การผลิตพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์จากยางธรรมชาติอิพอกไซด์

นางสาวศรีสุดา เทพไพฑูรย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาเทคโนโลยีชีวภาพ
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-14-3382-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PRODUCTION OF POLYMER ELECTROLYTE FROM EPOXIDIZED NATURAL RUBBER

Miss. Srisuda Theppaitoon

A Thesis Submitted in Patial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Biotechnology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Acedemic Year 2005

ISBN 974-14-3382-4

481798

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การผลิตพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์จากยางธรรมชาติอิพอกไซด์
โดย	นางสาวศรีสุดา เทพไพฑูรย์
สาขาวิชา	เทคโนโลยีชีวภาพ
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. นภา ศิวรังสรรค์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์ ดร. วีระพันธ์ รังสีวิจิตรประภา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. เปี่ยมศักดิ์ เมนะเศวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. อรัญ อินเจริญศักดิ์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ ดร. นภา ศิวรังสรรค์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(อาจารย์ ดร. วีระพันธ์ รังสีวิจิตรประภา)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุรชัย พรภคกุล)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิภาวี โฮเว่น)

นางสาวศรีสุดา เทพไพฑูรย์: การผลิตพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์จากยางธรรมชาติอิพอกไซด์ (PRODUCTION OF POLYMER ELECTROLYTE FROM EPOXIDIZED NATURAL RUBBER)อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ.ดร.นภา ศิวรังสรรค์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : ดร.วีระพันธ์ รังสีวิจิตรประภา, 85 หน้า .ISBN 974-14-3382-4

การศึกษาครั้งนี้เป็นการนำยางธรรมชาติดัดแปลงมาใช้ทำพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ เริ่มต้นจากการเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์ (ENR) โดยใช้น้ำยางข้นแอมโมเนียสูงทำปฏิกิริยากับกรดเพอร์ฟอร์มิก ที่อุณหภูมิ 40 ,50 และ 60 $^{\circ}$C พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณหมู่อิพอกไซด์สูงเกิดที่อุณหภูมิ 50 $^{\circ}$C โดยปริมาณหมู่อิพอกไซด์ที่เกิดขึ้นบนโมเลกุลของยางธรรมชาติแปรผันโดยตรงกับระยะเวลาของการทำปฏิกิริยา ส่วนการเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์โดยใช้เอนไซม์ ไลพอกซิจิเนส ปรากฏว่าไม่เกิดหมู่อิพอกไซด์ ในการทำพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ จะใช้ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ที่เตรียม 3 ชนิด คือ ENR-28 , ENR-38 และ ENR-46 การเตรียมตัวอย่างพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ โดยวิธีขึ้นรูปด้วยตัวทำละลาย ขั้นแรกนำยาง ENR มาตัดเป็นชิ้นเล็กขนาดเมล็ดข้าว และละลายในคลอโรฟอร์ม โดยใช้แมกเนติกคน จนได้สารละลายที่หนืดหลังจากคนเป็นเวลา 5 วัน หลังจากนั้นเติมเกลือลิเธี่ยมที่ผสมกับ EC และ PC คนจนได้สารละลายที่ผสมกันเป็นเนื้อเดียว แล้วจึงเทใส่ Petri dish ที่มีแผ่นทองแดงเป็นอิเล็กโทรดประกบทั้งสองด้านจะได้แผ่นฟิล์มหนาประมาณ 2 มิลลิเมตร เมื่อนำไปวัดค่าการนำไฟฟ้าได้ค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง $10^{-6} - 10^{-5}$ Scm^{-1} ที่อุณหภูมิห้อง โดยปริมาณความเข้มข้นของเกลือลิเธี่ยมเพิ่มขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าก็เพิ่มขึ้น โดยที่ ENR-38 จะให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า ENR-28 และ ENR-46 และเมื่อศึกษาสมบัติเชิงความร้อน คือ อุณหภูมิคล้ายแก้ว (Tg) และจุดหลอมเหลว (Tm)พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ เกลือลิเธี่ยม ค่า Tg จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ส่วน Tm จะลดลงเล็กน้อย ซึ่งค่าที่ได้สามารถนำยางธรรมชาติอิพอกไซด์มาใช้เป็นตัวขนส่ง ลิเธี่ยมไอออน คือเป็นโซลิดพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ได้

สาขาวิชา... .. เทคโนโลยีชีวภาพ..
ปีการศึกษา..... 2548.....

ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมืออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมืออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4672419923: MAJOR BIOTECHNOLOGY

KEY WORD : EPOXIDIZED NATURAL RUBBER / POLYMER ELECTROLYTE/

SRISUDA THEPPAITOON : PRODUCTION OF POLYMER ELECTROLYTE FROM EPOXIDIZED NATURAL RUBBER.THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. DR. NAPA SIWARUNGSON. CO-ADVISOR: DR. WEERAPAN RANGSEEVIGITPRAPA , 85 pp. ISBN 974-14-3382-4

The aim of this study was to make use of modified natural rubber to produce polymer electrolytes. Epoxidized natural rubber (ENR) was first prepared from high ammonium concentrated natural rubber latex using performic acid at 40 ^{o}C , 50^{o}C and 60^{o}C . Higher epoxidation and epoxide content were found at high reaction temperature 50^{o}C.The epoxidized natural rubber by lipoxygenase could not be achieved.Three types of modified natural rubber, namely 28% epoxidised natural rubber (ENR-28), 38% epoxidised natural rubber (ENR-38) and 46% epoxidised natural rubber (ENR-46) were listed as polymer electrolyte. All polymer electrolyte samples were prepared by a solvent casting method. The first step was carried out but cutting ENR into grain size and dissolving in $CHCl_3$ with efficient magnetic stirring. A viscous solution of ENR rubber was formed after 5 days with continous stirring. Then, lithium salt mixed with EC/PC was added to the solution. The $CHCl_3$ solution of ENR rubber mixed with lithium salt was cast into petridish. The resulting film had a thickness 2 mm. Disk-shaped film sample were sandwiched between two copper electrodes. Ionic conductivities the range of 10^{-6}-10^{-5} Scm^{-1} at ambient temperature increased in salt concentration results in an abrupt increase in conductivity values. The ionic conductivities of ENR-38 was higher than of ENR-28 and ENR-46.When the thermal charterization was studied with transition glass temperature (Tg) and melting point (Tm), it was found that the increase in salt concentration resulted in an abrupt slightly increase in transition glass temperature values and melting point had slightly decrease. Epoxidized natural rubber was applied to transport Li^{+} as an ionic conducting medium,that is, solid polymer electrolyte.

Field of study....Biotechnology ..... Student's signature.....

Academic year ....2005..... ..... Advisor's signature.....

Co-advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. นภา ศิวรังสรรค์ ที่ได้ให้ความกรุณาเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา คอยให้คำแนะนำและความช่วยเหลือตลอดระยะเวลาที่ผู้เขียนศึกษาอยู่

ขอกราบขอบพระคุณ ดร.วีระพันธ์ รังสีวิจิตรประภา ที่ได้ให้ความกรุณาเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาร่วมและคอยแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ตลอดมา

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. อรัญ อินเจริญศักดิ์, ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุรชัย พรภคกุล และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภาวี โฮเว่น ที่กรุณาให้คำแนะนำต่อผู้เขียน รวมทั้งกรุณารับเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ขอกราบขอบพระคุณ บริษัทในเครือไทยอีสเทิร์น รับเบอร์ จำกัด ทุกท่านที่ได้ให้ความกรุณาอนุเคราะห์น้ำยางข้นเพื่อใช้ในการศึกษาครั้งนี้ ขอขอบพระคุณ คุณแก้ว ขจรไชยกูล และเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเครื่องวิเคราะห์ FT-IR ประจำศูนย์เครื่องมือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ขอขอบคุณ TA ประจำเครื่อง NMR ทุกคนที่ช่วยในการวิเคราะห์ผลในการวิจัยครั้งนี้ ขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ นิสิตหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาชีวเคมี และเทคโนโลยีชีวภาพ ที่ให้ความช่วยเหลือ และกำลังใจ

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณนายกรณี เทพไพฑูรย์ และนางเสี้ยน เทพไพฑูรย์ ผู้เป็นบิดาและมารดา ที่ให้ความช่วยเหลือ และคอยให้กำลังใจตลอดมา

สารบัญ หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... จ

กิตติกรรมประกาศ..... ฉ

สารบัญตาราง..... ฌ

สารบัญรูป..... ญ

คำย่อ..... ฏ

บทที่

1 บทนำ..... 1

2 ปริทัศน์วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง..... 3

3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 26

4 ครุภัณฑ์ เคมีภัณฑ์ และวิธีการทดลอง..... 32

4.1 น้ำยางธรรมชาติ..... 32

4.2 เอนไซม์..... 32

4.3 เคมีภัณฑ์..... 32

4.4 ครุภัณฑ์..... 34

4.5 การวิเคราะห์คุณภาพของน้ำยางข้น..... 35

4.6 การศึกษาปริมาณสารเคมีที่มีผลต่อการเกิดยางธรรมชาติอิพอกไซด์..... 38

4.7 การศึกษาสภาวะของการเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์..... 39

4.8 การเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์..... 39

4.9 การทำพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์..... 42

4.10 การวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพอกไซด์..... 42

4.11 การวิเคราะห์ความนำไฟฟ้า..... 45

4.12 การวิเคราะห์ glass transition temperature (T_g)และ melting point (T_m) 46

5 ผลการทดลอง..... 47

5.1 องค์ประกอบทางเคมีและสมบัติบางประการของน้ำยางข้น..... 47

5.2 ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ (Epoxidised natural rubber)..... 48

5.3 การทำพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์..... 57

หน้า

6 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง..... 62
รายการอ้างอิง..... 67
ภาคผนวก..... 69
ภาคผนวก ก..... 70
ภาคผนวก ข..... 71
ภาคผนวก ค..... 77
ภาคผนวก ง..... 80
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์..... 85

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2.1 ตารางเปรียบเทียบแบตเตอรี่ชนิดต่าง ๆ 22

4.1 การแปรปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง..... 39

4.2 การแปรปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการทดลองโดยใช้เอนไซม์..... 41

5.1 องค์ประกอบและสมบัติบางประการของน้ำยางข้นก่อนนำมาทำยางธรรมชาติอิพอกไซด์..... 47

5.2 แสดงปริมาณเอนไซม์และแอคติวิตี้ของเอนไซที่ใช้ในการ treat ยาง 55

5.3 แสดงค่าการนำไฟฟ้า อุณหภูมิคล้ายแก้วและจุดหลอมเหลวของ ENR-28..... 58

5.4 แสดงค่าการนำไฟฟ้า อุณหภูมิคล้ายแก้วและจุดหลอมเหลวของ ENR-38..... 58

5.5 แสดงค่าการนำไฟฟ้า อุณหภูมิคล้ายแก้วและจุดหลอมเหลวของ ENR-46..... 59

สารบัญรูป

รูปที่ หน้า

2.1 แผนผังโครงสร้างของอุตสาหกรรมยางของประเทศไทยในปี พ.ศ. 2545..... 3
2.2 แสดงองค์ประกอบในน้ำยางพารา..... 4
2.3 สมมติฐานลักษณะอนุภาคยางธรรมชาติ..... 5
2.4 การแยกส่วนประกอบของน้ำยางซึ่งปั่นด้วยความเร็ว 14,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที..... 7
2.5 FTIR สเปกตรัม ของยางธรรมชาติ 7
2.6 โครงสร้างทางเคมีของโพลิไอโซพรีน..... 8
2.7 แสดงโครงสร้างของธรรมชาติอิพอกไซด์ 25 % และ 50% โมล..... 13
2.8 แสดงกลไกการเกิดวงแหวนอิพอกไซด์บนยางธรรมชาติด้วยกรดเพอร์ฟอร์มิก... 14
2.9 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพอกซิไดส์..... 14
2.10 แสดงกราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพอกไซด์ในโมเลกุลยางธรรมชาติ..... 15
2.11 แสดงสเปกตรัม ^{1}H-NMR ของยางธรรมชาติอิพอกซิไดส์..... 16
2.12 แสดงสเปกตรัมสเปกตรัม ^{13}C-NMR ของยางธรรมชาติอิพอกซิไดส์..... 17
2.13 แสดงการเกิดปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันโดยใช้เอนไซม์ lipoxygenase (LOX) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..... 18
2.14 แสดงโครงสร้างของ *cis,cis*-1,4-pentadieneของกรดไขมันไม่อิ่มตัว..... 18
2.15 แสดงโครงสร้างของ และ *cis*-1,4-polyisoprene ของโมเลกุลของยางธรรมชาติ..... 18
2.16 แสดงการขนส่ง Li^{+} โดยอะตอมของออกซิเจนในโมเลกุลของโพลิเอทิลีนออกไซด์ 25
4.1 แสดง reactor ที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์..... 40
4.2 เครื่องอินฟราเรดสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ FT-IR..... 42
4.3 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพอกซิไดส์..... 43
4.4 เครื่อง NMR..... 44
4.5 แสดง Spectrum ^{1}H-NMR ของยาง ENR..... 45
4.6 เครื่อง DSCยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น DSC 822..... 46
4.7 กราฟแสดงอุณหภูมิคล้ายแก้วและจุดหลอมเหลว..... 46
5.1 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพอกซิไดส์ที่เวลา 8 ชั่วโมง..... 48
5.2 แสดง Spectrum ^{1}H-NMR ของยางธรรมชาติ..... 49
5.3 แสดง Spectrum ^{1}H-NMR ของยางธรรมชาติอิพอกซิไดส์ที่เวลา 8 ชั่วโมง..... 49

รูปที่		หน้า
5.4	โมลเปอร์เซ็นต์ของหมู่อิพอกไซด์ของการใช้สารเคมีชุดที่ 1-3 (ตาราง 4.1) ที่ระยะเวลาของการทำปฏิกิริยา 1-30 ชั่วโมง.....	51
5.5	โมลเปอร์เซ็นต์ของหมู่อิพอกไซด์ของการใช้สารเคมีชุดที่ 1 (ตาราง 4.1) ที่ระยะเวลาของการทำปฏิกิริยา 1-16 ชั่วโมง.....	51
5.6	โมลเปอร์เซ็นต์ของหมู่อิพอกไซด์ของการใช้สารเคมีชุดที่ 1โดยการ แปรเวลาและอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา	52
5.7	แสดงตัวอย่าง ของ NR, ENR-28, ENR-38,และ ENR-46.....	53
5.8	แสดงผลการหาแอคติวิตีของเอนไซม์ Lipoxygenase.....	54
5.9	แสดง Spectrum ^{1}H-NMR ของยางธรรมชาติที่บ่มด้วยเอนไซม์ Lipoxygenase ปริมาณ 20 มิลลิกรัม ที่เวลา 32 ชั่วโมงในสภาวะใช้ก๊าซออกซิเจน.....	55
5.10	แสดงSpectrum ^{1}H-NMR ของยางธรรมชาติที่บ่มด้วยเอนไซม์ Lipoxygenase ปริมาณ 20 มิลลิกรัม ที่เวลา 32 ชั่วโมงในสภาวะไม่ใช้ก๊าซออกซิเจน.....	56
5.11	แสดงตัวอย่าง ของยางธรรมชาติที่ treat ด้วยเอนไซม์Lipoxygenase ปริมาณ 10,15, และ20 มิลิกรัมตามลำดับ.....	56
5.12	แสดงภาพฟิล์มตัวอย่าง ของ NR, ENR-28, ENR-38,และ ENR-46 ที่เปอร์เซ็นต์เกลือ lithium 30 เปอร์เซ็นต์.....	57
5.13	ค่าการนำไฟฟ้าเปรียบเทียบระหว่าง ENR-28, ENR-38,และ ENR-46.....	59
5.14	อุณหภูมิคล้ายแก้ว T_g (^oC)เปรียบเทียบระหว่าง ENR-28, ENR-38,และ ENR-46...	60
5.15	จุดหลอมเหลว T_m(^oC)เปรียบเทียบระหว่าง ENR-28, ENR-38,และ ENR-46.....	61

คำย่อ

LOX	=	lipoxidase
ENR	=	epoxidized natural rubber
DRC	=	dry rubber content
FTIR	=	fourier transform infrared spectroscopy
MST	=	mechanical stability
NRC	=	non rubber content
DSC	=	differential scanning calorimetry
TSC	=	total solid content
VFA	=	volatile fatty acid
phr	=	part per hundred rubber
rpm	=	revolution per minute
µg	=	microgram