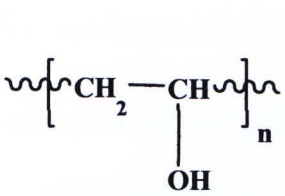
2) การเตรียมเยื่อเลือกผ่านผสมของพอลิอะคริลิกแอซิดกับยางธรรมชาติที่มีการกราฟต์ด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (NR-g-PVA/PAA)

นำ NR-g-PVA ผสมกับ PAA โดย PVA สามารถเกิดพันธะกับ PAA ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification) ของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) บน PVA กับ หมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก (-COOH) บน PAA ทำให้เกิดการเชื่อมกันผ่านพันธะเคมี (Chemical linkage) ระหว่างเฟสของยางที่ไม่ชอบน้ำกับเฟสที่ชอบน้ำของ PAA ขึ้นรูปแผ่นฟิล์มเพื่อทำเป็นเยื่อเลือกผ่านโดยใช้ spin coater ให้ได้ความหนาตามต้องการ ก่อนนำแผ่นฟิล์มไปอบในตู้อบเพื่อไล่น้ำ และทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน ทำการทดสอบเอกลักษณ์ของเยื่อเลือกผ่านโดยเทคนิค Infrared Spectroscopy (IR) และ Differential Scanning Calorimetry (DSC) ศึกษาผลของปริมาณ PVA และ PAA ที่มีต่อสมบัติการบวมและการดูดซับของเยื่อเลือกผ่าน

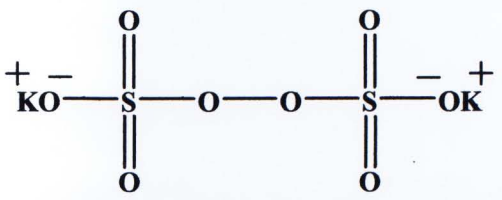
2.4 วิธีการทดลอง

1) การกราฟต์พอลิไวนิลแอลกอฮอล์บนอนุภาคยางธรรมชาติ (NR-g-PVA)

ละลาย PVA (Sigma-Aldrich) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 130,000 g/mol และ 99 % ไฮโดรไลด์ในน้ำปราศจากอิออน (Deionized water, DI) ที่อุณหภูมิ 90 °C จน PVA ละลายอย่างสมบูรณ์ ละลายตัวริเริ่ม-ปฏิกิริยาโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (Potassium persulfate, KPS จากบริษัท BHD) ในน้ำ DI จากนั้นนำสารละลาย KPS ส่วนหนึ่งเติมลงในสารละลาย PVA ที่อุณหภูมิ 70 °C และกวนต่อไป 30 นาที ส่วนสารละลาย KPS อีกส่วนหนึ่งเติมลงใน NR ลาเท็กซ์ที่อุณหภูมิ 70 °C และกวนต่อไป 30 นาทีเช่นเดียวกัน ซึ่งทั้งสองส่วนนี้จะทำภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพื่อให้เกิดการแตกตัวของ KPS เป็นอนุมูลอิสระ (Persulfate radicals) ทั้งในส่วนของ PVA และอนุภาค NR หลังจากนั้นนำ NR ลาเท็กซ์เติมลงในสารละลาย PVA และให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปด้วยการกวนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างเคมีของ PVA และ KPS ส่วนตารางที่ 1 แสดงปริมาณสารเคมีและสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์



Polyvinyl alcohol (PVA)



Potassium persulfate (KPS)

รูปที่ 1. โครงสร้างทางเคมีของ PVA และ KPS

2.2) การวิเคราะห์และศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค NMR

ละลายสารตัวอย่างแห้งของ NR-g-PVA ด้วย $CDCl_3$ จากนั้นนำไปศึกษาโครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิค NMR ทั้ง H^1-NMR และ C^{13}-NMR โดยใช้ NMR Varian รุ่น Mercury plus (Oxford AS 400)

2.3) ขนาดอนุภาคของ NR-g-PVA ลาเท็กซ์ ด้วย Dynamic Light Scattering (DLS)

หยด NR-g-PVA ลาเท็กซ์ลงไปในน้ำ DI นำไปวิเคราะห์หาการกระจายตัวและขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง DLS Brookhaven Instrument รุ่น BI-200SM ณ อุณหภูมิ 25 °C

3) การสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านยางธรรมชาติกราฟต์กับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ผสมด้วยพอลิอะคริลิกแอซิด (NR-g-PVA/PAA)

ละลาย PAA (Aldrich) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 1,250,000 g/mol ในน้ำปราศจากอิออน (Deionized water, DI) ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำ NR-g-PVA ลาเท็กซ์เติมลงในสารละลาย PAA และกวนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำของผสมที่เตรียมได้เทใส่ถาดที่มีแผ่น PE รองไว้เพื่อป้องกันเยื่อเลือกผ่านติดถาดแก้ว แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 40 °C ในตู้อบ เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ตารางที่ 2 แสดงปริมาณสารเคมีและสภาวะที่ใช้ในการเตรียมเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA

ตารางที่ 2 ปริมาณสารเคมีในการเตรียมเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA

เยื่อเลือกผ่าน	NR-g-PVA (wt.%)	PAA (wt.%)	DI (g)	เวลา (hr)	อุณหภูมิ (°C)
NR-g-PVA/PAA 7 wt.%	93.0	7.0	100	3	70
NR-g-PVA/PAA 14 wt.%	86.0	14.0	100	3	70
NR-g-PVA/PAA 25 wt.%	75.0	15.0	100	3	70
NR-g-PVA/PAA 0 wt.%	100.0	0.0	100	3	70
PVA/PAA 50 wt.% (No NR)*	PVA = 50.0	50.0	100	3	70

*เป็นเยื่อเลือกผ่านที่ไม่มียางธรรมชาติ

3.1) ปริมาณการบวมตัว (swelling degree) ของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA

นำเยื่อเลือกผ่านที่อบแห้งแล้วมาชั่งน้ำหนัก (W_d) จากนั้นนำตัวอย่างไปแช่ในน้ำ เอธานอล หรือสารละลายผสมของน้ำกับเอธานอลที่ความเข้มข้นต่างๆ หลังจากนั้นนำเยื่อเลือกผ่านที่บวมตัวจนคงที่มาซับของเหลวที่ผิวหน้าออกด้วยกระดาษกรอง ทำการชั่งน้ำหนักเยื่อเลือกผ่าน (W_S) [3-5] ดีกรีการบวมตัวที่สมดุล (equilibrium swelling degree) หาได้จากสมการที่ 2

ดีกรีการบวมตัวที่สมดุล (equilibrium swelling degree) $= \dfrac{(W_S - W_d)}{W_d}$ (2)

3.2) ความเป็น hydrophilicity ของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA โดย Contact Angle

นำเยื่อเลือกผ่านที่มีปริมาณ PAA เป็น 7 14 และ 25 wt.% แช่ในสารละลายผสมของน้ำกับเอธานอลที่มีปริมาณน้ำ 5 และ 10 vol.% จนเยื่อเลือกผ่านบวมตัวคงที่ ซับของเหลวที่ผิวหน้าออกด้วยกระดาษกรอง ตัดเยื่อเลือกผ่านที่บวมตัวคงที่วางลงบนแท่นวางและยึดติดกับเครื่องวัด จากนั้นทำการวัดค่า contact angle ด้วยเครื่อง Contact Angle FTA 1000 Drop Shape Instrument รุ่น B Frame System โดยวิธี sessile drop ของน้ำกลั่นบนผิวเยื่อเลือกผ่าน

3.3) States of water โดยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC)

นำเยื่อเลือกผ่านแช่ในน้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซับน้ำที่ผิวออกด้วยกระดาษกรอง ตัดตัวอย่างที่บวมตัวแล้ว 5-10 มิลลิกรัมใส่อะลูมิเนียมแพนและปิดให้เรียบร้อย จากนั้นทำการวัดด้วยเครื่อง PerkinElmer DSC Pyris 1 โดยทดลองในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ -50 ถึง 50 °C ที่อัตราการเพิ่มความร้อนเท่ากับ 5 °C/นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

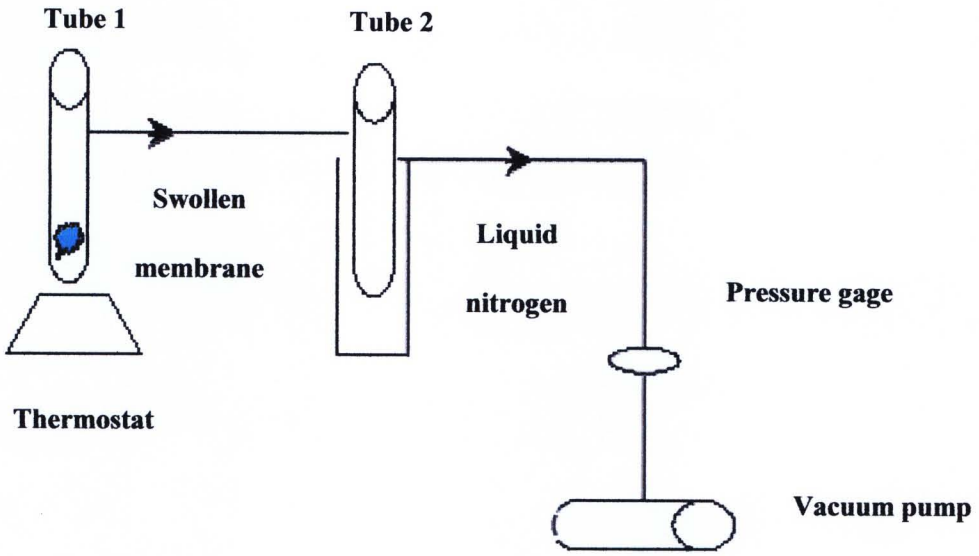
3.4) การดูดซับ (Sorption selectivity) ของเยื่อเลือกผ่าน

นำเยื่อเลือกผ่านมาแช่ในสารละลายผสมของน้ำกับเอธานอลที่ที่ความเข้มข้นต่างๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซับของเหลวบนผิวเยื่อเลือกผ่านออกด้วยกระดาษกรอง แล้วนำเยื่อเลือกผ่านที่ได้ไปทดสอบในชุดทดลองดังแสดงในรูปที่ 2 ให้ความร้อนกับเยื่อเลือกผ่านที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้สารละลายผสมที่อยู่ในเยื่อเลือกผ่านระเหยออก ไอของสารละลายผสมจะถูกกักไว้ด้วยไนโตรเจนเหลว จากนั้นนำสารผสมที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ด้วย Refractive Index Detector Waters รุ่น 2414 ค่าประสิทธิภาพการดูดซับ (Sorption selectivity) [6, 7] หาได้จากสมการที่ 3

ค่าประสิทธิภาพการดูดซับ α_S (Sorption selectivity) $= \dfrac{Y_{water}/Y_{ethanol}}{X_{waterl}/X_{ethanol}}$ (3)

เมื่อ $X_{ethanol}, X_{water}$ เป็นเศษส่วนโดยปริมาตรของเอธานอลและน้ำในของผสม

และ $Y_{ethanol}, Y_{water}$ เป็นเศษส่วนโดยปริมาตรของเอธานอลและน้ำในเยื่อเลือกผ่าน



รูปที่ 2 เครื่องมือทดสอบการดูดซับ

4) การทดสอบประสิทธิภาพการแยกน้ำของเยื่อเลือกผ่าน NR-g-PVA/PAA โดยวิธีเพอร์แวพอเรชัน

ออกแบบและจัดสร้างชุดอุปกรณ์เพอร์แวพอเรชันอย่างง่าย (ดังในรูปที่ 3) โดยมีเพอร์แวพอเรชันโมดูล (Pervaporation Module) ซึ่งเป็นส่วนที่บรรจุเยื่อเลือกผ่าน ก่อนเริ่มกระบวนการเพอร์แวพอเรชันจะทำการป้อนสารที่จะทำการแยกผ่านเยื่อเลือกผ่านเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้เยื่อเลือกผ่านอิ่มตัวด้วยสารละลายผสมก่อนโดยใช้ปั๊มไหลวน (circulating pump) Peristaltic EYELA รุ่น SMP-23-1 หลังจากนั้นทำการเปิดปั๊มสุญญากาศ (vacuum pump) ชนิด oil rotary vacuum pump ยี่ห้อ EDWARDS เพื่อทำการแยก โดยทำการเพอร์แวพอเรชันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไอของสารเพอมิเอทที่ได้จะถูกควบแน่นในชุดกักไอ (cool trap) โดยใช้ไนโตรเจนเหลวเป็นตัวหล่อเย็น หลังจากนั้นทำการชั่งน้ำหนักสารเพอมิเอทที่ควบแน่นได้ ทำการหาความเข้มข้นของเอธานอลโดยวัดค่าดัชนีการหักเหของแสงโดย Reflective index detector Waters รุ่น 2414 เทียบกับสมการที่ได้จากกราฟมาตรฐาน ซึ่งได้จากกราฟของค่าดัชนีการหักเหของแสงของสารละลายผสมของน้ำกับเอธานอลที่ความเข้มข้นต่างๆ คำนวณค่าเพอมิเอทฟลักซ์ (permeate flux, J) ซึ่งหาได้จากการชั่งน้ำหนักของสารเพอมิเอทที่เก็บได้ (W) มีหน่วยเป็นกรัม [4, 5] ดังในสมการที่ 4

$$J = \frac{W}{Ah} \tag{4}$$

เมื่อ A คือพื้นที่ของเยื่อเลือกผ่านที่ใช้ มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

h คือเวลาที่ใช้ในกระบวนการเพอร์แวพอเรชัน มีหน่วยเป็นชั่วโมง (h)

ค่าเพอมิเอทฟลักซ์ของเอทานอลและน้ำ หาได้จากสมการที่ 5 และ 6

$$J_{Water} = X_{Water}J \tag{5}$$

$$J_{EtOH} = X_{EtOH}J \tag{6}$$

เมื่อ J_{EtOH} คือ เพอมิเอทฟลักซ์ของเอธานอล

J_{Water} คือ เพอมิเอทฟลักซ์ของน้ำ

X_{EtOH} คือ weight fraction ของเอธานอล

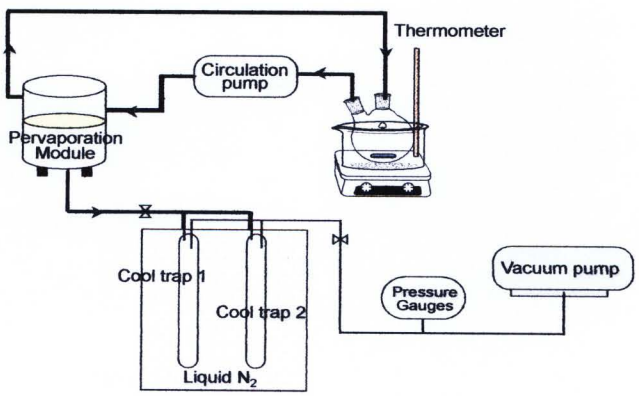
และ X_{Water} คือ weight fraction ของน้ำ

ค่าประสิทธิภาพการแยก (Separation factor: α_P) [8] หาได้จากสมการที่ 7

$$\alpha_P = \frac{Y_{water}/Y_{ethanol}}{X_{water}/X_{ethanol}} \tag{7}$$

เมื่อ $X_{water}, X_{ethanol}$ เป็นเศษส่วนโดยปริมาตรของน้ำและเอธานอลของสารป้อน

และ $Y_{water}, Y_{ethanol}$ เป็นเศษส่วนโดยปริมาตรของน้ำและเอธานอลของเพอมิเอท



รูปที่ 3. ชุดทดสอบโดยกระบวนการเพอร์แวพอเรชัน