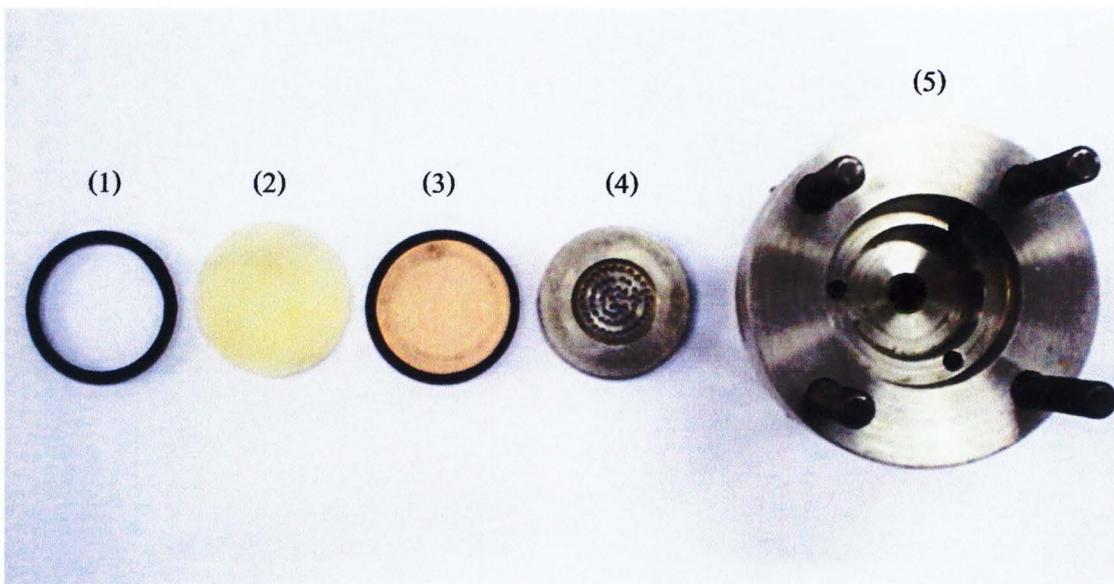


โครงสร้างและส่วนประกอบในโมดูลแสดงในรูปที่ 4 ซึ่งบรรจุด้วย O-ring (1) และเยื่อเลือกผ่าน (2) ไว้ในโมดูล โดยวางเยื่อเลือกผ่านบนแผ่นเซรามิก (3) ซึ่งอยู่บนแผ่นสแตนเลสที่เจาะรู (4) ประกอบด้วย O-ring ใส่ไว้รอบนอกแผ่นสแตนเลส เพื่อป้องกันการรั่วซึมและกันแผ่นเซรามิกแตก โมดูล (5) จะแบ่งเป็นสองส่วนด้วยกัน หลังจากที่ใส่เยื่อเลือกผ่านเรียบร้อยแล้ว โมดูลทั้งสองส่วนยึดติดกันด้วยน็อตและ สกรู 4 กุ๋ ส่วนของโมดูลที่อยู่ด้านบนของเยื่อเลือกผ่านจะมีปริมาตรประมาณ  $100 \text{ cm}^3$  และพื้นที่ของเยื่อเลือกผ่านที่ใช้งานจริงเท่ากับ  $13.86 \text{ cm}^2$



รูปที่ 4. ส่วนประกอบภายในโมดูลและเยื่อเลือกผ่าน



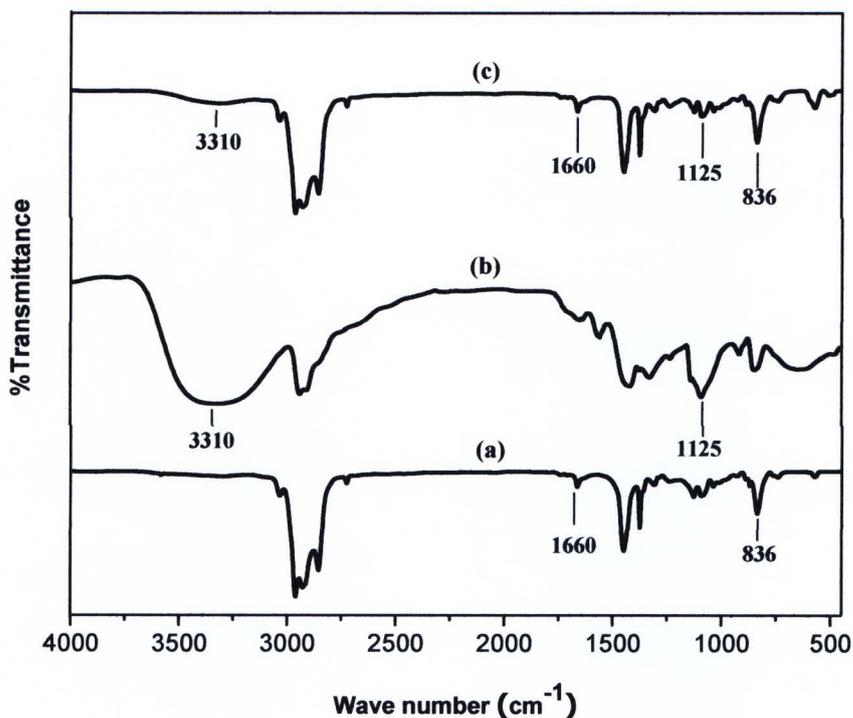
## 2.5 ผลการทดลองและอภิปรายผล

### 2.5.1 กราฟต์พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) บนยางธรรมชาติ (NR)

#### 1) FT-IR

รูปที่ 5 แสดงสเปกตรัม IR ของยางธรรมชาติ (NR) ซึ่งปรากฏพีกที่มีลักษณะเด่นของไอโซพรีน (isoprene) ที่  $1660 \text{ cm}^{-1}$  และ  $836 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นคุณลักษณะของ C=C stretching และ C=C bending ตามลำดับ ส่วนสเปกตรัมของ PVA พบพีกลักษณะเด่นของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (primary alcohol) ที่  $3310 \text{ cm}^{-1}$  และที่  $1125 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นคุณลักษณะของ -OH stretching และ C-O stretching ตามลำดับ [9-11] สเปกตรัมของ NR-g-PVA พบพีกที่แสดงลักษณะเด่นของ NR คือพีกที่  $1660 \text{ cm}^{-1}$  และพีกที่  $836 \text{ cm}^{-1}$  และพีกของ PVA คือที่  $3310 \text{ cm}^{-1}$  ที่  $1125 \text{ cm}^{-1}$  จึงสามารถยืนยันได้ว่ามีการกราฟต์ของ PVA บนยางธรรมชาติ

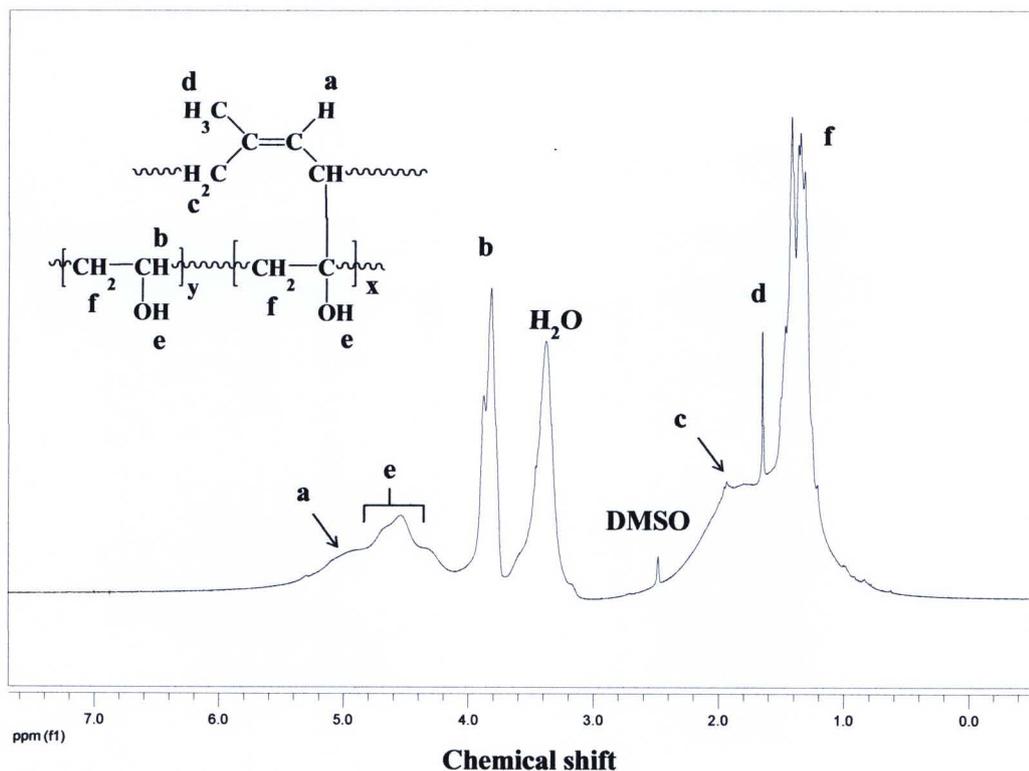
สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ  
 ห้องสมุดงานวิจัย  
 วันที่.....12 ต.ค. 2555.....  
 เลขทะเบียน.....245557.....  
 เลขเรียกหนังสือ.....



รูปที่ 5. FTIR สเปกตรัมของ (a) NR (b) PVA และ (c) NR-g-PVA

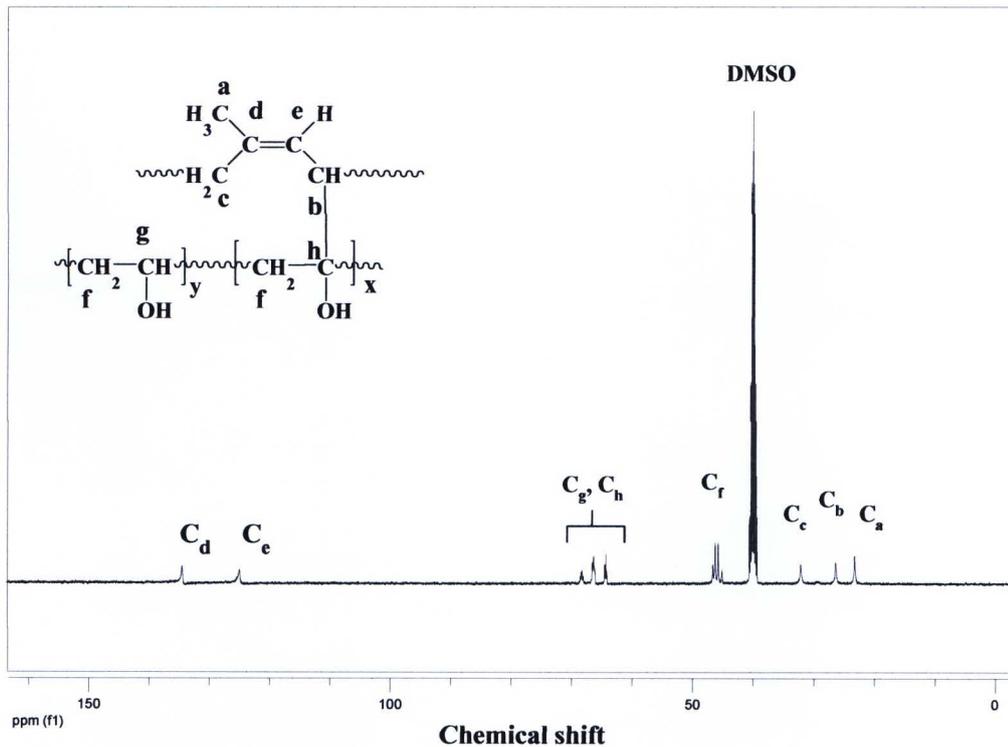
## 2) NMR

ตรวจสอบ NR-g-PVA ทั้ง PVA น้ำหนักโมเลกุล 130,000 และ 13,000 g/mol ด้วย  $^1\text{H-NMR}$  ดังในรูปที่ 6 พบสเปกตรัมของยางธรรมชาติที่ chemical shift ( $\delta$ ) 5.17 และ 1.95 ppm (ตำแหน่ง a และ c) เป็นของ unsaturated methyne proton ( $=\text{CH-}$ ) และ methylene proton ( $-\text{CH}_2-$ ) ตามลำดับ ซึ่งมีลักษณะพีค กว้าง (broad) เนื่องจากยางธรรมชาติละลายในสารละลาย DMSO ได้น้อย และพบ singlet resonance ที่ 1.65 ppm (ตำแหน่ง d) ซึ่งเป็นของ methyl proton ( $-\text{CH}_3$ ) [12-14] และยังพบสเปกตรัมของ PVA ที่  $\delta$  3.81 และ 1.41 ppm (ตำแหน่ง b และ f) เป็นของ methine proton ( $\text{CH}$ ) และ methylene proton ( $-\text{CH}_2-$ ) ตามลำดับ [15, 16] ส่วน hydroxyl proton ( $-\text{OH}$ ) ของ PVA จะมีพีคที่ broad เพียงพีคเดียวที่  $\delta$  4.54 ppm (ตำแหน่ง e) เนื่องจาก 3 พีคเกิด strong overlapping พีคจึงซ้อนกัน (small coupling constant) [17]



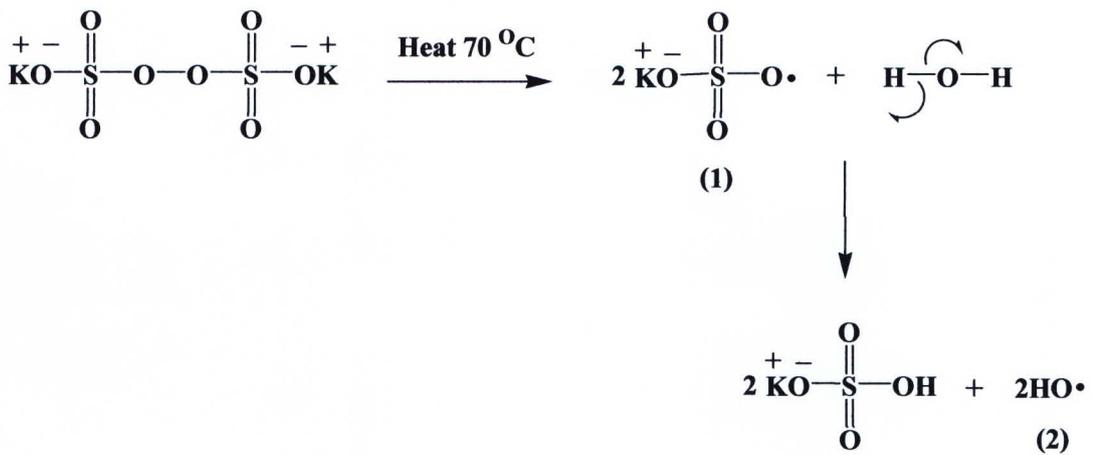
รูปที่ 6.  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของ NR-g-PVA 30 %GP น้ำหนักโมเลกุล 130,000 g/mol ในตัวทำละลาย  $d_6$ -DMSO

รูปที่ 7 แสดง  $^{13}\text{C-NMR}$  ของ NR-g-PVA พบสเปกตรัมของยางธรรมชาติที่  $\delta$  23.18 ppm (ตำแหน่ง a) เป็นคุณลักษณะของ primary C-atom ( $-\text{CH}_3$ ) ที่ 26.32 และ 32.07 ppm (ตำแหน่ง b และ c) เป็นของ secondary C-atom ( $-\text{CH}_2$ ) ส่วนที่ตำแหน่ง  $\delta$  124.96 และ 134.43 ppm (ตำแหน่ง e และ d) เป็นคุณลักษณะของ quaternary C-atom ของ  $\text{C}=\text{C}$  ทั้งที่เกิดพันธะกับ  $-\text{H}$  atom และหมู่  $-\text{CH}_3$  ตามลำดับ [18] ในส่วนของคุณลักษณะของ PVA พบสเปกตรัมที่  $\delta$  ที่ช่วง 45-46 (ตำแหน่ง f) และ 66-68 ppm (ตำแหน่ง g และ h) ซึ่งเป็นสเปกตรัมของ methylene methine และ quaternary C-atom ของ PVA ตามลำดับ [15, 16] โดยสเปกตรัมทั้งสองตำแหน่งจะแสดงลักษณะที่ซับซ้อนเนื่องจากมี C-atom จำนวนมาก จึงเกิดการซ้อนเหลื่อม (overlap) กัน [19] ซึ่งจากผลของ  $^1\text{H}$  และ  $^{13}\text{C-NMR}$  จึงสามารถยืนยันได้อย่างแน่ชัดว่ามีการกราฟต์ PVA บนยางธรรมชาติ



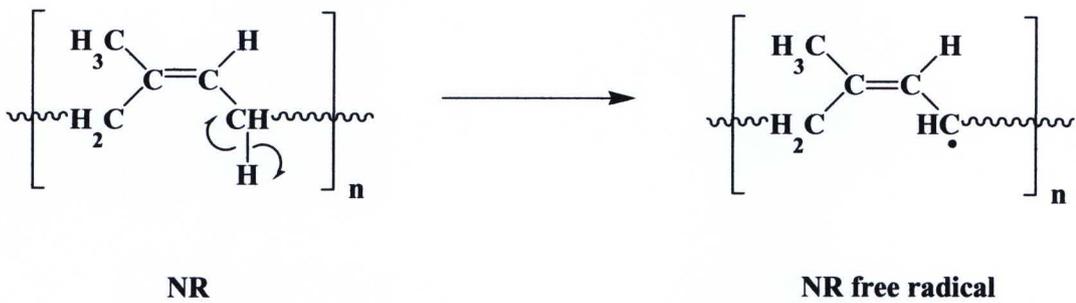
รูปที่ 7.  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมของ NR-g-PVA 30 %GP น้ำหนักโมเลกุล 130,000 g/mol ในตัวทำละลาย  $\text{d}_6$ -DMSO

PVA ซึ่งอยู่ในรูปพอลิเมอร์สามารถถูกกราฟต์บนอนุภาคของยางธรรมชาติได้โดยตรง ผ่านปฏิกิริยาฟรีเรดิคัล (free radical reaction) โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (KPS) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  KPS สลายตัว (Decomposition) ให้อนุมูลอิสระซึ่งไม่ค้อยเสถียร [20] (ดังรูปที่ 8) เมื่อเจอกับอนุภาค NR จึงดึงเอาอิเล็กตรอนของไฮโดรเจนอะตอมที่ตำแหน่ง methylene ( $-\text{CH}_2$ ) ทำให้โมเลกุลของยางธรรมชาติมีอิเล็กตรอนที่ไม่ได้เกิดพันธะกลายเป็นอนุมูลอิสระ (ดังรูปที่ 9) ขณะที่การแตกตัวของ KPS ในสารละลาย PVA อนุมูลอิสระจะดึงเอาอิเล็กตรอนจากพันธะ C-H (methine hydrogen) ของ PVA ออกไป [20] ทำให้สายโซ่ PVA เกิดเป็นอนุมูลอิสระขึ้น (PVA-macroradicals) หลายจุดเช่นกัน (ดังรูปที่ 10) ดังนั้นเมื่อนำ NR มาเทกซ์เติมลงในสารละลาย PVA อนุมูลอิสระในส่วนของอนุภาคยางจะทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระในส่วนของ PVA ทำให้มีการกราฟต์ PVA บน NR (ดังรูปที่ 11) โดย PVA หนึ่งสายโซ่สามารถกราฟต์บนอนุภาคยางได้หลายจุด (ดังรูปที่ 12)

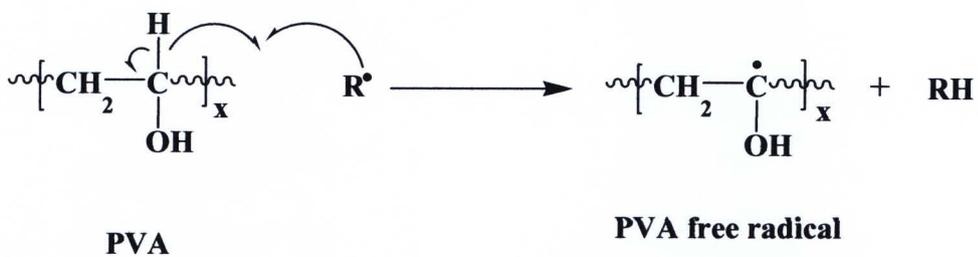


เมื่อผลิตภัณฑ์ (1) สามารถเป็นได้ทั้งฟรีเรดิคัล (free radical) และตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator)

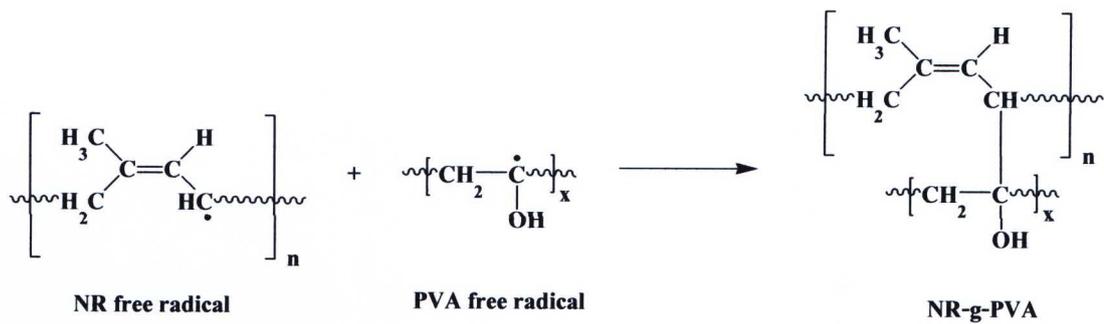
**รูปที่ 8.** การสลายตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยา KPS



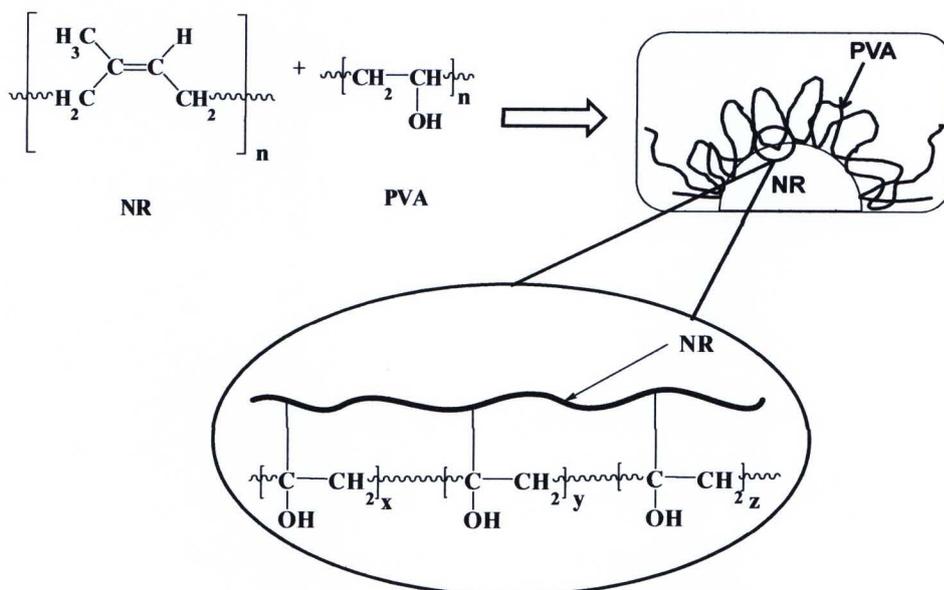
**รูปที่ 9.** การเกิดอนุมูลอิสระของอนุภาคยางธรรมชาติ



**รูปที่ 10.** การเกิดอนุมูลอิสระของ PVA



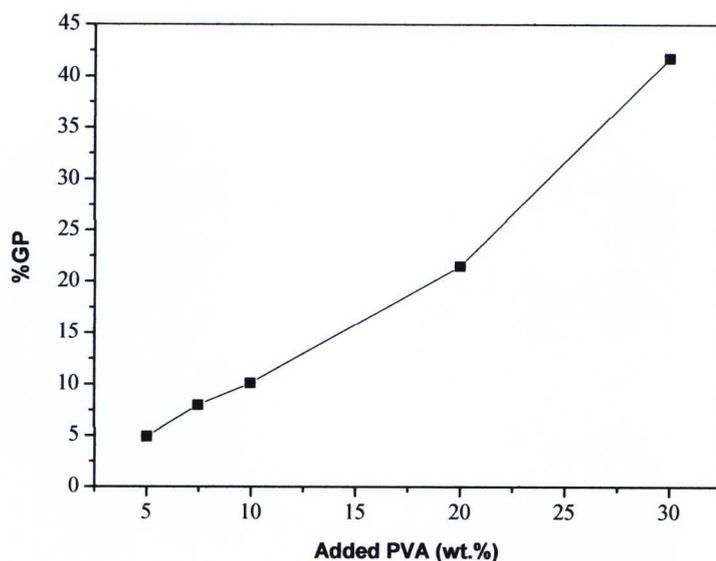
รูปที่ 11. การเกิดปฏิกิริยาแบบฟรีเรดิคัลของ NR-g-PVA



รูปที่ 12. การกราฟต์ของสายโซ่ PVA บนอนุภาคยางธรรมชาติ

### 3) ผลของปริมาณ PVA ต่อ %GP

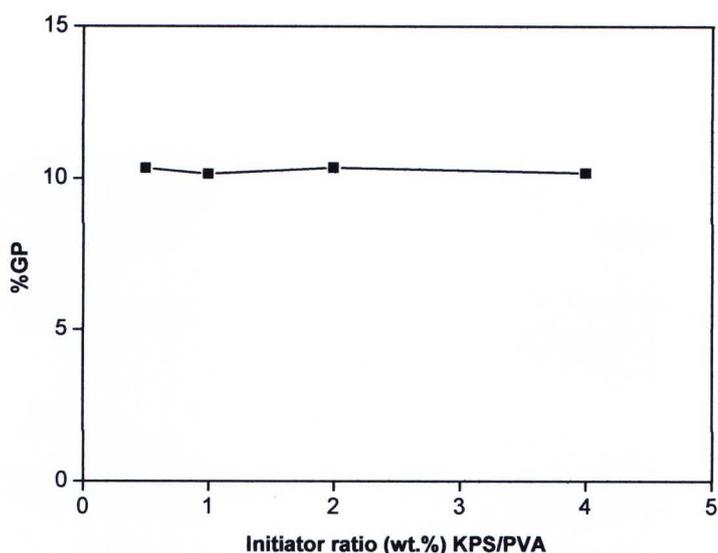
ผลของปริมาณ PVA ต่อ %GP ของ NR-g-PVA แสดงในรูปที่ 13 พบว่า %GP มีค่าเพิ่มขึ้นเป็นแนวโน้มแบบเส้นตรงตามปริมาณ PVA ที่เติมเข้าไป แสดงให้เห็นว่า PVA เกือบทั้งหมดที่ผสมกับ NR ลาทีกซ์สามารถกราฟต์ไปบนอนุภาค NR ได้ เนื่องจากโอกาสที่ PVA-macroradical จะเจอกับ active site บนยางธรรมชาติแล้วเกิดการกราฟต์พอลิเมอร์ไรเซชันเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PVA ที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อใช้ปริมาณ PVA มากกว่า 10 wt.% จะมีผลทำให้ NR ลาทีกซ์ไม่เสถียร เนื่องจากเมื่อปริมาณ PVA มากกว่า 10 wt.% สารละลาย PVA จะมีความหนืดสูงทำให้การผสมระหว่าง NR ลาทีกซ์กับ PVA เกิดได้ไม่ดี



**รูปที่ 13.** ผลของปริมาณ PVA น้ำหนักโมเลกุล 130,000 g/mol ต่อ %GP ของ NR-g-PVA เมื่อใช้ KPS ความเข้มข้น 1 wt.%

#### 4) ผลของปริมาณ KPS ต่อ %GP

รูปที่ 14 แสดงผลของปริมาณ KPS ต่อ %GP ของ NR-g-PVA ที่อัตราส่วนน้ำหนักของ NR ต่อ PVA เท่ากับ 90:10 พบว่าค่า %GP มีค่าค่อนข้างคงที่ ไม่เปลี่ยนแปลงตามการเพิ่มขึ้นของ KPS เนื่องจากเมื่อปริมาณของ PVA คงที่ ทำให้ปริมาณ macroradicals-PVA คงที่ด้วย แม้ว่าจำนวนของ active-radicals บนสายโซ่ PVA จะเพิ่มขึ้นก็ตาม ขณะที่ปริมาณ active site บนอนุภาค NR เพิ่มขึ้นตามปริมาณ KPS แต่เนื่องจาก PVA หนึ่งโมเลกุล (ในสายโซ่เดียว) สามารถเกิดการกราฟต์บน active site ของ NR ได้หลายจุด ดังนั้นปริมาณการกราฟต์ PVA บน NR จึงมีค่าใกล้เคียงกัน ทำให้ %GP ค่อนข้างคงที่



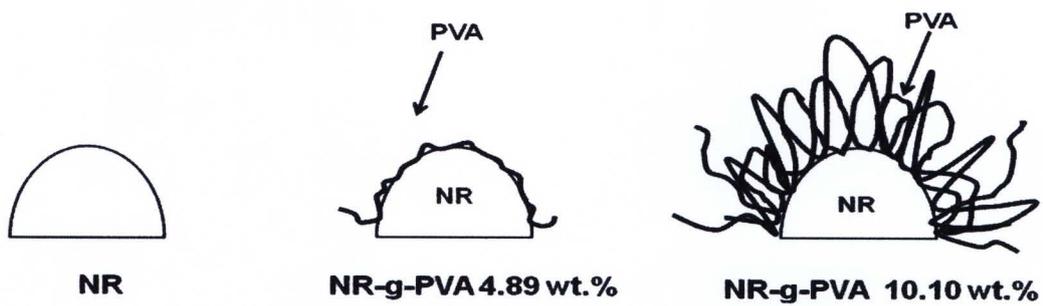
**รูปที่ 14.** ผลของปริมาณ KPS ที่มีต่อ %GP ของ NR-g-PVA ที่อัตราส่วนน้ำหนักของยางธรรมชาติต่อน้ำหนักของ PVA เท่ากับ 90:10

#### 5) ผลของขนาดอนุภาคและความหนาของกราฟต์ PVA บนอนุภาค NR-g-PVA

จากการวัดขนาดอนุภาคและความหนาของกราฟต์ PVA บนอนุภาค NR-g-PVA ด้วยเทคนิค Dynamic Light Scattering (DLS) โดยเปรียบเทียบที่ %GP ต่างกัน เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PVA เท่ากับ 130,000 g/mol ได้ผลดังในตารางที่ 3 พบว่าขนาดอนุภาคของ NR-g-PVA เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ NR ที่ไม่มีการกราฟต์ และขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นตาม %GP เมื่อเปรียบเทียบความหนาของกราฟต์ PVA ซึ่งได้จากผลต่างของขนาดอนุภาคของ NR-g-PVA กับ NR พบว่าเมื่อ %GP มากขึ้นความหนาของกราฟต์ PVA ก็มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อ %GP เพิ่มขึ้นแสดงถึงปริมาณของ PVA ที่กราฟต์อยู่บนอนุภาค NR มีมากขึ้นทำให้ความหนาแน่นของกราฟต์ PVA บนอนุภาค NR เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 15 ความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นของ PVA บนผิวอนุภาค NR ส่งผลให้การจัดเรียงตัวของกราฟต์ PVA เป็นแบบ Loop กับ Tail มากขึ้นกว่าแบบ Train ที่เป็นการจัดเรียงตัวของ grafted-PVA ในกรณีที่ % GP ต่ำ [21]

ตารางที่ 3 ผลของปริมาณ PVA ต่อขนาดอนุภาค และ Absorb layer ของ NR-g-PVA

Latex	Diameter (nm)	Grafted-layer Thickness (nm)
NR	443.33	0.00
NR-g-PVA %GP = 4.89 wt. %	514.76	35.72
NR-g-PVA %GP = 10.10 wt. %	578.68	67.68



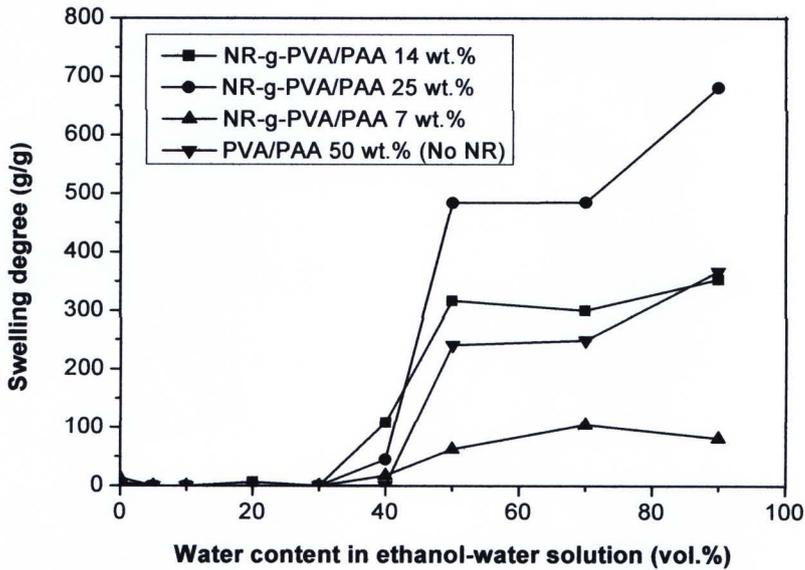
รูปที่ 15. อนุภาค NR และ NR-g-PVA เมื่อมีปริมาณกราฟต์ PVA เพิ่มขึ้น

### 2.5.2 เยื่อเลือกผ่านผสมของ NR-g-PVA กับ PAA (NR-g-PVA/PAA)

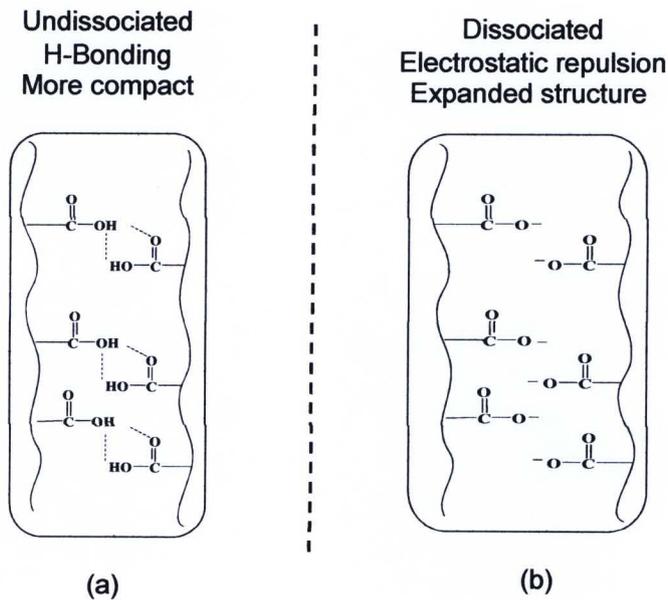
#### 1) การบวมตัวในสารละลายของน้ำ-เอธานอล

รูปที่ 16 แสดงลักษณะการบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านผสม NR-g-PVA/PAA ในสารละลายผสมของน้ำกับเอธานอลที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน พบว่าปริมาณน้ำมีผลต่อการบวมตัวของเยื่อเลือกผ่าน ซึ่งลักษณะการบวมตัวแบ่งเป็น 2 ช่วง คือ ช่วงที่มีปริมาณน้ำต่ำกว่า 30 vol.% เยื่อเลือกผ่านจะไม่เกิดการบวมตัว เนื่องจากเมื่อมีปริมาณน้ำน้อยหมู่ carboxylic acid ของ PAA ภายในเยื่อเลือกผ่านจะเป็นแบบ undissociate form (-COOH) ทำให้สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจน (H-bond) ระหว่างหมู่ carboxylic acid ของ PAA ต่างสายโซ่หรือภายในสายโซ่เดียวกัน ทำให้โครงสร้างชิดกันมากขึ้น (more compact structure) (ดังรูปที่ 17(a)) โมเลกุลน้ำแทรกตัวผ่านเข้าสู่โครงสร้างเยื่อเลือกผ่านได้ยาก ดังนั้นเยื่อเลือกผ่านจึงบวมตัวน้อยมาก ส่วนช่วงที่มีปริมาณน้ำมากกว่า 30 vol.% หมู่ carboxylic acid ของ PAA ภายในเยื่อเลือกผ่านจะอยู่ในรูป dissociate form (-COO<sup>-</sup>) ทำให้เกิดการผลักกันของหมู่ฟังก์ชันส่งผลให้โครงสร้างขยายตัว (expanded structure) (ดังรูปที่ 17(b)) น้ำแทรกซึมเข้าสู่โครงสร้างได้ดี เยื่อเลือกผ่านจึงบวมตัวมาก ในขณะที่ปริมาณ PAA ก็มีผลต่อการบวมตัวของ

เยื่อเลือกผ่านเช่นเดียวกัน เนื่องจาก PAA มีคุณสมบัติเป็นไฮโดรฟิลิก เนื่องจาก PAA มีหมู่คาร์บอกซิลิก (-COOH) อยู่ตลอดแนวของสายโซ่ ซึ่งหมู่คาร์บอกซิลิกนี้สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำได้ [22] เมื่อมีปริมาณ PAA มากจึงสามารถเกิดอันตรกิริยากับน้ำได้เพิ่มขึ้น เยื่อเลือกผ่านจึงบวมตัวเพิ่มขึ้น นอกจากนี้แล้วน้ำยังสามารถเกิดอันตรกิริยากับเอธานอลได้ ทำให้น้ำดึงเอธานอลเข้ามาในโครงสร้างได้ด้วย



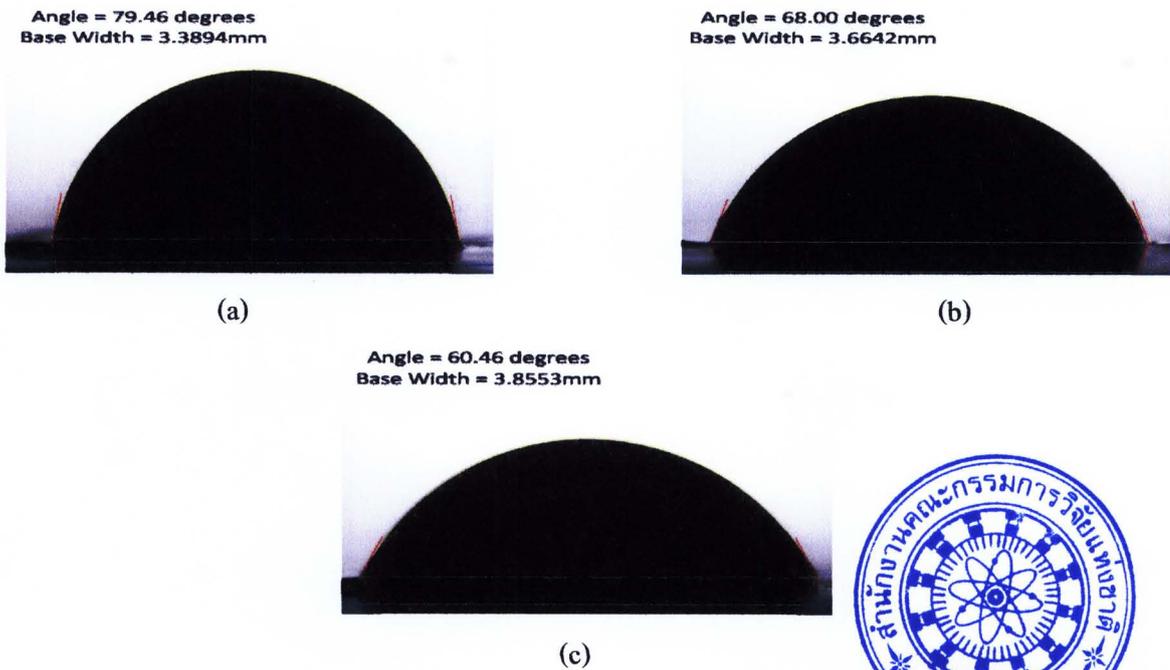
รูปที่ 16. ผล equilibrium swelling ของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA ในสารละลายผสมของน้ำกับเอธานอล



รูปที่ 17. ลักษณะ โครงสร้างของเยื่อเลือกผ่านในรูป undissociate form และ dissociate form

## 2) ความเป็น hydrophilicity ของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA โดย Contact angle

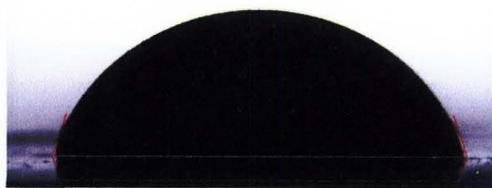
รูปที่ 18 แสดงผลของ contact angle ของหยดน้ำโดยวิธี sessile drop บนผิวเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA พบว่าค่า contact angle ลดลงจาก 79.46 เป็น 60.46 ° เมื่อปริมาณของ PAA ในเยื่อเลือกผ่านเพิ่มจาก 7 wt.% เป็น 25 wt.% แสดงว่าเยื่อเลือกผ่านที่มีปริมาณ PAA มากจะมีความเป็นไฮโดรฟิลิก (Hydrophilic) เพิ่มขึ้น อันเป็นผลมาจากหมู่คาร์บอกซิลิกของ PAA สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำได้ดี [22]



รูปที่ 18. contact angle ของหยดน้ำบนเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA ในอัตราส่วน NR-g-PVA/PAA (a) 7 (b) 14 และ (c) 25 wt.%

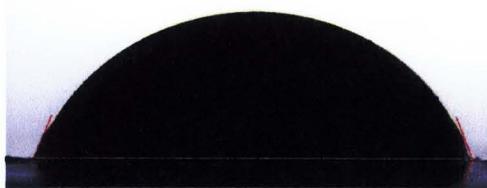
รูปที่ 19 แสดงผล contact angle ของหยดน้ำบนเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA (14 wt.% PAA) ที่ผ่านการแช่ด้วยสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอลที่ความเข้มข้นของน้ำ 5 และ 10 vol.% พบว่าค่า contact angle ลดลงจาก 72.19 เป็น 68.00 ° เมื่อแช่เยื่อเลือกผ่านที่มีปริมาณน้ำในสารละลายผสมเพิ่มจาก 5 vol.% เป็น 10 vol.% เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลิกของ PAA ในเยื่อเลือกผ่านเมื่ออยู่ในสถานะที่มีน้ำมากจะเป็นคาร์บอกซิเลตไอออน ( $-\text{COO}^-$ ) (dissociate form) ซึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยาแบบ ion-dipole กับ โมเลกุลของน้ำได้

Angle = 72.19 degrees  
Base Width = 3.5034mm



(a)

Angle = 68.00 degrees  
Base Width = 3.6642mm



(b)

รูปที่ 19. ผล contact angle ของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA 14 wt.% ในสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอลที่มีปริมาณน้ำ (a) 5 และ (b) 10 vol.%

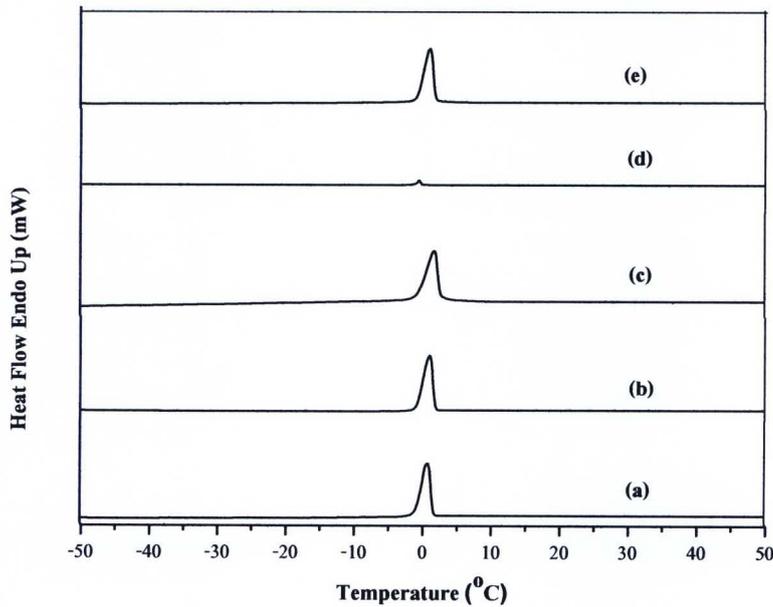
### 3) สถานะของน้ำ (States of water) ในเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA โดยเทคนิค DSC

สถานะทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic) ของน้ำที่ถูกดูดซับในเยื่อเลือกผ่านประกอบด้วย (1) ปริมาณน้ำในส่วนของ free water ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำที่ไม่เกิดอันตรกิริยาใดๆ กับโมเลกุลของพอลิเมอร์ในเยื่อเลือกผ่าน จึงเกิดการรวมตัวกัน (clustering) และมีการเปลี่ยนแปลงเฟสที่อุณหภูมิ  $0^{\circ}\text{C}$  เหมือนกับ bulk water (2) ปริมาณน้ำในส่วนของ bound water เป็นโมเลกุลของน้ำที่เกิดอันตรกิริยากับพอลิเมอร์ ประกอบด้วย non-freezing bound water ซึ่งจะไม่เป็นผลึกแม้ว่าอุณหภูมิลดต่ำลงถึง  $-50^{\circ}\text{C}$  และ freezing bound water จะเป็นผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $0^{\circ}\text{C}$  [23] รูปที่ 20 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของเยื่อเลือกผ่าน PVA/PAA และ NR-g-PVA/PAA ที่สัดส่วน PAA ต่างๆ จะเห็นว่าเทอร์โมแกรมมีพีคการดูดความร้อน (endothermic) เฉพาะที่อุณหภูมิ  $0^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเป็นอุณหภูมิจุดหลอมเหลวของน้ำแข็งเป็นการเปลี่ยนแปลงสถานะของน้ำบริสุทธิ์ (bulk water)

ปริมาณของ free water หาได้จากพื้นที่ใต้กราฟของ endothermic peak หาด้วยค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (melting enthalpy) ของน้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ  $0^{\circ}\text{C}$  ค่า bound water หาได้จากปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับทั้งหมดลบด้วย free water จาก DSC พบว่าน้ำที่อยู่ในเยื่อเลือกผ่านประกอบด้วย free water และ non-freezing bound water เนื่องจากพีคที่เกิดขึ้นมีเพียงพีคเดียว ดังนั้น bound water ที่หาได้จะเป็น non-freezing bound water

ตารางที่ 4 แสดงค่าเปอร์เซ็นต์ของ free water และ non-freezing bound water ในเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA ที่สัดส่วน NR-g-PVA/PAA ต่างๆ พบว่าค่า free water และ non-freezing bound water มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณ PAA ที่เพิ่มขึ้นในเยื่อเลือกผ่าน เนื่องจากเมื่อปริมาณ PAA เพิ่มขึ้นเยื่อเลือกผ่านเกิดการบวมตัวมากขึ้น โมเลกุลของน้ำสามารถแพร่ผ่านเข้าไปในเยื่อเลือกผ่านเพิ่มขึ้น เกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของน้ำกับหมู่ฟังก์ชันของ PAA ได้มากขึ้นทำให้ปริมาณ non-freezing bound water สูงขึ้น และยัง

พบว่าผลต่างระหว่างปริมาณ free water และ non-freezing bound water ลดลงเมื่อปริมาณ PAA เพิ่มขึ้น นั่นคือ โมเลกุลน้ำเกิดอันตรกิริยากับพอลิเมอร์ได้มากขึ้น แต่ในเยื่อเลือกผ่าน PVA/PAA 50 wt.% ที่ไม่มี NR พบว่าเยื่อเลือกผ่านมีการบวมตัวมาก เนื่องจากไม่มี NR ที่เป็นตัวลดการดูดซับน้ำ ปริมาณน้ำทั้งหมดที่ถูกดูดซับในเยื่อเลือกผ่านจึงมีค่ามากขึ้นไปด้วย



รูปที่ 20. DSC เทอร์โมแกรมแสดงสถานะของน้ำ (State of water) ในเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA ที่ปริมาณ PAA (a) 14 (b) 25 (c) 7 (d) 0 wt.% และ (e) PVA/PAA 50 wt.% (No NR)

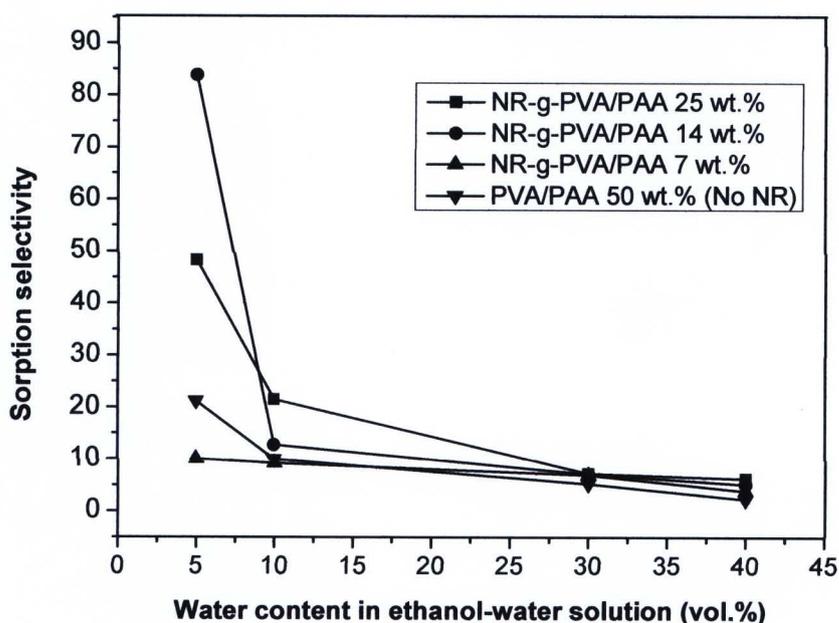
ตารางที่ 4 ผลของ free water และ เป็น non-freezing bound water ของ NR-g-PVA

Membrane	Free water (%)	Non-freezing bound water (%)	Adsorbed water (%)
NR-g-PVA/PAA 25 wt.%	42.94	56.82	99.75
NR-g-PVA/PAA 14 wt.%	31.80	53.76	85.56
NR-g-PVA/PAA 7 wt.%	28.37	52.84	81.21
NR-g-PVA/PAA 0 wt.%	0.66	5.56	6.22
PVA/PAA 50 wt.% (No NR)*	41.43	58.29	99.72

\*เป็นเยื่อเลือกผ่านที่ไม่มียางธรรมชาติ

#### 4) ประสิทธิภาพการดูดซับน้ำของเยื่อเลือกผ่าน (Sorptions selectivity)

รูปที่ 21 แสดงผลของปริมาณ PAA ต่อประสิทธิภาพการดูดซับน้ำของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA พบว่าที่ปริมาณน้ำ 5 vol.% ในสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอล ค่าประสิทธิภาพการดูดซับน้ำ (Sorptions selectivity) มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PAA ที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากความชอบน้ำ (hydrophilic) ของ PAA ซึ่งมีหมู่คาร์บอกซิลิกที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำได้มากขึ้น [22] ส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับน้ำเพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามเมื่อปริมาณน้ำในสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอลมีค่าเพิ่มขึ้น ค่าประสิทธิภาพการดูดซับน้ำมีค่าลดลง เนื่องจากสารละลายป้อนที่มีปริมาณน้ำสูง เยื่อเลือกผ่านจะเกิดการบวมตัวได้มากขึ้น และยังมีปริมาณ PAA มากการบวมตัวจะยิ่งเพิ่มขึ้นอีก ซึ่งการบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านทำให้องค์ว่างสำหรับการแพร่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้โมเลกุลของเอทานอลสามารถซึมผ่านเยื่อเลือกผ่านได้ง่ายขึ้น



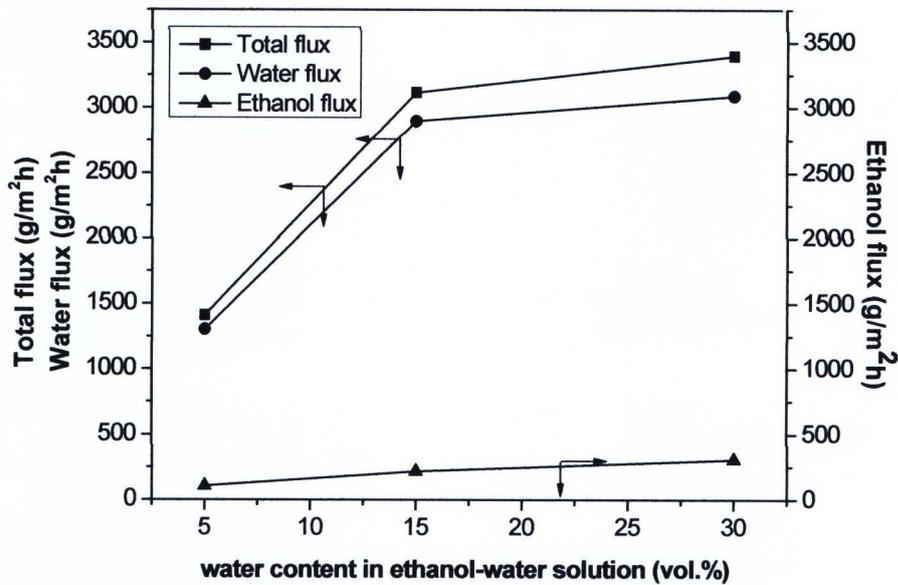
รูปที่ 21. ผลของปริมาณ PAA ในเยื่อเลือกผ่านต่อประสิทธิภาพการดูดซับน้ำที่ความเข้มข้นของน้ำในสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอลต่างๆ

#### 5) ประสิทธิภาพการแยกน้ำของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA โดยกระบวนการเพอร์แวกเซอร์ชัน

##### 5.1) ผลของปริมาณน้ำในสารละลายป้อน

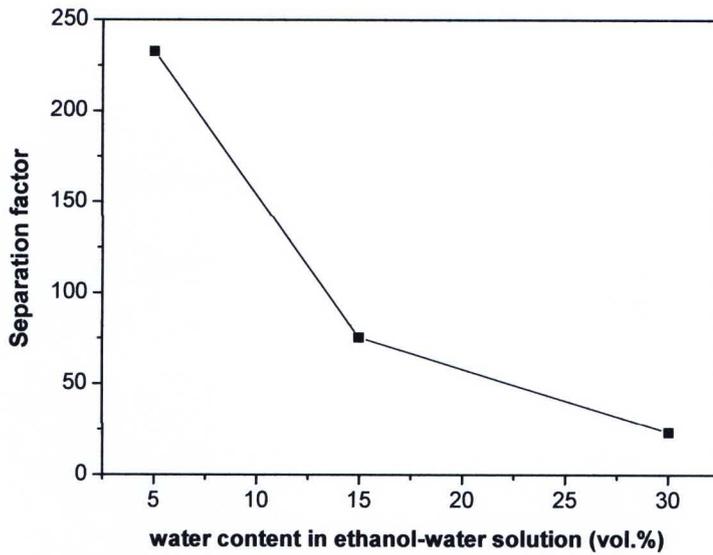
รูปที่ 22 แสดงเพอมีเอทฟลักซ์ของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA (25 wt.% PAA) ที่ความเข้มข้นของน้ำต่างๆ ในสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอล ณ อุณหภูมิ 30 °C พบว่าค่าเพอมีเอทฟลักซ์รวมและเพอมีเอทฟลักซ์ของน้ำจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณน้ำที่เพิ่มขึ้น โดยค่าเพอมีเอทฟลักซ์ของน้ำมีค่าสูงกว่าเพอมีเอทฟลักซ์ของเอทานอลมาก เนื่องจากที่ปริมาณน้ำน้อยเยื่อเลือกผ่านจะบวมตัวได้น้อยส่งผลให้เฉพาะโมเลกุล

ของน้ำผ่านเข้าไปในเยื่อเลือกผ่าน แต่เมื่อน้ำในสารละลายป้อนเพิ่มมากขึ้น การเพิ่มของเพอมีเอทฟลักซ์ของเอธานอลจะเพิ่มขึ้นอันเป็นผลมาจากการบวมตัวของเยื่อเลือกผ่านที่เพิ่มขึ้น มีผลให้สายโซ่ของพอลิเมอร์ภายในเยื่อเลือกผ่านมีการเคลื่อนไหวได้ดีขึ้น (High mobility) ทำให้ประสิทธิภาพการแพร่ทั้งของน้ำและเอธานอล (diffusion selectivity) ในเยื่อเลือกผ่านสูงขึ้น ทำให้ทั้งน้ำและเอธานอลสามารถผ่านเข้าไปในเยื่อเลือกผ่านได้มากยิ่งขึ้น [24, 25]



รูปที่ 22. เพอมีเอทฟลักซ์ของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA (25 wt.% PAA) ต่อความเข้มข้นของน้ำในสารละลายผสมของน้ำกับเอธานอล 5 15 และ 30 vol.% เมื่อทำการเพอร์เวพรชันที่อุณหภูมิ 30 °C

รูปที่ 23 แสดงค่าประสิทธิภาพการแยกน้ำ (Separation factor,  $\alpha$ ) ของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA (25 wt.% PAA) ที่ความเข้มข้นของน้ำต่างๆ ในสารละลายผสมของน้ำกับเอธานอล ณ อุณหภูมิ 30 °C พบว่าเยื่อเลือกผ่านมีประสิทธิภาพการแยกน้ำได้ดีที่ปริมาณความเข้มข้นของน้ำต่ำ (5 vol.%) เนื่องจากที่ปริมาณน้ำน้อยเยื่อเลือกผ่านจะเกิดการบวมตัวได้น้อยมาก ทำให้ช่องว่าง (free volume) ไม่มีการขยายขนาด จึงมีเพียงโมเลกุลของน้ำที่สามารถแพร่ผ่านเข้าไปยังเยื่อเลือกผ่านได้ เนื่องจากโมเลกุลของน้ำมีขนาดเล็กกว่าโมเลกุลของเอธานอล แต่เมื่อปริมาณความเข้มข้นของน้ำสูงขึ้นประสิทธิภาพการแยกจะลดลง เนื่องจากเยื่อเลือกผ่านจะเกิดการบวมตัวมากทำให้มีช่องว่างสำหรับการแพร่ใหญ่ขึ้น [6] โมเลกุลของเอธานอลจึงสามารถซึมผ่านเยื่อเลือกผ่านได้มากมีผลให้ประสิทธิภาพการแยกลดลง



**รูปที่ 23.** ประสิทธิภาพการแยกน้ำของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA (25wt.%PAA) ที่ความเข้มข้นของน้ำในสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอล 5 15 และ 30 vol.% เมื่อทำการเพอร์เวพอเรชันที่อุณหภูมิ 30 °C

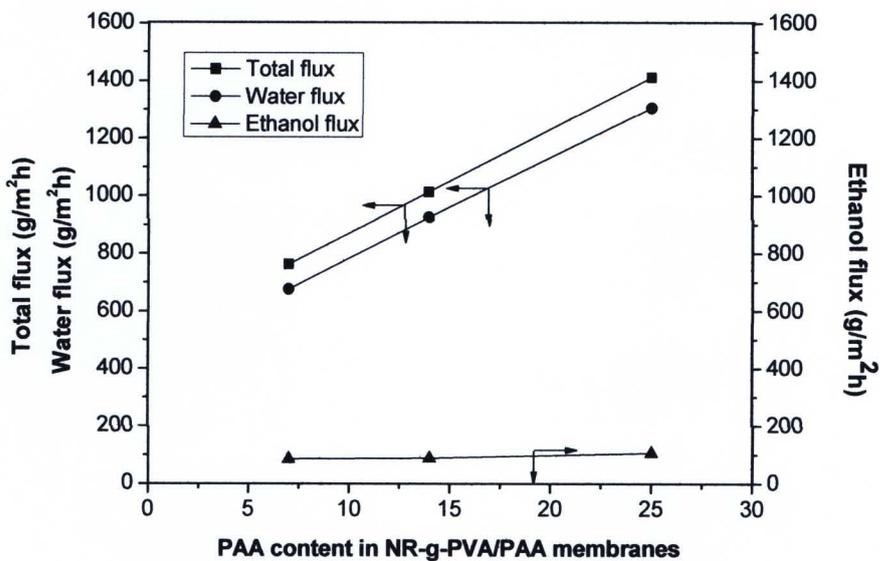
**ตารางที่ 5** ผลเพอร์เวพอเรชันของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA ที่ปริมาณ PAA 25 wt.% ณ อุณหภูมิ 30 °C ที่ความเข้มข้นของน้ำในสารละลายป้อนต่างๆ

Water content (vol.%)	Feed concentration (vol.%)		Permeate concentration (vol.%)		Expected Ethanol concentration (vol.%)
	Water	Ethanol	Water	Ethanol	
5	5	95	92.45	7.55	99.62
15	15	85	93.00	7.00	98.95
30	30	70	90.96	9.04	97.29

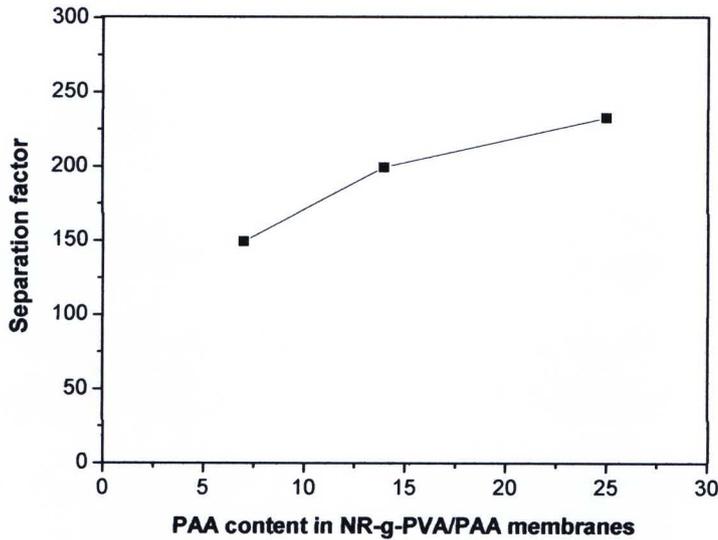
### 5.2) ผลของปริมาณ PAA ในเยื่อเลือกผ่าน

รูปที่ 24 แสดงเพอเมอเทฟลักซ์ของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA ที่มีปริมาณ PAA เป็น 7 14 และ 25 wt.% ที่ความเข้มข้นของน้ำในสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอล 5 vol.% เมื่อทำการเพอร์เวพอเรชันที่อุณหภูมิ 30 °C พบว่าค่าเพอเมอเทฟลักซ์รวมและเพอเมอเทฟลักซ์ของน้ำจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PAA ที่เพิ่มขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นของเพอเมอเทฟลักซ์จะเพิ่มในสัดส่วนที่สูงกว่าเพอเมอเทฟลักซ์ของเอทานอลมาก และ

เพอมี-เอทฟลักซ์ของเอธานอลจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อปริมาณ PAA สูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณ PAA เป็นการเพิ่มความไฮโดรฟิลิก (Hydrophilic) ให้กับเยื่อเลือกผ่าน ทำให้หมู่คาร์บอกซิลิก (-COOH) ของ PAA เกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำได้ดียิ่งขึ้น [10] ส่วนรูปที่ 25 แสดงประสิทธิภาพการแยกน้ำ พบว่าเยื่อเลือกผ่านมีประสิทธิภาพการแยกน้ำได้ดีที่ปริมาณ PAA 25 wt.% เนื่องจากที่ปริมาณ PAA มากจะมีหมู่คาร์บอกซิลิก (-COOH) ของ PAA เพิ่มขึ้นและสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำได้ดีกว่าโมเลกุลของเอธานอล เนื่องจาก โมเลกุลของน้ำมีจำนวนไฮโดรเจนอะตอมถึง 2 อะตอม แต่โมเลกุลของเอธานอลมีจำนวนไฮโดรเจนอะตอมเพียง 1 อะตอมเท่านั้น ส่งผลให้โมเลกุลของน้ำเกิดอันตรกิริยากับเยื่อเลือกผ่านมากกว่าโมเลกุลของเอธานอล โมเลกุลของน้ำจึงสามารถแพร่เข้าไปในเยื่อเลือกผ่านได้มากกว่าโมเลกุลของเอธานอล [6] ทำให้ประสิทธิภาพการแยกน้ำสูงขึ้น



รูปที่ 24. เพอมีเอทฟลักซ์ของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA ที่มีปริมาณ PAA เป็น 7 14 และ 25 wt.% ในความเข้มข้นของน้ำในสารละลายผสมของน้ำกับเอธานอล 5 vol.% เมื่อทำการเพอร์แควพอร์ชันที่อุณหภูมิ 30 °C



รูปที่ 25. ประสิทธิภาพการแยกน้ำของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA ที่มีปริมาณ PAA เป็น 7 14 และ 25 wt.% ในความเข้มข้นของน้ำในสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอล 5 vol.% เมื่อทำการเพอร์เวพอเรชันที่อุณหภูมิ 30 °C

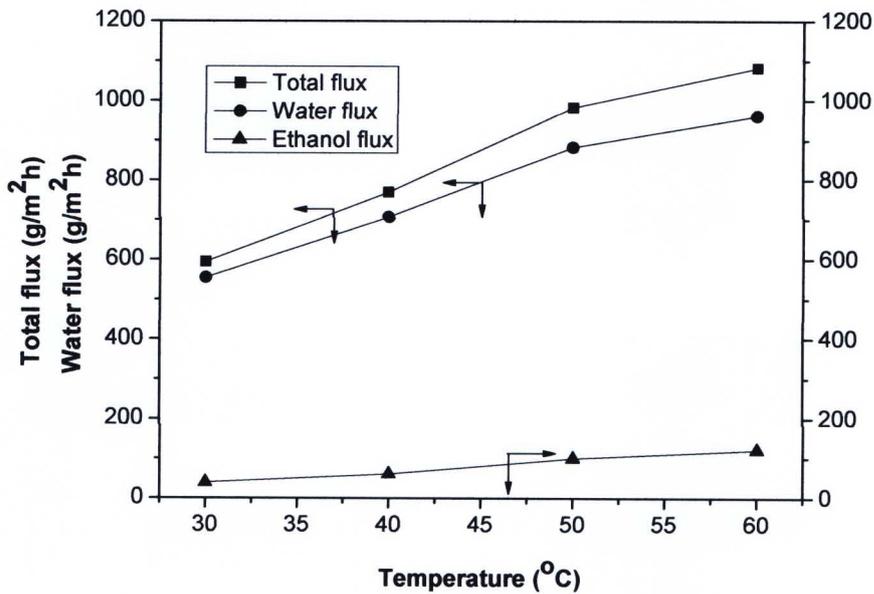
ตารางที่ 6 ผลเพอร์เวพอเรชันของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA ความเข้มข้นของน้ำ 5 vol.% ณ อุณหภูมิ 30 °C ที่ปริมาณ PAA ต่างๆ

PAA content (vol.%)	Feed concentration (vol.%)		Permeate concentration (vol.%)		Expected Ethanol concentration (vol.%)
	Water	Ethanol	Water	Ethanol	
7	5	95	88.71	11.29	99.44
14	5	95	91.30	8.70	99.57
25	5	95	92.45	7.55	99.62

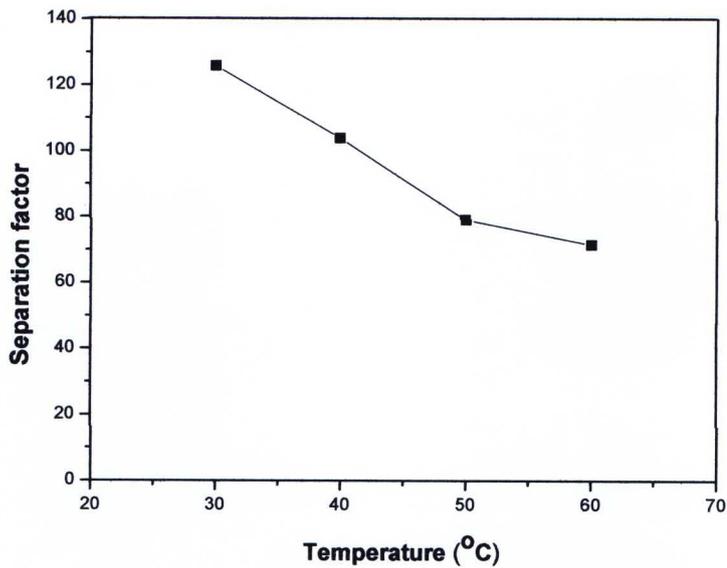
### 5.3) ผลของอุณหภูมิของสารละลายป้อน

รูปที่ 26 ผลเพอเมอเทฟลักซ์ของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA ที่มีปริมาณ PAA 25 wt.% ที่ความเข้มข้นของน้ำในสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอล 10 vol.% เมื่อทำการเพอร์เวพอเรชันที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60 °C พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าเพอเมอเทฟลักซ์มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสายโซ่

พอลิเมอร์ของเยื่อเลือกผ่านจะเกิดการเคลื่อนไหว (Mobility) หมุนได้อย่างอิสระมากขึ้น ทำให้ free volume ของเยื่อเลือกผ่านขยายใหญ่ขึ้น [25] และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของน้ำกับเอธานอลลดลง ดังนั้นโมเลกุลของน้ำและเอธานอลจึงแพร่ผ่าน free volume ได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้ค่าเพอมีเทฟลักซ์มากขึ้น ส่วนรูปที่ 27 แสดงประสิทธิภาพการแยกน้ำ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้สายโซ่พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น พลังงานกระตุ้นในการแพร่ลดลง อันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์กับสารละลายผสมอ่อนลง (weaker) ทำให้โมเลกุลของเอธานอลเกิดการแพร่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าประสิทธิภาพการแยกลดลง [26]



รูปที่ 26. เพอมีเทฟลักซ์ของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA ที่มีปริมาณ PAA 25 wt.% ในความเข้มข้นของน้ำในสารละลายผสมของน้ำกับเอธานอล 10 vol.% เมื่อทำการเพอร์แวพอเรชันที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60 °C



รูปที่ 27. ประสิทธิภาพการแยกน้ำของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA ที่มีปริมาณ PAA 25 wt.% ในความเข้มข้นของน้ำในสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอล 10 vol.% เมื่อทำการเพอร์แวกพอร์เรชันที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60 °C

ตารางที่ 7 ผลเพอร์แวกพอร์เรชันของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA ที่มีปริมาณ PAA 25 wt.% ปริมาณน้ำ 5 vol.% ณ อุณหภูมิต่างๆ

Temperature (vol.%)	Feed concentration (vol.%)		Permeate concentration (vol.%)		Expected Ethanol concentration (vol.%)
	Water	Ethanol	Water	Ethanol	
30	10	90	93.32	6.68	99.33
40	10	90	92.02	7.98	99.20
50	10	90	89.79	10.21	98.98
60	10	90	88.84	11.16	98.88