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

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.