absorption spectra of metal-catecholate and metal-tironate complexes. Dalton Trans. 2004; (7): 1061-72.
29. El-Sawy NM, F. Al Sagheer. Radiation-induced graft polymerization of acrylic acid onto poly(tetrafluoroethylene-perfluorovinyl ether) copolymer films: complexation with some transition metals and biological activity. European Polymer Journal. 2001; (37): 161-166.
30. Rivas BL, Pereira ED. Obtain of poly(allylamide)-metal complexes through liquid-phase polymer based retention (LPR) . Boletín de la Sociedad Chilena de Química. 2000; (45): 165-171.
31. Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, Ramakrishna M. Separation of organic–organic mixtures by pervaporation. Journal of Membrane Science. 2004; (241): 1–21.
32. Ray S, Ray SK. Separation of organic mixtures by pervaporation using crosslinked rubber membranes. Journal of Membrane Science. 2006; (270): 132–145.
33. Ray S, Ray SK. Separation of organic mixtures by pervaporation using crosslinked and filled rubber membranes. Journal of Membrane Science. 2006; (285): 108–119.

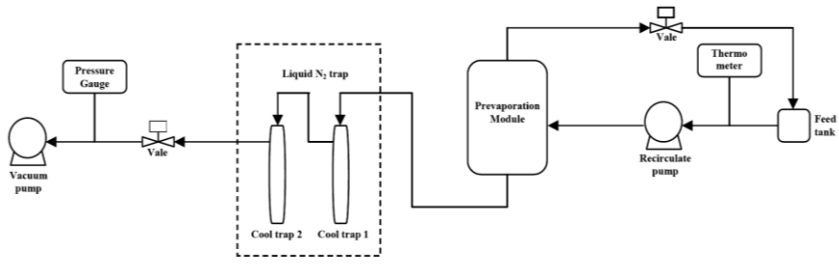




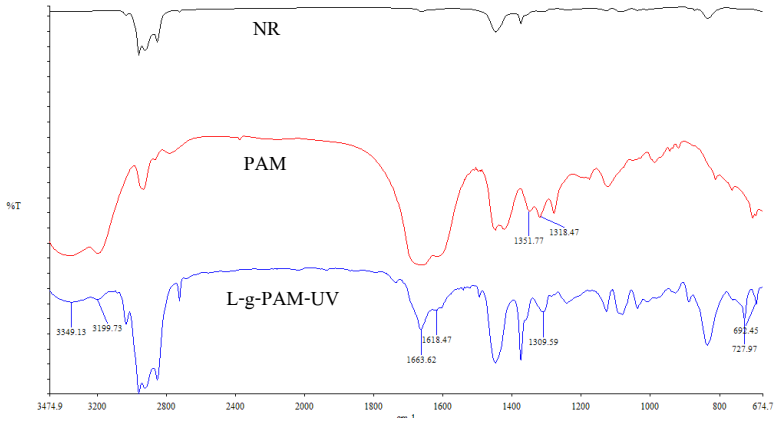
ภาพที่ 1 ส่วนประกอบของชุดเพอร์แวพอเรชันโมดูล (Pervaporation Module) และเยื่อเลือกผ่าน



ภาพที่ 2 แสดงลักษณะการป้อนของสารละลายผสมผ่านเยื่อเลือกผ่านโมดุล

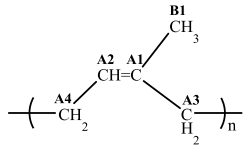
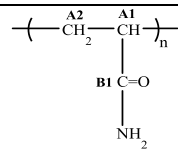


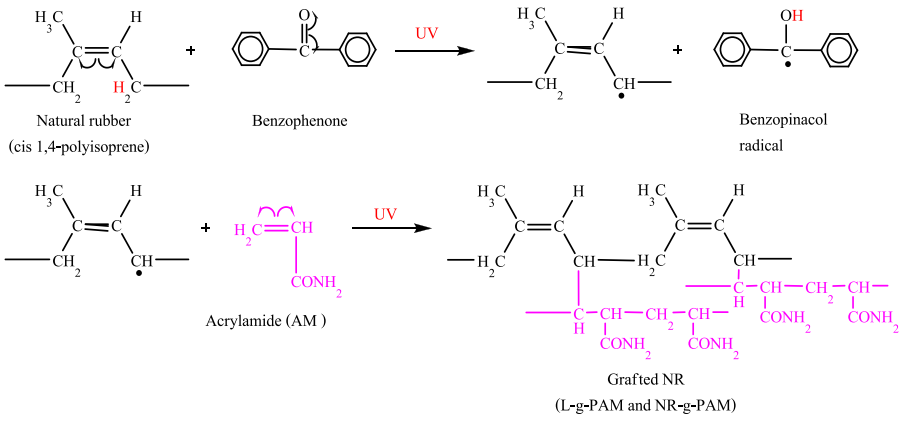
ภาพที่ 3 แผนภาพของกระบวนการเพอร์แวพอเรชัน



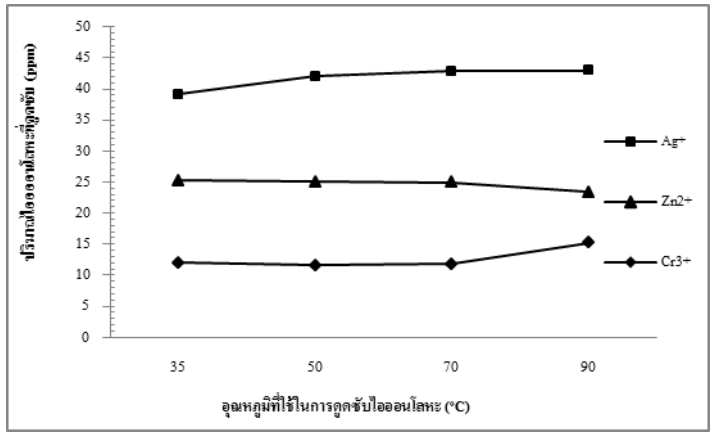
ภาพที่ 4 แสดงสเปกตรัมของกราฟต์โคพอลิเมอร์ (L-g-PAM) ที่เตรียมจากการกราฟต์พอลิอะคริลาไมด์บนยางในรูปน้ำยางธรรมชาติด้วยการฉายแสงยูวี

ตารางที่ 1 แสดงตำแหน่งการเกิดเรโซแนนซ์ (เคมิคัลชิพ, δ) ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากการกราฟต์พอลิอะคริลาไมด์บนยางธรรมชาติ

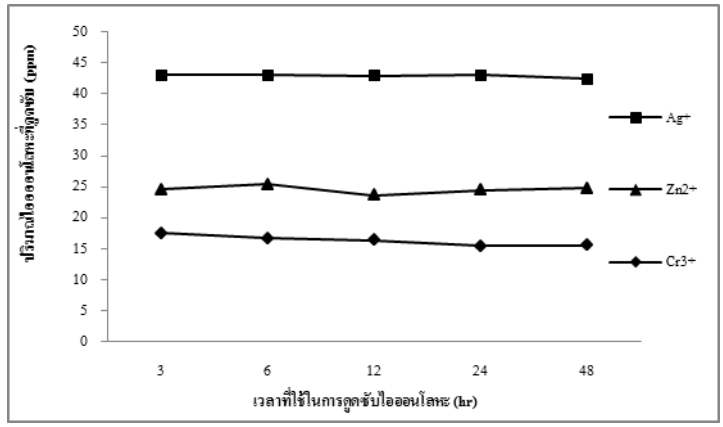
ตัวอย่าง	ตำแหน่งการเกิดเรโซแนนต์ หรือ ค่าเคมิคัลชิพ, δ (ppm)							
	 ยางธรรมชาติ (NR) [8]					 พอลิอะคริลาไมด์ (PAM) [8]		
	A1	**A2**	**A3**	**A4**	**B1**	**A1**	**A2**	**B1**
NR	135.0	125.6	32.2	26.4	22.9	-	-	-
PAM	-	-	-	-	-	43.3	35.3	180.6
L-g-PAM-UV	135.1	125.6	32.7	27.0	23.9	42.0	-	179.1



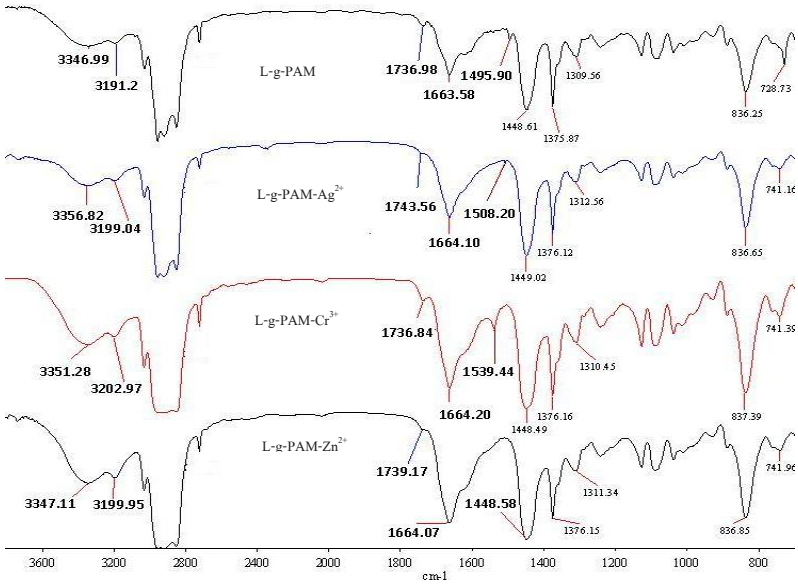
ภาพที่ 5 แสดงลักษณะการเกิดการกราฟต์ของพอลิอะคริลาไมด์บนยางธรรมชาติ [18]



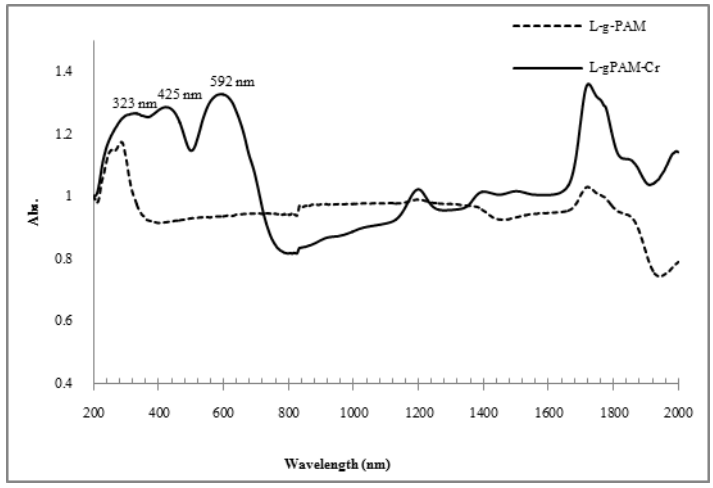
ภาพที่ 6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไอออนโลหะ (ppm) ที่ถูกดูดซับบนกราฟต์โคพอลิเมอร์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับไอออนโลหะ (35, 50, 70, 90 องศาเซลเซียส)



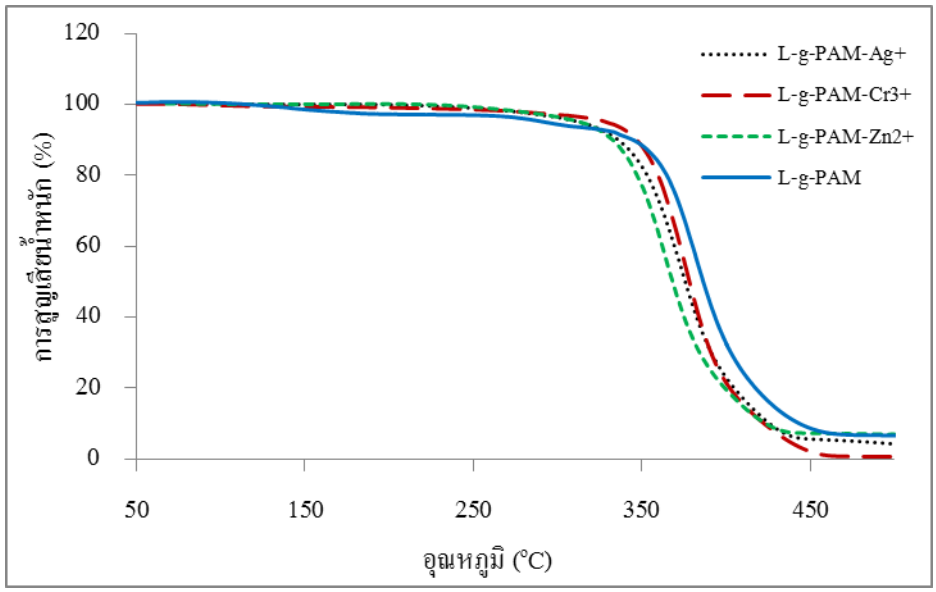
ภาพที่ 7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไอออนโลหะ (ppm) ที่ถูกดูดซับบนกราฟต์โคพอลิเมอร์กับเวลาที่ใช้ในการดูดซับไอออนโลหะ (3, 6, 12, 24 และ 48 ชั่วโมง)



ภาพที่ 8 สเปกตรัมของกราฟต์โคพอลิเมอร์ L-g-PAM L-g-PAM-Ag^{+} L-g-PAM-Zn^{2+} และ L-g-PAM-Cr^{3+}



ภาพที่ 9 สเปกตรัมของกราฟต์โคพอลิเมอร์ L-g-PAM (%GP = 30.76) และ L-g-PAM-Cr^{3+} (% การดูดซับ = 96.82)



ภาพที่ 10 เทอร์โมแกรมการสูญเสียน้ำหนักของกราฟต์โคพอลิเมอร์ (L-g-PAM) และกราฟต์โคพอลิเมอร์-ไอออนโลหะ

ตารางที่ 2 แสดงผลของความเข้มข้นของเบนซีนในสารละลายผสมเบนซีน/ไซโคลเฮกเซน (สารละลายป้อน) ที่อุณหภูมิการแยกเท่ากับ 35°C

สัดส่วนของเบนซีน (%v/v)	Selectivity	Permeate flux (J) (g/cm^2h)	Separation factor (α)
0	0	0	0
10	41.59	64.45	0.82
15	10.17	66.17	0.64
20	11.23	71.18	0.74
30	9.78	74.61	0.81
40	6.46	82.10	0.81
50	2.48	114.09	0.71
55	2.02	141.79	0.71
60	2.16	144.19	0.76
70	0.84	187.14	0.66
80	0.55	188.36	0.69
90	0.20	189.15	0.64
100	0.00	208.61	0.61

ตารางที่ 3 แสดงผลของอุณหภูมิต่อประสิทธิภาพการแยกเบนซีนออกจากสารละลายผสมเบนซีน/ไซโคลเฮกเซน (สารละลายป้อน) เมื่อใช้สัดส่วนของเบนซีนเท่ากับ 10 %v/v

อุณหภูมิที่ใช้ (^{o}C)	**Selectivity**	**Permeate flux (J) (g/cm^{2}h)**	**Separation factor (α)**
10 ^{o}C	16.88	48.4813	0.6522
20 ^{o}C	25.77	51.8226	0.7412
30 ^{o}C	22.99	57.8936	0.7187
35 ^{o}C	41.59	64.4469	0.8221
40 ^{o}C	40.45	78.5477	0.8180
50 ^{o}C	เยื่อเลือกผ่านเสียสภาพ		