รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

โพลิเมอร์นำไฟฟ้าเตรียมจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์

โดย

ดร.วารุณี กลิ่นไกล

31 ธันวาคม 2551

สัญญาเลขที่ MRG4880064

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ
โพลิเมอร์นำไฟฟ้าเตรียมจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์

โดย

ดร.วารุณี กลิ่นไกล	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
รศ.ดร.เซอิชิ คาวาฮาร่า	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีนากาโอกะ
รศ.ดร.จิตต์ลัดดา ศักดาภิพานิชย์	มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความคิดเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้จัดทำขอขอบพระคุณสำนักงานคณะกรรมอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่สนับสนุนเงินทุนวิจัยตลอดทั้งโครงการ นอกจากนี้ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เซอิชิ คาวาฮารา จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีนากาโอกะ และ รองศาสตราจารย์ ดร.จิตต์ลัดดา ศักดาภิพานิช ที่คอยให้คำปรึกษา อภิปรายผลการทดลอง รวมทั้งคำแนะนำในการเขียนผลงานตีพิมพ์ระดับนานาชาติ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี และห้องปฏิบัติการของ รศ.ดร.จิตต์ลัดดา ศักดาภิพานิช สถาบันวิจัยและพัฒนาทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหิดล ศาลายา ที่สนับสนุนสถานที่ใช้เป็นห้องทดลองในการเตรียมชิ้นงานและทดสอบ

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG4880064
ชื่อโครงการ : โพลิเมอร์นำไฟฟ้าเตรียมจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์
ชื่อนักวิจัยและสถาบัน : วารุณี กลิ่นไกล มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
E-mail address: warunee.a@en.rmutt.ac.th
ระยะเวลาโครงการ : 1 มิถุนายน 2548 – 31 ธันวาคม 2551

โพลิเมอร์นำไฟฟ้าเตรียมจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์ปริมาณต่าง ๆ กัน ผสมกับเกลือลิเทียมไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟนิลอิมมีด ทำการทดสอบและวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าโดยใช้เครื่องอิมพีแดนซ์ โดยศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเกลือลิเทียม ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วและปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่เตรียมจากยางธรรมชาติดังกล่าว วัสดุยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์สามารถเตรียมจากการนำน้ำยางธรรมชาติมากำจัดโปรตีนออกโดยใช้เอนไซม์และสารสบู่ จากนั้นนำน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำดังกล่าวมาทำปฏิกริยากับกรดเปอร์ออกไซด์ที่เตรียมขึ้นใหม่ๆ ได้เป็นยางธรรมชาติที่มีหมู่อีพอกไซด์ จากนั้นนำยางที่ได้มาทำปฏิกิริยาดีโพลิเมอไรเซชั่น ผลการทดลองพบว่าวัสดุที่ได้เป็นยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์ตั้งแต่ 10- 57 โมลเปอร์เซ็นต์ มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วต่ำ เหมาะที่นำไปทำเป็นวัสดุนำไฟฟ้าได้ โดยการวัสดุยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์ผสมกับเกลือลิเทียมและทดสอบค่าการนำไฟฟ้า พบว่าค่าการนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของเกลือและค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่ 2.0×10^{-6} S/cm ที่อุณหภูมิ 323 K จะพบเมื่อใช้วัสดุยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์ 33 โมลเปอร์เซ็นต์ผสมกับเกลือเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เนื่องจากมีปริมาณของอิออนและการเคลื่อนไหวโมเลกุลสูงที่สุด คือมีอัตราส่วนของ $Li/O \approx 0.178$ ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่เตรียมจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์สามารถพัฒนาให้สูงขึ้นได้โดยการผสมกับโพลีเอทีลีนไกลคอล การผสมกันของวัสดุยางและโพลีเมอร์พบว่าสามารถผสมเข้ากันได้ในลักษณะของ UCST เฟส. พบว่าวัสดุผสมระหว่างยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์กับโพลีเอทีลีนไกลคอลนั้นมีความเป็นไปได้ในการเตรียมวัสดุนำไฟฟ้า ให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นประมาณ 7.0×10^{-5} S/cm ที่อุณหภูมิ 323 K สูงกว่าค่าการนำไฟฟ้าจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์

คำสำคัญ : ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์; เกลือลิเทียม; ค่าการนำไฟฟ้า; โพลิเมอร์นำไฟฟ้า; การเข้ากันได้

Abstract

Project Code : MRG4880064

Project Title : Polymer Electrolyte Prepared From Deproteinized Natural Rubber Having Epoxy Group

Investigator : Warunee Klinklai

E-mail Address : warunee.a@en.rmutt.ac.th

Project Period : 1 June 2005 – 31 December 2008

Polymer electrolyte prepared from deproteinized natural rubber having various amount of epoxy group (LEDPNR) mixed with Lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI) salt was investigated through impedance analysis with respect to salt concentration, glass transition temperature(T_g) and epoxy group content. The LEDPNR was prepared from depolymerization of epoxidized natural rubber (ENR) latex, which was prepared by deproteinization of natural rubber latex with proteolytic enzyme and surfactant followed by epoxidation with fresh peracetic acid. The resulting LEDPNR was found to have 10 - 57 mol% epoxy group, low M_n and low T_g. Ionic conductivity of LEDPNR/LiTFSI mixture was dependent on LiTFSI salt concentration and T_g. The optimum epoxy group content of LEDPNR was found to be 33 mol% at 20 wt% LiTFSI due to amount of effective carrier ion and the highest mobility of segment of LEDPNR at a suitable LiTFSI concentration. The highest ionic conductivity (σ) was about 2.0 x 10^{-6} S/cm at 323 K, corresponding to Li/O $\approx$ 0.178. The ionic conductivity of LEDPNR was further improved by incorporated with polyethylene glycol (PEG). Miscibility of LEDPNR/PEG blends was found to be UCST Phase Behavior. LEDPNR/PEG based electrolytes incorporating lithium TFSI salt are potential polymer electrolytes. It showed the σ about 7.0 x 10^{-5} S/cm at 323K, higher than LEDPNR.

Keywords: Epoxidized DPNR; LiTFSI; Ionic conductivity; Polymer electrolyte; Miscibility

บทนำ

ที่มาของปัญหา

โพลิเมอร์นำไฟฟ้า (Solid Polymer Electrolyte) มีความสำคัญในการเตรียมโพลิเมอร์แบตเตอรี่เนื่องจากมันสามารถถ่ายเทอิออน นั่นคือ ลิเทียม ไปมาได้ สามารถขึ้นรูปได้ง่ายและบาง และสามารถยึดติดกับขั้วแคโทดและอาโนดได้ ดังนั้นงานวิจัยทางด้านการพัฒนาโพลิเมอร์นำไฟฟ้าจากวัสดุโพลิเมอร์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและมีจำนวนมาก โดยส่วนใหญ่จะศึกษาวัสดุโพลิเมอร์ประเภท โพลิเอทิลีนออกไซด์ โพลิโพรพิลีนออกไซด์ เนื่องจากมีความเป็นขั้วสูงและเกลือโลหะสามารถละลายได้มาก มีการแตกตัวของเกลือได้ดี แต่โพลิเอทิลีนออกไซด์มีข้อเสียคือ มีความเป็นผลึกสูง จะสามารถใช้งานได้ดีถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 70 องศาเซลเซียส จากนั้นได้มีการพัฒนาโดยการเตรียมเป็นสารโอลิโกเมอร์ที่มีค่า T_g และ T_m ต่ำ แต่สารโอลิโกเมอร์เหล่านั้นมีความแข็งแรงทางกลต่ำ ยากต่อการขึ้นรูป และการยึดติดไม่ดี ทำให้นักวิจัยหลายกลุ่มหันมาให้ความสนใจวัสดุประเภทอีลาสโตเมอร์ เพราะว่ามันมีความเป็นอีลาสติก ยืดหยุ่นได้ดี มีค่า Tg ต่ำ ทำให้มีการเคลื่อนไหวตัวที่อุณหภูมิห้องได้ดี เช่น การนำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ขายทั่วไป (ENR25 และ ENR50) มาเตรียมเป็นโพลิเมอร์นำไฟฟ้า มีการนำยางธรรมชาติมาผสมกับโพลิเอทิลีนออกไซด์ เป็นต้น แต่เนื่องจากค่าความนำไฟฟ้าจะว่องไวต่อความชื้นที่มีอยู่ในสารโพลิเมอร์ได้ง่าย นั่นคือ ผลการทดลองของการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ขายทั่วไปให้ค่าการนำไฟฟ้าเป็น 1.8×10^{-4} S/cm เมื่อผสม ENR50 กับเกลือซัลเฟต 60 wt% [7-8] ซึ่งผลที่ได้ตรงข้ามในระบบโพลิเมอร์นำไฟฟ้าปกติ ยกเว้นแต่ว่าในสารโพลิเมอร์มีน้ำผสมอยู่ และเป็นที่ทราบว่าในยางธรรมชาติมีสารที่ไม่ใช่ยางธรรมชาติ (non-rubber components) ผสมอยู่ด้วยประมาณ 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของยาง เช่น โปรตีน ไขมัน และอื่นๆ ซึ่งสารเหล่านี้โดยเฉพาะอย่างยิ่งโปรตีนในยางธรรมชาติสามารถดึงดูดกับน้ำได้ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องกำจัดโปรตีนจากยางธรรมชาติก่อนที่จะเตรียมโพลิเมอร์นำไฟฟ้าจากยางธรรมชาติ ปัจจุบันทางคณะผู้วิจัย [1-4] ได้ค้นพบวิธีการเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำโดยวิธีการบ่มด้วยเอนไซม์ (enzymatic deproteinization) หรือการบ่มด้วยยูเรีย (urea treatment) ค่าของโปรตีนในยางธรรมชาติลดลงจาก 0.35 wt% เป็น 0.02 wt% และ 0.005 wt% ตามลำดับ เหตุผลอีกประการที่เลือกศึกษาด้านยางธรรมชาติเป็นแหล่งวัตถุดิบในการเตรียมวัสดุอินทรีย์ (organic materials) เพราะเป็นแหล่งวัตถุดิบที่มีมากในประเทศไทย ไม่มีความเป็นพิษเพราะเกิดมาจากการสังเคราะห์ตามธรรมชาติต่างกับสารโพลิเมอร์อื่นๆ ที่เตรียมมาจากน้ำมันปิโตรเลียม และไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม อีกทั้งถ้าหากมีการรณรงค์ให้มีการใช้งานของยางธรรมชาติมากขึ้นจะทำมีการปลูกต้นยางมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งจะส่งผลให้มีการดึงเอาก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากบรรยากาศไปใช้มากขึ้น เป็นอีกแนวทางหนึ่งในการช่วยลดปัญหาโลกร้อนขึ้น

ในการวิจัยนี้จะเตรียมโพลิเมอร์นำไฟฟ้าจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อิพอกไซด์ โดยจะศึกษาถึงผลของหมู่อีพอกไซด์ น้ำหนักโมเลกุล ความเข้ากันได้กับโพลิเอทิลีนไกลคอล อัตราส่วนที่เหมาะสมของโพลิเมอร์ผสม ผลที่ได้จากการทดลองสามารถสร้างเป็นองค์ความรู้พื้นฐานใหม่ใน

การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ไม่มีเจล มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำขณะที่หมู่อีพอกไซด์สูงได้ในห้องปฏิบัติการ รวมถึงศึกษาความเข้ากันได้โดยอธิบายเชิงทฤษฎีของ Flory-Huggins Equation การลดลงของค่า T_g และ T_m ของโพลิเมอร์ผสม รวมถึง Thermodynamic ของสารละลายผสม และขยายผลการศึกษาถัดมาในส่วนของค่าความนำไฟฟ้าของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อิพอกไซด์เมื่อผสมกับโพลิเอทิลีนไกลคอล ซึ่งสามารถสร้างเป็นองค์ความรู้พื้นฐานใหม่ในการศึกษาค่าความนำไฟฟ้าของโพลิเมอร์นำไฟฟ้าที่เตรียมจากยางธรรมชาติโดยอธิบายถึงกลไกการนำไฟฟ้าเชิงทฤษฎีของ Arrhenius Equation ความสัมพันธ์ของค่าความนำไฟฟ้า (ionic conductivity)กับ Mobility และ T_g ดังนั้นในการวิจัยตลอดทั้งโครงการสามารถนำองค์ความรู้ที่ได้รับนำไปใช้ได้ในการพัฒนางานทางด้านสาขาโพลิเมอร์ โดยเฉพาะด้านยางธรรมชาติในประเทศไทยในงานวิจัยขั้นสูงต่อไปได้

วัตถุประสงค์

1.เพื่อเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์ที่มีหมู่อิพอกไซด์ต่างๆ กันได้ (LEDPNR) พร้อมทดสอบและศึกษาผลของการนำไฟฟ้า (ionic conductivity) เมื่อหมู่อิพอกไซด์เปลี่ยนไปเพื่อดูเปอร์เซ็นต์อิพอกไซด์ที่ดีที่สุดในการนำไฟฟ้าของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ

2.เพื่อสังเคราะห์และศึกษาความเข้ากันได้ (Miscibility) ของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์เมื่อผสมกับโพลิเอทิลีนไกลคอลในสัดส่วนต่างๆ กัน

วิธีการทดลอง

1.สารเคมี

1.1 น้ำยางธรรมชาติที่มีแอมโมเนียสูง (High-ammonium Natural Rubber Latex, HANR)

1.2 เอนไซม์ สำหรับการเตรียมยางโปรตีนต่ำ

1.3 Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) หรือ Emulwin W เป็น Surfactant

1.4 Acetic anhydride และ Hydrogen Peroxide

1.5 $NH_4S_2O_8$ และ Propanal

1.6 Toluene, Methanol และ Tetrahydrofuran

1.7 เกลือลิเทียม

1.8 Polyethylene glycol (PEG)

2. ลำดับขั้นตอนการวิจัย

2.1 การเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ : นำยางธรรมชาติที่เติมแอมโมเนียมาบ่มด้วย 0.04 wt% เอนไซม์ย่อยโปรตีนที่อุณหภูมิ 32 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำน้ำยางที่ได้มาทำการปั่น เพื่อแยกส่วนของยาง (cream fraction) และน้ำ (serum fraction) นำส่วนที่เป็นครีมมาละลายในสารละลาย 1 wt% SDS จากนั้นทำการปั่นอีก 2 ครั้ง จะได้น้ำยางโปรตีนต่ำที่เรียกว่า deproteinized natural rubber latex (DPNR latex)

2.2 การอิพอกซิเดชั่นของยาง DPNR : นำน้ำยาง DPNR latex มาทำปฏิกิริยากับเปอร์อะซิติกที่เตรียมขึ้นใหม่ๆ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-10 ชั่วโมง หลังจากนั้นปรับค่า pH เป็นกลาง และทำการจับตัวยางด้วยเมธานอล ล้างด้วยน้ำมาก ๆ เรียกน้ำยางที่เตรียมได้ว่า Epoxidized DPNR (EDPNR)

2.3 การดีโพลิเมอไรเซชั่นน้ำยาง EDPNR : นำน้ำยาง EDPNR มาเติมด้วย $NH_4S_2O_8$ 1 ส่วน และ Propanal 15 ส่วน นำมาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส 8 ชั่วโมง ทำการจับตัวยางด้วยเมธานอล และทำการ Purification ยางด้วยเมทานอลและโทลูอีน 3 ครั้ง ก่อนอบให้แห้งยางที่ได้เรียกว่า Liquid Epoxidized DPNR (LEDPNR)

2.4 การเตรียมโพลิเมอร์ผสม : นำยาง LEDPNR และ PEG มาละลายในตัวทำละลายโทลูอีน คนจนเป็นเนื้อเดียวกันในสัดส่วนที่เหมาะสม ทำการเตรียมฟิล์มโดย Solvent Casting ทิ้งให้ระเหยแห้งและอบฟิล์มในตู้อบ

2.5 การเตรียมฟิล์มโพลิเมอร์นำไฟฟ้า : นำโพลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จากข้อ 2.3 และ 2.4 มาเติมด้วยเกลืออัลคาไลน์ โดยละลายในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูเรน คนจนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ทำเป็นฟิล์มหนาเท่าเซลล์ที่ใช้วัดค่าการนำไฟฟ้า อบให้แห้งก่อนทำการวัดด้วย Impedance Analyzer

3. การวิเคราะห์ผล

3.1 วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้าง และคำนวณหา % Conversion of Epoxidation โดยใช้ FTIR Spectroscopy และ ^{1}H-NMR Spectroscopy ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยา

3.2 วิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของยาง LEDPNR และ โพลิเมอร์ผสม LEDPNR/PEO ด้วยเทคนิค SEC

3.3 วิเคราะห์ค่า T_g ด้วยเทคนิค DSC

3.4 ตรวจสอบความเข้ากันได้ของโพลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค DSC

3.5 วัดค่าความนำไฟฟ้าของโพลิเมอร์นำไฟฟ้าด้วย Impedance Analyzer

3.6 สรุปและอภิปรายผลการทดลองเชิงทฤษฎีประกอบ

ผลการทดลอง

1. การเตรียมและวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและความร้อนรวมทั้งหมู่อิพอกไซด์ ของยาง Liquid Epoxidixed Deproteinized Natural Rubber (LEDPNR) ที่มีหมู่อิพอกไซด์ต่างๆ กัน

หลังจากเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีอยู่อีพอกไซด์แล้ว นำมาทำการทดสอบสมบัติต่างๆ ก่อนอื่นตรวจสอบโครงสร้างของยางธรรมชาติและการหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ด้วยเครื่อง ^{1}H-NMR รูปที่ 1 แสดงสเปกตรัม ^{1}H NMR ของยาง DPNR, LEDPNR10, LEDPNR16, LEDPNR33, LEDPNR45 และ LEDPNR57

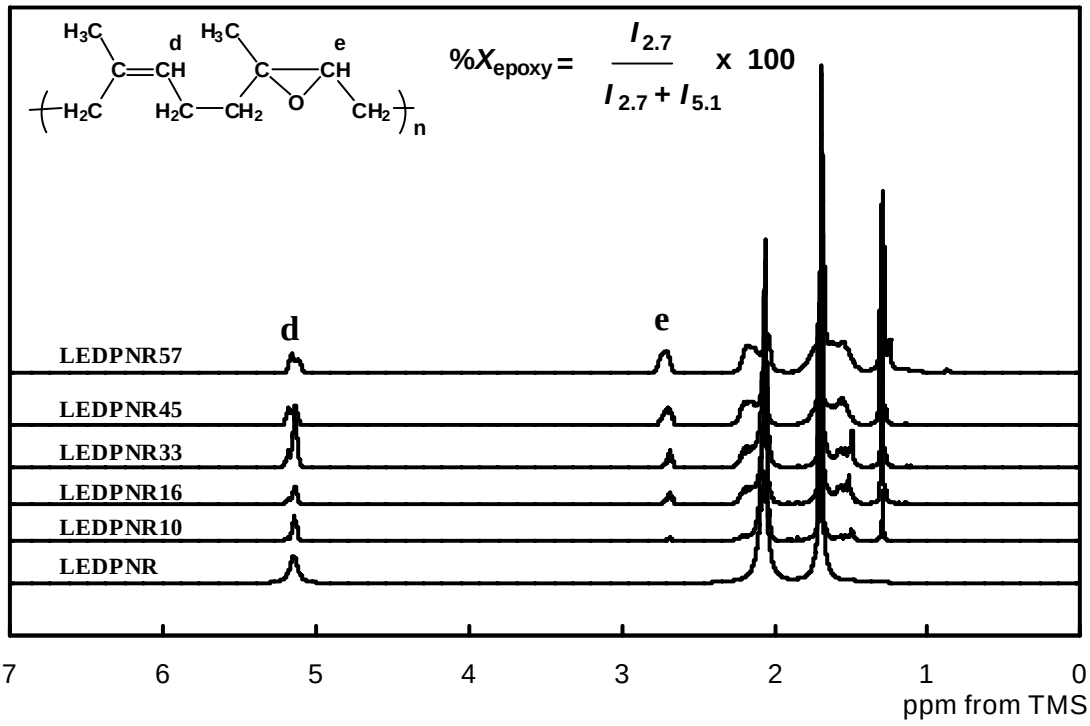

Figure 1 ^{1}H-NMR spectra for LEDPNR, LEDPNR10, LEDPNR16, LEDPNR33, LEDPNR45 and LEDPNR57, respectively.

จากรูปที่ 1 เราสามารถคำนวณหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ได้จากพีกที่ 2.7 ซึ่งเป็นเมไทลโปรตอนของหมู่อีพอกไซด์ และพีกที่ 5.1 ซึ่งเป็นเมไทลโปรตอนของหมู่ไอโซปรีน ดังนี้คือ

$$\% X_{Epoxy} = I_{2.7} / (I_{2.7} + I_{5.1}) \times 100$$

โดยค่าที่คำนวณได้จะแสดงอยู่ในตารางที่ 1 พบว่าการเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์เราสามารถเตรียมได้ยางที่มีหมู่อีพอกไซด์สูงๆ ได้โดยที่ไม่เกิดปฏิกริยาข้างเคียงด้วยกระบวนการดีโพลิเมอไรเซชั่น

รูปที่ 2 แสดงผลของการหาน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่เตรียมได้โดยเปรียบเทียบระหว่างยาง DPNR และ LEDPNR57 จากรูปพบว่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเป็นแบบเชิงเดี่ยว (unimodal distribution) เราสามารถคำนวณหาค่าน้ำหนักโมเลกุลของยางที่เตรียมได้และผลที่ได้แสดงในตารางที่ 1 เช่นกัน

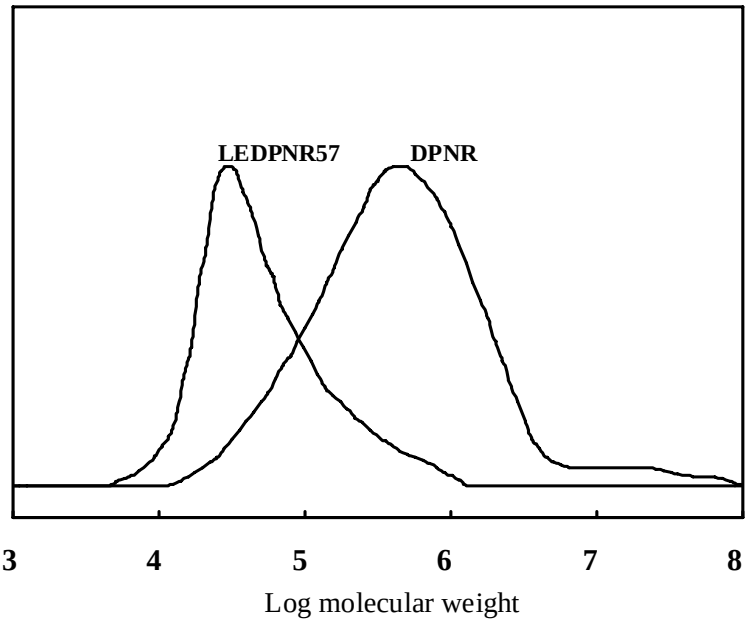

Figure 2 SEC curves for DPNR and LEDPNR57, respectively.

ตารางที่ 1 Epoxy group content, X_{epoxy}, Glass transition temperature, T_g, Weight average molecular weight, M_w, Number average molecular weight, M_n, and Polydispersity, M_w/M_n, for Deproteinized Natural Rubber (DPNR) and Liquid Epoxidized DPNR (LEDPNR).

Sample	X_{epoxy} (mole %)	T_g (K)	M_w (10^5)	M_n (10^4)	M_w / M_n
DPNR	-	213	15.9	19.9	7.98
LEDPNR10	9.6	221	0.52	1.41	3.70
LEDPNR16	16	226	0.37	1.10	3.42
LEDPNR33	33	238	0.41	1.80	2.20
LEDPNR45	45	248	0.24	0.71	3.36
LEDPNR57	57	264	0.88	3.51	2.52

จากตารางที่ 1 พบว่าค่าน้ำหนักโมเลกุล M_n และ M_w ของยาง LEDPNR ลดลงประมาณ 1 ใน 3 เทียบกับยางธรรมชาติ DPNR และค่าการกระจายตัวลดลงประมาณ 2.5 เท่าเช่นกัน โดยการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลนั้นไม่เกี่ยวข้องกับปริมาณของหมู่อีพอกไซด์แต่อย่างใด

รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า T_g และหมู่อีพอกไซด์ (X_{epoxy}) ของยาง LEDPNR โดยที่ค่า T_g จะวัดได้จากกราฟที่ได้จากการทดสอบด้วยเครื่อง DSC และค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 1 จากการทดลองพบว่าค่า T_g ของยาง LEDPNR ขึ้นอยู่กับปริมาณหมู่อีพอกไซด์ กล่าวคือเมื่อปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในยางมากขึ้นค่า T_g จะสูงขึ้นตามไปด้วย เหมือนกับที่ได้ศึกษามาแล้ว [9, 10] และจากผลการทดลองแนะนำว่าสารที่เตรียมได้ดังกล่าวนั้นไม่มีปฏิกริยาแทรกซ้อนแม้ว่าจะเตรียมยางที่ต้องการหมู่อีพอกไซด์สูงๆ ก็ตาม

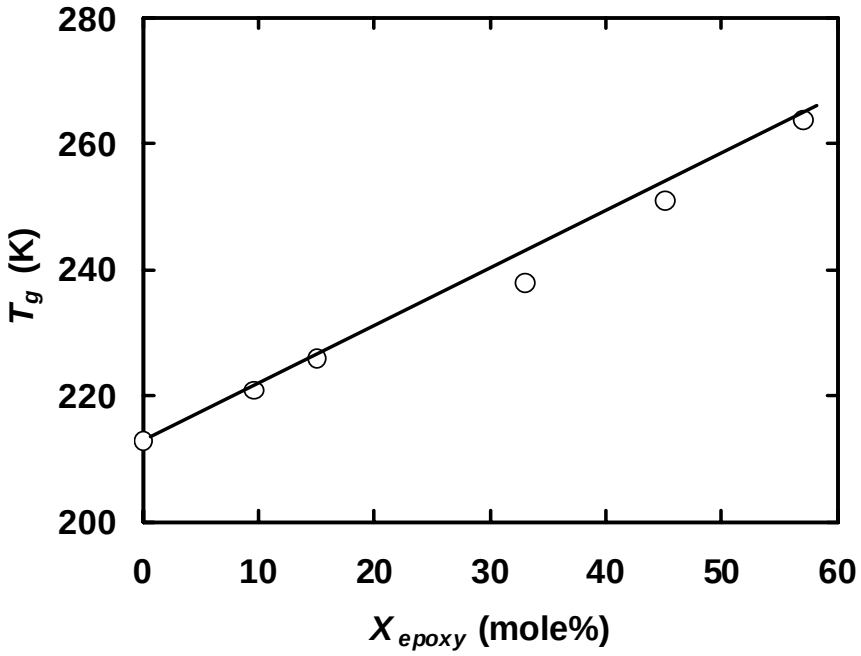

Figure 3 Relationship between T_g and epoxy group content for LEDPNR.

2. ค่าการนำไฟฟ้าของของยาง LEDPNR/LiTFSI

จากการนำตัวอย่างยาง Liquid Epoxidixed Deproteinized Natural Rubber (LEDPNR) ที่มีหมู่อิพอกไซด์ ตั้งแต่ 10, 16, 33, 45 และ 57 Mole% ข้างต้น นำผสมกับเกลือลิเทียมไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟนิลอิมมีด (lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI) salt) เพื่อหาค่าการนำไฟฟ้า (ionic conductivity) รูปที่ 4 แสดงกราฟโดยทั่วไปของ cole-cole ของยาง LEDPNR45/LiTFSI 20 wt% จากกราฟครึ่งวงกลมที่พล็อตระหว่างค่า imaginary part (Z") และ real part (Z') จุดตัดแกน x ของครึ่งวงกลมจะบอกถึงค่าความต้านทาน (bulk resistance, R_b) โดยค่าการนำไฟฟ้า (ionic conductivity, σ) สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\sigma = d / R_b . A$$

โดยที่ค่า d คือความหนาของฟิล์ม และ A เป็นพื้นที่หน้าตัดของอีเล็กโทรด

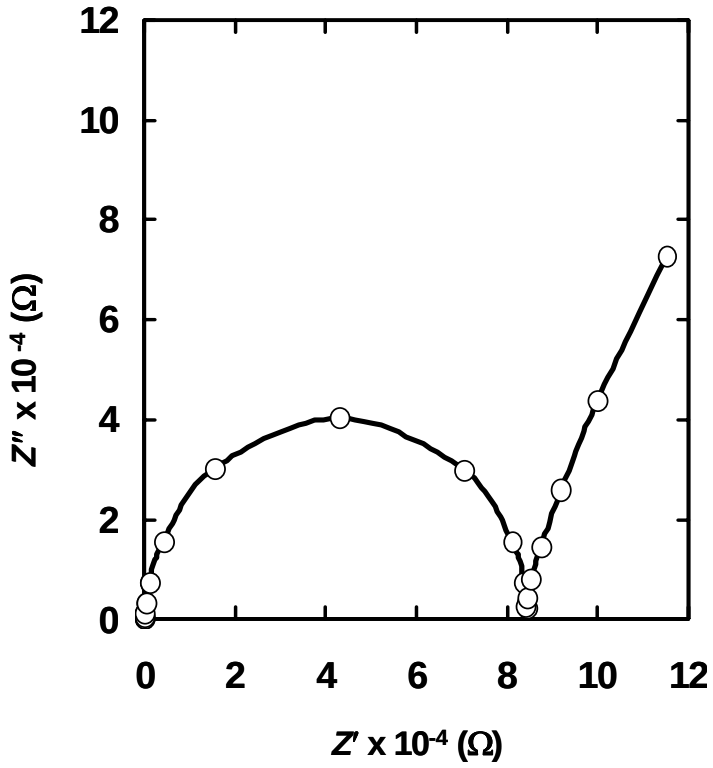

Figure 4 Cole-Cole plot for the LEDPNR45/LiTFSI 20wt% at 323K.

ค่าการนำไฟฟ้าของยาง LEDPNR45 ผสมกับเกลือลีเทียมที่ปริมาณต่างๆ กันแสดงดังรูปที่ 5 พบว่าค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากการเคลื่อนไหวตัวของวัสดุยาง LEDPNR

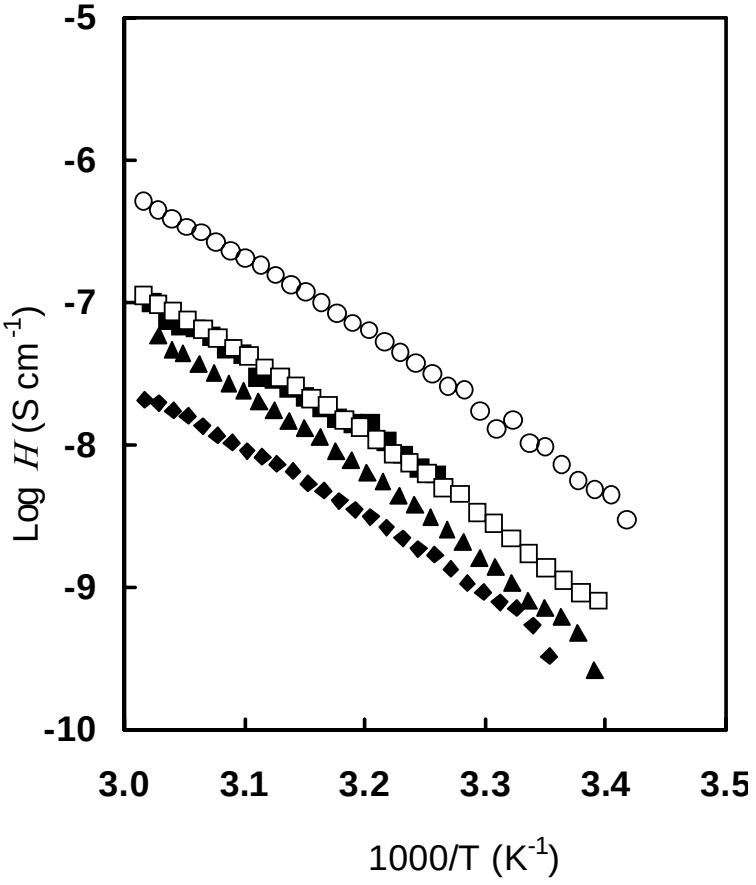

Figure 5 Temperature dependence of the ionic conductivity of LEDPNR45 mixed with LiTFSI at 3 (◆), 5 (■), 10 (▲), 15 (□) and 20 (○) wt%, respectively.

ดังนั้นเพื่อเป็นการพิสูจน์ผลของความเข้มข้นเกลือที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าในยาง จึงได้ทำการพล็อตระหว่างค่าการนำไฟฟ้าและปริมาณเกลือที่ต่างกันตั้งแต่ 3-50 wt% ดังแสดงในรูปที่ 6 จากรูปพบว่าค่าการนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับปริมาณเกลือ โดยพบว่าค่าการนำไฟฟ้าของยาง LEDPNR33/LiTFSI ให้ค่าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับ LEDPNR45/LiTFSI และ LEDPNR57/LiTFSI ที่มีหมู่อีพอกไซด์ต่างกัน และปริมาณเกลือที่ความเข้มข้น 20 wt% จะให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด การเพิ่มขึ้นของค่าการนำไฟฟ้าในระบบ LEDPNR33/LiTFSI และ LEDPNR45/LiTFSI เนื่องมาจากผลของอิออนตัวพา แต่ในทางตรงกันข้าม ถ้าเติมเกลือในปริมาณเพิ่มมากขึ้นกลับพบว่าค่าการนำไฟฟ้าลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดการแข็งตัวเกินไปของยาง

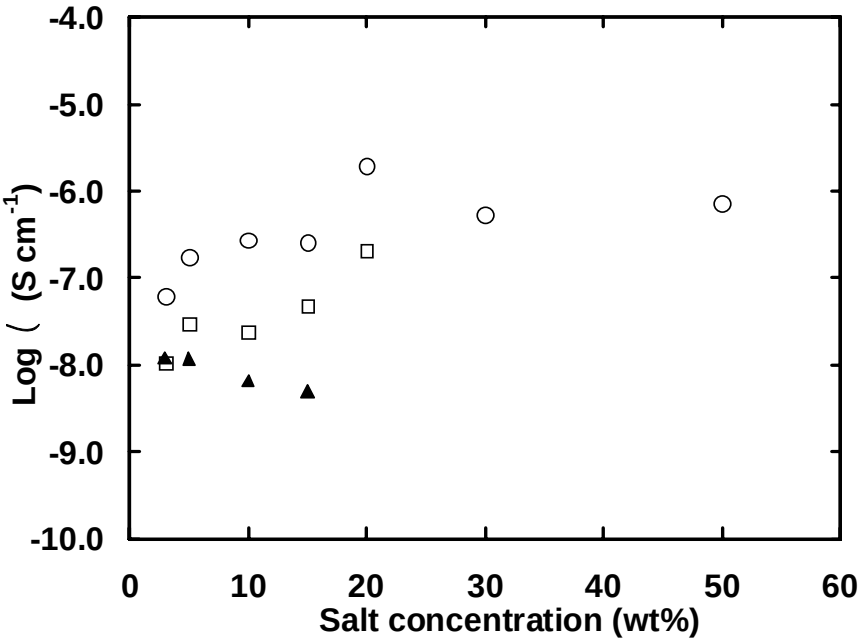

Figure 6 Ionic conductivity for LEDPNR33 (○), LEDPNR45 (□) and LEDPNR57 (▲) as a function of salt concentration at 323K.

เพื่อหาความสัมพันธ์ของการแข็งตัวของยาง เราสามารถตรวจดูด้วยค่า T_g และแสดงผลในรูปที่ 7 จากการทดลองพบว่าค่า T_g ของยางผสมเกลือลีเทียมจะเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณเกลือที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากค่าการเชื่อมโยงกันของเกลือ เหมือนกรณีของการรายงานระหว่าง PEO/LiTFSI [11] และความสัมพันธ์ของค่า T_g กับระบบยางผสมเกลือลีเทียมทั้ง 3 ระบบแสดงได้ดังรูปที่ 8 จากรูปพบว่าค่า T_g ของยาง LEDPNR33/LiTFSI มีค่าต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับยาง LEDPNR45/LiTFSI และ LEDPNR57/LiTFSI ในปริมาณเกลือที่เท่าๆ กัน ซึ่งค่า T_g นี้อาจมีผลเกี่ยวข้องกับปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในยางด้วย

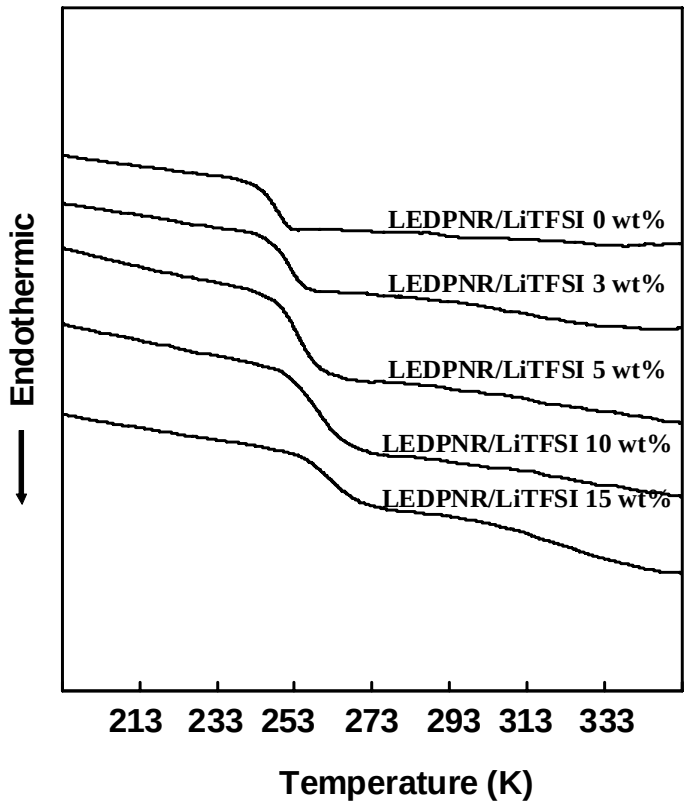

Figure 7 DSC thermograms for LEDPNR45/LiTFSI at various salt concentration.

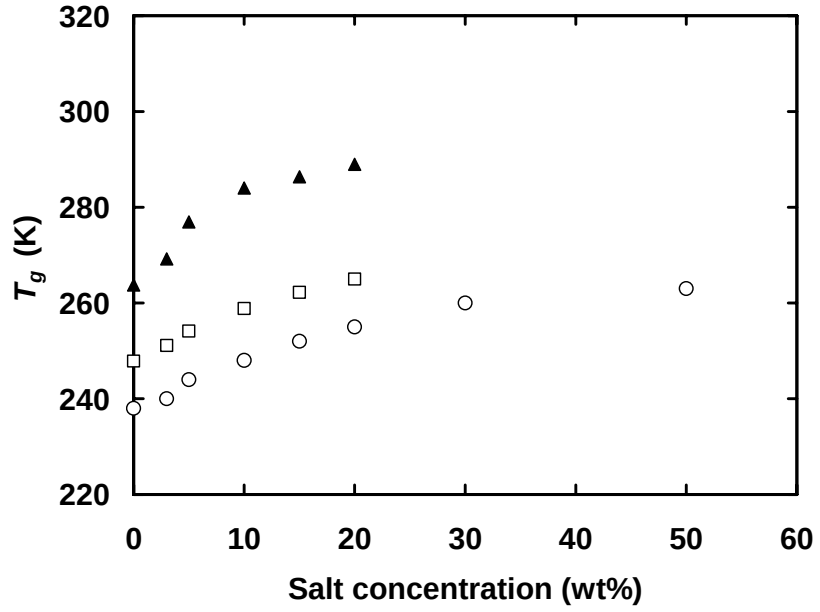

Figure 8 T_g *versus* salt concentration for LEDPNR33/LiTFSI (○), LEDPNR45/LiTFSI (□) and LEDPNR57/LiTFSI (▲).

ดังนั้นเพื่อให้แน่ใจว่าค่าการนำไฟฟ้านั้นมีผลมาจาก T_g ในยางด้วยเราจึงต้องใช้สมการของ Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) ในการศึกษาปัจจัยที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าในยางธรรมชาติ ดังตารางที่ 2

$$\sigma(T) = AT^{-1/2} \exp[-E_a / R\,(T-T_0)] \quad (1)$$

$$\sigma(T) = AT^{-1/2} \exp[-B / (T-T_0)] \quad (2)$$

ซึ่ง $\sigma(T)$ เป็นค่าการนำไฟฟ้าในอุณหภูมิใดๆ

E_a เป็นค่าพลังงานกระตุ้น

R เป็นค่าคงที่ของแก๊ส

A และ B เป็นค่าคงที่คำนวณได้จากกราฟ

T_0 เป็นค่า ideal T_g, ซึ่งค่า $T_0 \approx T_g$ -50K

หลังจากทำการฟิตกราฟด้วย VFT equation จะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้าและอุณหภูมิดังรูปที่ 9 โดยเส้นสีดำเป็นเส้นที่ได้จาการคำนวณจากสมการที่ 2 จากกราฟจุดตัดและความชันจะเป็นค่าคงที่ A และ B ตามลำดับ ซึ่ง A จะแสดงถึงปริมาณของอิออนตัวพา ขณะที่ค่าคงที่ B แทนการเคลื่อนไหวของโพลิเมอร์ จากตารางที่ 2 พบว่าค่าคงที่ A เพิ่มขึ้นตามปริมาณเกลือ ขณะที่ค่าคงที่ B ในระบบยางที่มีหมู่อีพอกไซด์ 33 mol% จะมีค่าต่ำที่สุด ดังนั้นโพลิเมอร์ระบบนี้จะมีการเคลื่อนไหวตัวได้ง่ายกว่า ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของค่าการนำไฟฟ้าในยางธรรมชาติอีพอกไซด์นั้นต้องพิจารณาถึงปริมาณของหมู่อีพอกไซด์รวมทั้งปริมาณของเกลือลิเทียมด้วย ในการทดลองแนะนำว่าปริมาณเกลือที่เหมาะสมที่สุดคือ 20 wt% และหมู่อิพอกไซด์ที่ 33 mol% ดังแสดงในรูปที่ 10

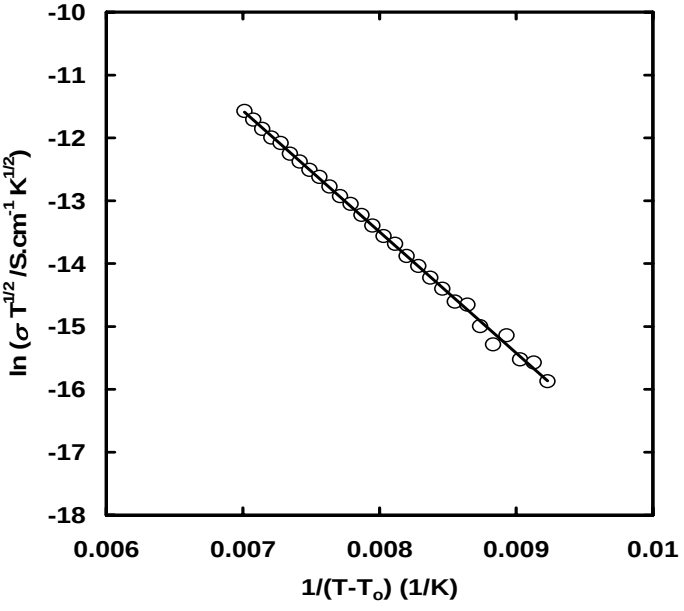

Figure 9 VFT plot for LEDPNR45/LiTFSI 20wt% at T_0=189K.

ตารางที่ 2 VFT parameters and Estimated T_0 for LEDPNR/LiTFSI rubbery electrolyte.

Sample	LiTFSI salt (wt%)	A /10^1 (S cm^{-1} K$^{1/2}$)	B /10^2 (K)	E_a (kJ mol^{-1})	Estimated T_0 [a] (K)
LEDPNR16	20	1.18	9.42	7.84	202
LEDPNR33	3	0.09	10.62	8.78	207
LEDPNR33	5	1.08	12.60	10.48	203
LEDPNR33	10	2.37	13.40	11.16	199
LEDPNR33	15	3.43	14.60	12.14	195
LEDPNR33	20	6.28	12.40	10.28	197
LEDPNR33	30	9.92	13.50	11.25	204
LEDPNR33	50	5.48	13.70	11.36	208
LEDPNR45	3	0.05	10.70	8.93	218
LEDPNR45	5	6.49	17.60	14.65	194
LEDPNR45	10	8.30	17.70	14.75	200
LEDPNR45	15	5.10	15.70	13.09	205
LEDPNR45	20	1.44	19.30	16.04	189
LEDPNR57	3	0.09	9.56	7.95	234
LEDPNR57	5	1.96	13.90	11.54	223
LEDPNR57	10	0.24	23.80	19.77	203
LEDPNR57	15	0.09	26.50	22.04	197

[a] The RMS derivations of all VFT plots were lower than 0.005.

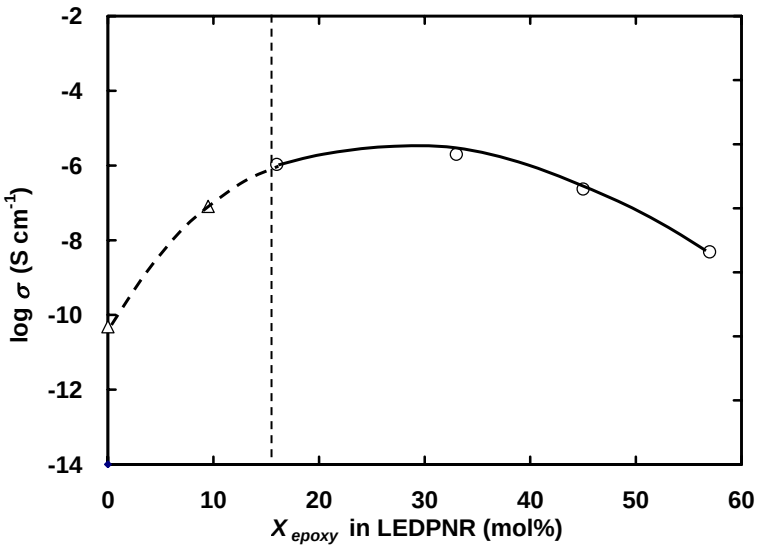

Figure 10 Ionic conductivity of LEDPNR/LiTFSI at 323K *versus* epoxy group content in the mixtures.

3. การเตรียมยางผสมระหว่าง LEDPNR/PEG

นำยางธรรมชาติ LEDPNR มาผสมกับโพลิเอทิลีนออกไซด์ (PEG300) และทำการศึกษาการเข้ากันได้ที่สัดส่วนต่างๆ กันดังนี้ LEDPNR/PEG คือ 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 และ 0/100 และนำมาคำนวณและทำการ Fit Curve ด้วย Binodal Curve เพื่อหาค่า Critical Composition และ Critical Temperature ของโพลิเมอร์ผสม ดังรูปที่ 11

จากการวิจัยต่อเนื่องมาโดยการนำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อิพอกไซด์มาผสมกับโพลิเอทิลีนไกลคอล เพื่อศึกษาความเข้ากันได้ ปรากฏว่าเราค้นพบว่าโพลิเมอร์ทั้งสองชนิดเกิดการเข้ากันได้แบบ Upper Critical Solution Temperature (UCST) Phase Diagram ดังรูปที่ 12 และนำมาคำนวณหาค่าการเข้ากันได้ χ_{12} Parameter ได้ดังแสดงในตารางที่ 3

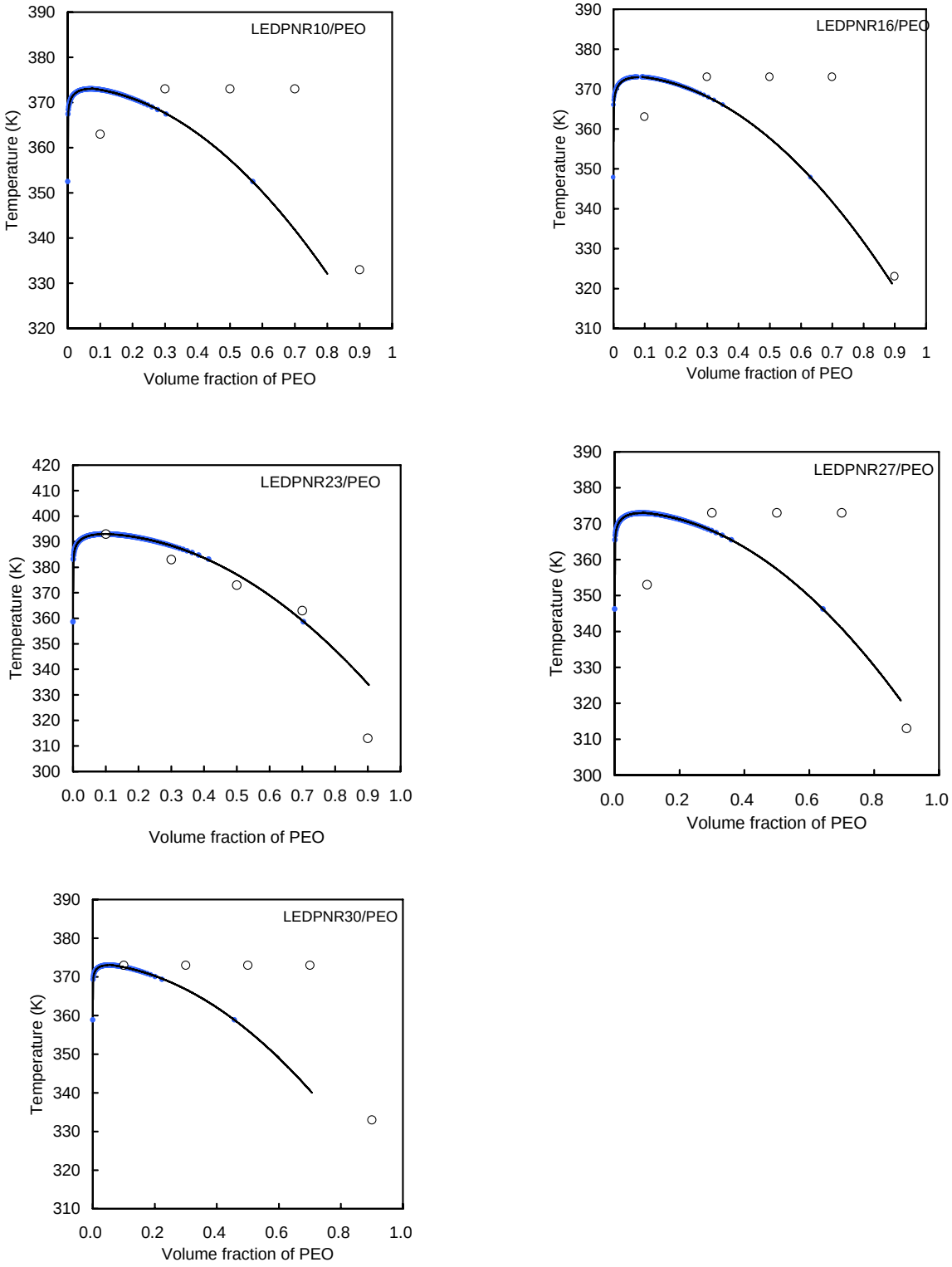

Figure 11 Binodal curve for LEDPNR10/PEG, LEDPNR16/PEG, LEDPNR23/PEG, LEDPNR27/PEG and LEDPNR30/PEG.

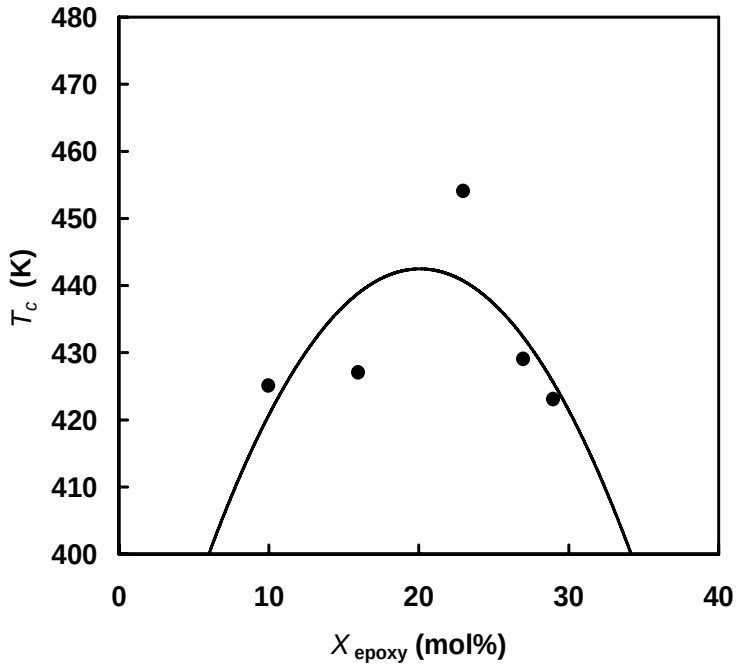

Figure 12 Locus of UCST against the epoxy group content (miscibility valley), where □ are obtained from UCSTs.

ตารางที่ 3 χ_{12} Parameters of LEDPNR/PEG Blend

Sample	X_{epoxy}(mol%)	χ_{12}
LEDPNR(10)	10	-0.01384 + 48.91/T
LEDPNR(16)	16	-0.01365 + 48.46/T
LEDPNR(23)	23	-0.01318 + 49.75/T
LEDPNR(27)	27	-0.01322 + 47.15/T
LEDPNR(29)	29	-0.01385 + 48.71/T

4.ค่าการนำไฟฟ้าของยางผสมระหว่าง LEDPNR/PEG

ค่าการนำไฟฟ้าของยางผสมระหว่าง LEDPNR30/PEG ในอัตราส่วน 60/40 และผสมกับเกลือลีเทียมปริมาณ 20wt% เตรียมเป็นแผ่นฟิล์มและทดสอบค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 323 K เหมือนกับยาง LEDPNR33/LiTFSI พบว่าระบบที่ผสมด้วย PEG ให้ค่าการนำไฟฟ้าเป็น 7.0 x 10^{-5} S/cm

บทวิจารณ์

จากการวิจัยที่ได้สามารถสรุปได้ว่าเราสามารถเตรียมโพลิเมอร์นำไฟฟ้าจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำได้โดยการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติให้มีหมู่อีพอกไซด์ ค่าการนำไฟฟ้าของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำผสมกับเกลือโลหะจะแปรผันกับค่าความเข้มข้นของเกลือ ค่า T_g การเคลื่อนไหวของยางและปริมาณหมู่อีพอกไซด์ ที่ความเข้มข้นของเกลือต่ำๆ ค่าการนำไฟฟ้าจะสูงขึ้นตามปริมาณของการแตกตัวของอิออนตัวพา ในทางตรงข้ามที่ปริมาณเกลือสูงๆ ค่าการนำไฟฟ้าจะถูกครอบงำโดยการเคลื่อนไหวของวัสดุยางที่เป็นยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่เหมาะสมในยางธรรมชาติโปรตีนต่ำคือ 33 mol% ผสมกับเกลือ 20 wt% โดยให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ 2.0×10^{-6} S/cm ที่อุณหภูมิ 323 K มีอัตราส่วนของ Li/O $\approx$ 0.178 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่เตรียมจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์สามารถพัฒนาให้สูงขึ้นได้โดยการผสมกับโพลีเอทีลีนไกลคอล ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ 7.0×10^{-5} S/cm ที่อุณหภูมิ 323 K สูงกว่าค่าการนำไฟฟ้าจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์

หนังสืออ้างอิง

[1] Klinklai W, Kawahara S, Mizumo T, Yoshizawa M, Sakdapipanich JT, Isono Y and Ohno H. *European Polymer Journal* 2003; 39: 1707-1712.

[2] Klinklai W, Kawahara S, Mizumo T, Yoshizawa M, Sakdapipanich JT, Isono Y and Ohno H. *Solid State Ionics* 2004; 168 : 131-136.

[3] Kawahara S, Klinklai W, and Isono Y. *Polymer for Advanced Technologies* 2004; 15: 181- 184.

[4] Klinklai W, Saito T, Kawahara S, Tashiro K, Suzuki Y, Sakdapipanich J and Isono Y. *Journal of Applied Polymer Science* 2004; 93: 555-559.

[5] Yoshikawa M, Marwanta E and Ohno H. *Polymer* 2000; 41: 9049-9053.

[6] MacCallum J R and Vincent C A. *Polymer Electrolyte Reviews-2.* 1989; Elsevier Science Publications Ltd. England, 338 pages.

[7] Glasse M D, Idris R, Latham R J, Linford R G and Schlindwein W S. *Solid State Ionics* 2002; 147: 289-294.

[8] Idris R, Glasse M D, Latham R J, Linford R G and Schlindwein W S. *J Power Sources* 2001; 94: 206-211.

[9] Roy S, Gupta B R and Maiti B R. *Journal of Elastomers and Plastics* 1990; 22(4) : 280-194.

[10] Gan S N and Burifield D R. *Polymer* 1989; 30 : 1903-1908.

[11] Tominaga Y, Takizawa N and Ohno H. *Electrochimica Acta* 2000; 45: 1285-1290.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาในโครงการ

1.1 **Klinklai W**, Kawahara S, Marwanta E, Mizumo T, Isono Y, Ohno H. Ionic Conductivity of Highly Deproteinized Natural Rubber Having Various Amount of Epoxy Group Mixed With Lithium Salt. *Solid States Ionics* **2006**; 177: 3251-3257.

1.2 Saito T, **Klinklai W**, Kawahara S. Characterization of Epoxidixed Natural Rubber by 2D NMR Spectroscopy. *Polymer* **2007**; 48: 750-757.

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

-เชิงพาณิชย์

วิธีการเตรียมวัสดุน้ำยางธรรมชาติเหลวโปรตีนต่ำปัจจุบันได้มีการผลิตในปริมาณแบชใหญ่ๆ โดยทางบริษัทโตโยต้าประเทศญี่ปุ่นได้ร่วมทุน จดสิทธิบัติและทำการผลิตเป็นเทคโนโลยีใหม่ที่ได้ผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติบริสุทธิ์

-เชิงนโยบาย

จากงานวิจัยพบวิธีการทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในด้านการเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่ง่ายและรวดเร็ว ราคาถูกเมื่อกับเทคโนโลยีแบบเดิมที่ต้องเตรียมโดยใช้การย่อยโปรตีนในยางด้วยเอนไซม์

-เชิงสาธารณะ

มีการสร้างเครือข่ายความร่วมมือระหว่างมหาวิทยาลัยในไทย และในต่างประเทศ และสร้างความสนใจในวงการของอุตสาหกรรมยาง

-เชิงวิชาการ

เป็นการวิจัยพื้นฐานเพื่อการต่อยอดในการพัฒนาวัสดุนำไฟฟ้าที่เตรียมได้จากยางธรรมชาติ และการวิจัยด้านการเข้ากันได้ของวัสดุผสมดังกล่าว ซึ่งส่งผลต่อการพัฒนาด้านการเรียนการสอนและสร้างความชำนาญ เชี่ยวชาญเฉพาะกับอาจารย์หรือนักวิจัยรุ่นใหม่ของประเทศ

3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)

3.1 ไปเสนอผลงานวิจัยภาคบรรยายในงาน International Rubber Conference 2005 (IRC2005); **Klinklai W**, Kawahara S, Mizumo T, Yoshizawa M, Isono Y, and Ohno H. Polymer Electrolyte Prepared From Highly Deproteinized Natural Rubber Having High Epoxy Group Mixed With LiTFSI salt. *International Rubber Conference 2005 (IRC2005),* 25-28th October **2005**, Yokohama, Japan, p. 49.

3.2 ไปเสนอผลงานวิจัยภาคบรรยายในงาน 3rd Workshop on Regional Network Formation for Enhancing Research and Education on Materials Engineering and Green Energy Technologies;

Klinklai W, Kawahara S, Isono Y, Ohno H. Li^+ Conductivity of LEPDNR mixed with LiTFSI salt. *3rd Workshop on Regional Network Formation for Enhancing Research and Education on Materials Engineering and Green Energy Technologies*, 7-11th August **2005**; Penang, Malaysia.

ภาคผนวก

1. Preprint จากวารสารชื่อ Solid State Ionics จำนวน 1 ฉบับ
2. Preprint จากวารสารชื่อ Polymer จำนวน 1 ฉบับ