

รายงานการวิจัยเรื่อง

พอลิเมอร์นำไฟฟ้าและตอบสนองต่อไฟฟ้าเพื่อประยุกต์เป็นเซนเซอร์ แอคชูเอเตอร์ การปลดปล่อยยา และเซลล์เชื้อเพลิง  
ชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

หน่วยงาน: วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ระยะเวลา: 1 ตุลาคม 2558 – 30 กันยายน 2559

ผู้วิจัย: ศ. ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

## รายงานการวิจัยเรื่อง

พอลิเมอร์นำไฟฟ้าและตอบสนองต่อไฟฟ้าเพื่อประยุกต์เป็นเซนเซอร์ แอคชูเอเตอร์ การปลดปล่อยยา และเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

### ส่วนที่ 1

เยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีค่าการนำโปรตอนสูงจากวัสดุเชิงประกอบซีโอไลท์ชนิดซีเอสเอ็มไฟว์และซัลโฟเนทพอลิ(อีเทอร์อีโตนอีเทอร์ซัลโฟน) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง

(Effect of transition metals on the electrical conductivity response of dPPV/zeolite Y composites toward ketone vapors)

### ส่วนที่ 2

การศึกษาอิทธิพลของโลหะทรานซิชันต่อการตอบสนองทางไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบระหว่าง dPPV/Zeolites Y ภายใต้สภาวะไอระเหยของซีโตน

(Effect of transition metals on the electrical conductivity response of dPPV/Zeolite Y composites toward ketone vapors)

### ส่วนที่ 3

สมบัติเชิงกลทางไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาติน โดยศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนความยาวต่อความกว้าง อิทธิพลของสนามไฟฟ้า และอิทธิพลของอุณหภูมิ

(Electromechanical properties of multi-walled carbon nanotube/gelatin hydrogel composites: Effects of aspect ratios, electric field, and temperature)

### ส่วนที่ 4

อิทธิพลของลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนต่อการควบคุมการปลดปล่อยยาชนิดกรดเบนโซอิกจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน (PEDOT) และ แอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล

(Electrically controlled release of benzoic acid from poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/alginate matrix: Effect of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) morphology)

หน่วยงาน: วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผู้วิจัย: ศ. ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์

## กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ ทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๙

เลขหมู่

เลขทะเบียน 017845

วัน. เดือน. ปี 28 ส.ค. 61

## สารบัญเรื่อง

เรื่อง	หน้า
รายงานการวิจัย	2
กิตติกรรมประกาศ	3
ส่วนที่ 1	
บทคัดย่อภาษาไทย	5
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	5
บทนำ	5
วิธีการทดลอง	6
ผลการทดลอง	6
สรุปผลการทดลอง	9
ส่วนที่ 2	
บทคัดย่อภาษาไทย	10
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	10
บทนำ	10
วิธีการทดลอง	11
ผลการทดลอง	11
สรุปผลการทดลอง	17
ส่วนที่ 3	
บทคัดย่อภาษาไทย	17
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	18
บทนำ	18
วิธีการทดลอง	19
ผลการทดลอง	20
สรุปผลการทดลอง	24
ส่วนที่ 4	
บทคัดย่อภาษาไทย	25
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	25
บทนำ	26
วิธีการทดลอง	26
ผลการทดลอง	27
สรุปผลการทดลอง	31
บรรณานุกรม	
ส่วนที่ 1	31
ส่วนที่ 2	32
ส่วนที่ 3	33
ส่วนที่ 4	35
ภาคผนวก	
ส่วนที่ 1	38
ส่วนที่ 2	44
ส่วนที่ 3	56
ส่วนที่ 4	65
ประวัตินักวิจัยและคณะ	74

## ส่วนที่ 1

### 1. บทคัดย่อ

#### บทคัดย่อภาษาไทย

เยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีค่าการนำโปรตอนสูงจากวัสดุเชิงประกอบซีโอไลท์ชนิดซีเอสเอ็มไฟว์และซัลโฟเนทพอลิ(อีเทอร์ซีไดโนอีเทอร์ซัลโฟน) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง

วัสดุเชิงประกอบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนถูกเตรียมจากวิธีหล่อฟิล์มด้วยตัวทำละลายโดยการผสมซีโอไลท์ชนิดซีเอสเอ็มไฟว์ (ZSM-5) เข้ากับซัลโฟเนทพอลิ (อีเทอร์ซีไดโนอีเทอร์ซัลโฟน) หรือ S-PEKES วัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณซีโอไลท์ชนิดซีเอสเอ็มไฟว์เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร มีสมบัติเชิงกลที่ดี งานวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่าง Si ต่อ Al และปริมาณของซีโอไลท์ชนิดซีเอสเอ็มไฟว์ ต่อการนำโปรตอน การซึมผ่านของเมทานอล สมบัติเชิงกล และความเสถียรต่อความร้อนของวัสดุเชิงประกอบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยเทคนิค FTIR, TGA, LCR meter และ Gas Chromatography ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้จะถูกเปรียบเทียบกับ S-PEKES บริสุทธิ์และ Nafion 117

#### บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

High proton conductivity ZSM-5/sulfonated poly(ether ketone ether sulfone) (S-PEKES) composite proton exchange membrane for using in direct methanol fuel cell.

Composited proton exchange membranes consisting of ZSM-5 embedded in sulfonated poly(ether ketone ethersulfone) (S-PEKES) are fabricated by solvent casting technique in a dispersed zeolite polymer solution. Composite membranes with ZSM-5 content up to 10% v/v exhibit good mechanical properties. The influences of Si/Al and amount of the ZSM-5 on the proton conductivity, methanol permeability, physical properties, and thermal stability of the membranes are investigated. The composite membranes are characterized by FTIR, TGA, LCR meter, and GC techniques. The important properties of the composite membrane are compared with the pristine S-PEKES and Nafion 117 membranes, CBV 2314/S-PEKES composite membrane with 2% v/v ZSM-5 content shows the highest selectivity  $\sim 2.12 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### 2. บทนำ

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง (DMFC) เป็นพลังงานทดแทนแหล่งใหม่ที่น่าสนใจ โดยสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นแหล่งให้พลังงานในอุปกรณ์ต่างๆ เช่น โทรศัพท์ คอมพิวเตอร์ เป็นต้น โดยมีเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEM) ที่เป็นฟิล์มพอลิเมอร์อยู่ภายใน ทำหน้าที่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยมีคุณสมบัติยอมให้โปรตอนผ่านและป้องกันการซึมผ่านของเมทานอล โดยในปัจจุบันนี้เยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีขายในท้องตลาดคือ เนฟิออน (Nafion) แต่มีข้อเสียของเนฟิออน คือ มีค่าการซึมผ่านของเมทานอลสูง และไม่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูง และมีราคาสูง ในงานวิจัยนี้จึงพัฒนาเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนชนิดใหม่ที่มีค่าการนำโปรตอนสูง เสถียรภาพต่อความร้อนดี และราคาถูก

จากงานวิจัยที่ผ่านมา มีการพัฒนาเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEM) หลายประเภท เช่น เปอร์ฟลูออรีเนท พาร์เซียลฟลูออรีเนท นอนฟลูออรีเนท เยื่อเลือกผ่านโปรตอนผสมกรดเบส และเยื่อเลือกผ่านชนิดวัสดุเชิงประกอบ โดยเยื่อเลือกผ่านชนิดนอนฟลูออรีเนทจะมีสายโซ่หลักเป็นหมู่อะโรมาติก เช่น ซัลโฟเนทพอลิเอธิร์ซีไดโนอีเทอร์ซัลโฟน ซึ่งมีค่าการนำโปรตอนดีเยี่ยม รวมทั้งเป็นพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมพลาสติกที่มีเยื่อเลือกผ่านโปรตอนทางเคมีและทางความร้อนดี มีความเป็นอนวน มีความแข็งแรงเชิงกลดีเยี่ยม และมีราคาค่อนข้างถูก เมื่อเปรียบเทียบกับ Nafion

ในงานวิจัยนี้ทำการพัฒนาเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนจากวัสดุเชิงประกอบ ที่มีสามารถในการแข่งขันกับเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนจาก Nafion ที่วางขายตามท้องตลาด โดยมีค่าการนำโปรตอนสูงกว่า มีการซึมผ่านของเมทานอลต่ำกว่า และมีความเสถียรต่อสารเคมีและความร้อนสูงกว่าเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนจาก Nafion วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ การนำซีโอไลท์ชนิดซีเอสเอ็มไฟว์ (ZSM-5) มาเตรียมเป็นพอลิเมอร์เชิงประกอบ เพื่อเพิ่มสมบัติการนำโปรตอนของเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

โดยทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่าง Si ต่อ Al และปริมาณของ ZSM-5 ในวัสดุเชิงประกอบที่มีซัลโฟเนทพอลิ (อีเทอร์คีโตนอีเทอร์ซัลโฟเน) หรือ S-PEKES เป็นเนื้อพื้น ทำการขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบดังกล่าวด้วยวิธีหล่อฟิล์มโดยตัวทำละลาย โดยการผสม S-PEKES ที่ระดับซัลโฟเนชันเท่ากับ 0.66 โดยใช้เทคนิค LCR FTIR TGA GC ในการวิเคราะห์คุณสมบัติทั้งหมดของวัสดุเชิงประกอบดังกล่าว โดยเปรียบเทียบกับ S-PEKES และ Nafion 117

### 3. วิธีการทดลอง

3.1 ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับงานวิจัย รวมทั้งสั่งซื้อเครื่องแก้วและสารเคมี

3.2 สังเคราะห์พอลิ (อีเทอร์คีโตนอีเทอร์ซัลโฟเน) หรือ PEKES และซัลโฟเนทพอลิ (อีเทอร์คีโตนอีเทอร์ซัลโฟเน) หรือ S-PEKES เริ่มจาก PEKES ที่ระดับและซัลโฟเนท 0.66 สังเคราะห์โดยมอนอเมอร์สองชนิด คือ 4, 4'-dichlorobenzophenone และ bisphenol S ผ่านปฏิกิริยา nucleophilic โดยมอนอเมอร์ทั้งสองถูกผสมในตัวทำละลาย ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ และไทลูอินและเติม โปแตสเซียมคาร์บอเนต ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ได้ผง PEKES จากนั้นนำไปซัลโฟเนชัน (Sulfonation) โดยการดซัลฟิวริกเข้มข้น และตกตะกอนในน้ำแข็ง และขึ้นรูปฟิล์มโดยการหล่อฟิล์มโดยใช้ไดเมทิลซัลฟอกไซด์

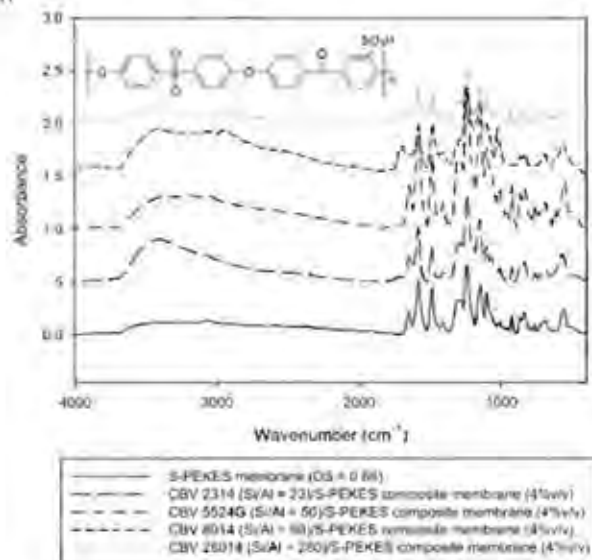
3.3 เตรียมตัวอย่างวัสดุเชิงประกอบระหว่างซีโอไลท์ชนิดซีเอสเอ็มไฟว์หรือ ZSM-5) และ ซัลโฟเนทพอลิ (อีเทอร์คีโตนอีเทอร์ซัลโฟเน) เพื่อวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะโดยเครื่องมือวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์

3.4 พิสูจน์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR) คุณสมบัติความเสถียรทางความร้อนด้วย Thermogravimetric Analysis (TGA) ค่าการนำโปรตอนโดยเครื่อง LCR meter ค่าการซึมผ่านของเมทานอลโดยเครื่อง Gas Chromatography (GC) คุณสมบัติเชิงกลโดย Universal Testing

### 4. ผลการทดลอง

#### 4.1 การวิเคราะห์โดยเทคนิค FTIR

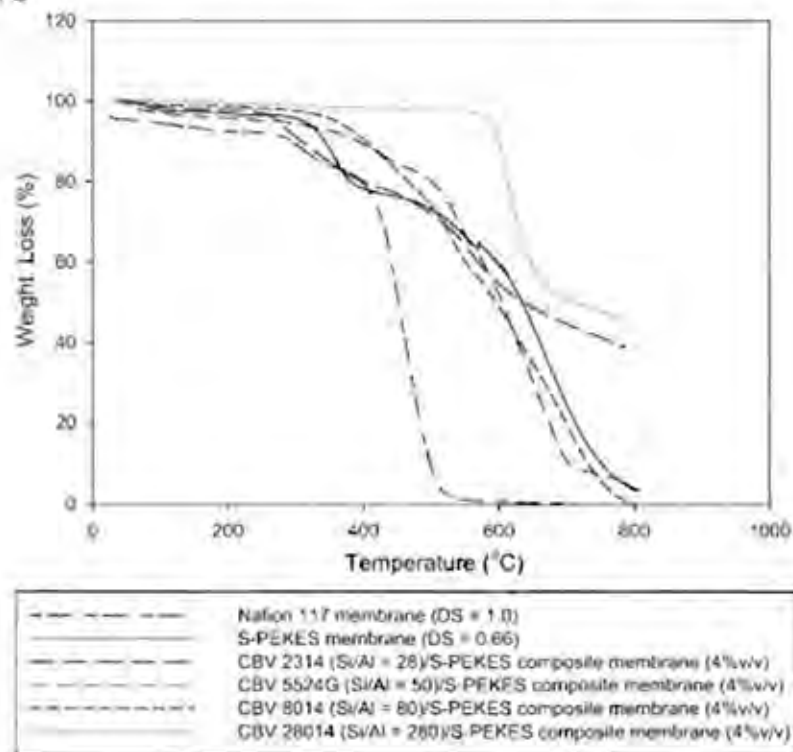
FTIR สเปกตรัมของเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนชนิดวัสดุเชิงประกอบที่มีซีโอไลท์ชนิดซีเอสเอ็มไฟว์ (ZSM-5) ที่มีอัตราส่วนระหว่าง Si ต่อ Al เท่ากับ 23 50 80 และ 280 เป็นส่วนผสม 4 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และ S-PEKES ที่ระดับซัลโฟเนชันเท่ากับ 0.66 แสดงในรูปที่ 1 พบการยืดของหมู่ไฮดรอกซิล ในช่วง  $3700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  และการยืดของหมู่ฟังก์ชันของ S-PEKES ในช่วง  $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$



รูปที่ 1 FTIR สเปกตรัมของ S-PEKES และวัสดุเชิงประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES

#### 4.2 การวิเคราะห์โดยเทคนิค TGA

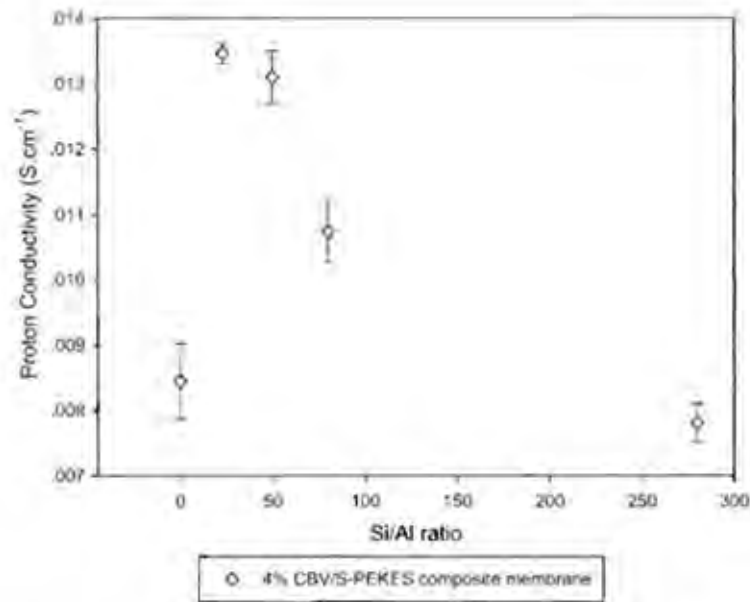
เทอร์โมแกรมของเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนจาก Nafion 117, S-PEKES และวัสดุเชิงประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES ที่ความเข้มข้น ของ ZSM-5 4 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ที่อัตราส่วนระหว่าง Si ต่อ Al เท่ากับ 23 50 80 และ 280 แสดงในรูปที่ 2 Nafion 117 ในขั้นแรกพบ การสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 250 ถึง 400 องศาเซลเซียส ในขั้นที่สองเกิดขึ้นที่ 400 องศาเซลเซียส ส่วน SPEKES พบการสลายตัวในขั้นแรกในช่วงอุณหภูมิที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส แสดงการหลุดออกของกรดซัลโฟนิก การลดน้ำหนักในขั้นที่สองในช่วงอุณหภูมิ 420 ถึง 450 องศาเซลเซียส แสดงการสลายตัวของโครงสร้างหลัก S-PEKES สำหรับเทอร์โมแกรมของวัสดุเชิงประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES แสดงถึงการเสถียรต่อความร้อนสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเทอร์โมแกรมของ Nafion 117 และ S-PEKES โดยการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุเชิงประกอบเริ่มในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส แสดงถึงการสลายตัวของ S-PEKES และการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุเชิงประกอบเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก เมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่าง Si ต่อ Al โดยอุณหภูมิการสลายตัวประมาณ 600 องศาเซลเซียส ดังนั้น วัสดุเชิงประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES มีความเสถียรทางความร้อนสูงกว่า Nafion 117 โดยวัสดุเชิงประกอบดังกล่าวมีความเสถียรทางความร้อนที่สูงมาก และไม่เสื่อมสลายในช่วงอุณหภูมิ 25 ถึง 120 องศาเซลเซียส ซึ่งเหมาะสำหรับใช้ในโปรแกรมประยุกต์ DMFC



รูปที่ 2 เทอร์โมแกรมของเยื่อแลกเปลี่ยนจาก S-PEKES Nafion117 และวัสดุเชิงประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES

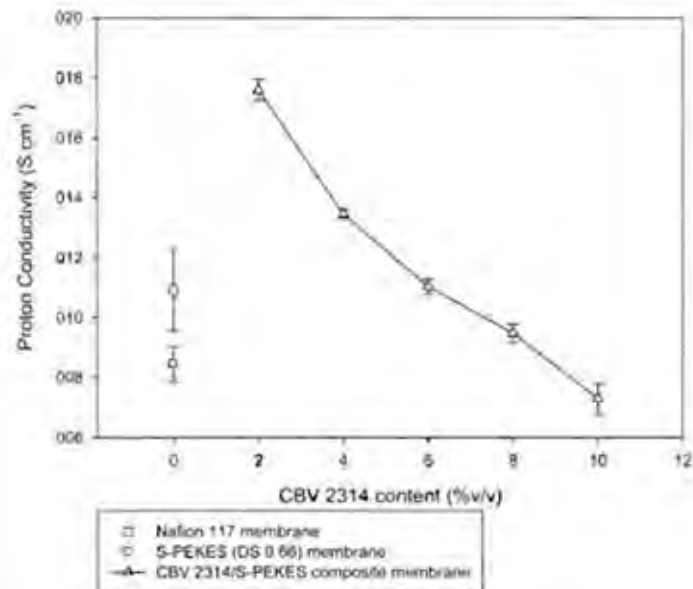
#### 4.3 ค่าการนำโปรตอนของวัสดุเชิงประกอบโดยการวิเคราะห์จากเครื่อง LCR meter

ค่าการนำโปรตอน ( $\sigma$ ) เป็นคุณสมบัติสำคัญของเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน ซึ่งเป็นตัวบ่งบอกประสิทธิภาพของ PEMFC และ DMFC โดยค่าการนำโปรตอน ( $\sigma$ ) ของ S-PEKES ที่ระดับซิลโฟเนต 0.66 และค่าการนำโปรตอน ( $\sigma$ ) ของวัสดุเชิงประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES ที่อัตราส่วนระหว่าง Si ต่อ Al เท่ากับ 23 50 80 และ 280 ที่อุณหภูมิห้อง มีค่าเท่ากับ  $8.45 \times 10^{-3} \pm 5.75 \times 10^{-4}$ ,  $1.35 \times 10^{-2} \pm 1.53 \times 10^{-3}$ ,  $1.31 \times 10^{-2} \pm 4.00 \times 10^{-3}$ ,  $1.07 \times 10^{-2} \pm 4.73 \times 10^{-3}$  และ  $7.81 \times 10^{-3} \pm 2.93 \times 10^{-4}$  S/cm ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3 โดยวัสดุเชิงประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES ที่อัตราส่วนระหว่าง Si ต่อ Al ของ ZSM-5 เท่ากับ 23 หรือ CBV 2314 มีค่าการนำโปรตอนสูงที่สุด โดยสูงกว่า Nafion 117 ประมาณ 1.24 เท่า และสูงกว่า S-PEKES ประมาณ 1.60 เท่า และวัสดุเชิงประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES ที่มีอัตราส่วนระหว่าง Si ต่อ Al ต่ำ จะมีค่าการนำโปรตอนสูง เป็นผลมาจากสภาพความเป็นขั้วที่ต่ำกว่า



รูปที่ 3 ค่าการนำโปรตอนของเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนจาก S-PEKES บริสุทธิ์ Nafion117 และวัสดุเชิงประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES ที่อัตราส่วนระหว่าง Si ต่อ Al ของ ZSM-5 ต่างกัน

จากอิทธิพลของปริมาณ ZSM-5 ในวัสดุเชิงประกอบประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES ต่อค่าการนำโปรตอน ดังแสดงในรูปที่ 4 พบว่า วัสดุเชิงประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES ที่มีปริมาณ ZSM-5 ที่มีอัตราส่วนระหว่าง Si ต่อ Al เท่ากับ 23 หรือ CBV 2314 เท่ากับ 2 4 6 8 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร มีค่าการนำโปรตอนเท่ากับ  $1.76 \times 10^{-2} \pm 3.16 \times 10^{-4}$ ,  $1.35 \times 10^{-2} \pm 1.52 \times 10^{-4}$ ,  $1.10 \times 10^{-2} \pm 2.52 \times 10^{-4}$ ,  $9.47 \times 10^{-3} \pm 3.06 \times 10^{-4}$  และ  $7.30 \times 10^{-3} \pm 5.15 \times 10^{-4}$  ตามลำดับ วัสดุเชิงประกอบประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES มีค่าการนำโปรตอนสูงที่สุด เมื่อใช้ ZSM-5 เท่ากับ 2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร โดยมีค่าการนำโปรตอนสูงกว่า Nafion 117 ประมาณ 1.61 เท่า และสูงกว่า SPEKES ประมาณ 2.08 เท่า



รูปที่ 4 ค่าการนำโปรตอนของเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนจาก S-PEKES, Nafion117 และวัสดุเชิงประกอบระหว่าง ZSM-5 (CBV2314) และ S-PEKES ที่มีปริมาณของ ZSM-5 ต่างกัน



#### 4.4 ค่าการซึมผ่านของเมทานอล

การซึมผ่านของเมทานอลเป็นปัญหาสำคัญของ DMFC โดยมีที่จะซึมผ่านจากฝั่งแอโนดมายังแคโทด ทำให้เกิดผลเสียคือสูญเสียเมทานอลและลดประสิทธิภาพของ DMFC ตารางที่ 1 แสดงค่าการซึมผ่านของเมทานอลโดยทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส ค่าการซึมผ่านของ Nafion 117 SPEKES และวัสดุเชิงประกอบประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES ที่อัตราส่วนระหว่าง Si ต่อ Al เท่ากับ 23 50 80 และ 280 มีค่าเท่ากับ  $1.41 \times 10^{-6}$ ,  $1.03 \times 10^{-7}$ ,  $7.85 \times 10^{-8}$  และ  $6.34 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s ตามลำดับ ค่าการซึมผ่านของเมทานอลของวัสดุเชิงประกอบประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES มีค่าต่ำกว่า Nafion 117 ประมาณ 18 เท่า และต่ำกว่า SPEKES ประมาณ 1.32 เท่า

สำหรับอิทธิพลของ ZSM-5 ต่อค่าการซึมผ่านของเมทานอลของวัสดุเชิงประกอบประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES พบว่า วัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณปริมาณ ZSM-5 เท่ากับ 2 4 6 8 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร มีค่าเท่ากับ  $8.32 \times 10^{-8}$ ,  $7.86 \times 10^{-8}$ ,  $7.27 \times 10^{-8}$  และ  $5.26 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s ตามลำดับ โดยค่าการซึมผ่านของเมทานอลลดลงเมื่อมีการเติม ZSM-5 เนื่องจากโมเลกุลของเมทานอลถูกดูดซับ และถูกปิดกั้นด้วยซีโอไลท์ในขณะที่เกิดการแพร่

ตารางที่ 1 คุณสมบัติของเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนจาก S-PEKES บริสุทธิ์ Nafion117 บริสุทธิ์ และวัสดุเชิงประกอบระหว่าง ZSM-5) และ S-PEKES

PEM Composite	Si/Al	Zeolite (%)	Thickness (cm)	Methanol permeability (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Proton conductivity (S·cm <sup>-1</sup> )	Membrane selectivity (s·S·cm <sup>-1</sup> )	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	Elongation at break (%)
Nafion 117 membrane (DS = 1.0)	0	0	0.0200	1.41E-06	1.09E-02	7.72E+03	28.4	100	329.2
S-PEKES membrane (DS = 0.6)	0	0	0.0278	1.03E-07	8.43E-03	8.16E+04	73.4 ± 0.25	16296.87 ± 7554	6.91 ± 0.46
CBV 2314/5-PEKES composite membrane	23	2	0.0286	8.32E-08	1.76E-02	2.12E+05	17.24 ± 0.73	21378.65 ± 162.95	5.31 ± 0.22
CBV 2314/5-PEKES composite membrane	23	4	0.0314	7.86E-08	1.59E-02	1.71E+05	31.78 ± 0.15	28557.35 ± 237	4.87 ± 1.10
CBV 2314/5-PEKES composite membrane	23	6	0.0327	7.27E-08	1.10E-02	1.52E+05	53.52 ± 1.71	36334.91 ± 116	4.71 ± 0.48
CBV 2314/5-PEKES composite membrane	23	8	0.0329	6.45E-08	9.47E-03	1.47E+05	76.68 ± 0.90	41857 ± 224	3.87 ± 0.22
CBV 2314/5-PEKES composite membrane	23	10	0.0330	5.27E-08	7.30E-03	1.39E+05	82.66 ± 0.50	47644 ± 280	3.55 ± 0.74
CBV 5524/5-PEKES composite membrane	50	4	0.0327	7.74E-08	1.31E-02	1.89E+05	29.44 ± 0.38	27311 ± 265	4.32 ± 0.11
CBV 8014/5-PEKES composite membrane	80	4	0.0328	7.53E-08	1.07E-02	1.43E+05	30.21 ± 0.59	26348 ± 319	3.95 ± 0.57
CBV 28014/5-PEKES composite membrane	280	4	0.0347	6.34E-08	7.81E-03	1.23E+05	32.23 ± 0.39	30864 ± 169	4.55 ± 0.17

#### 5. สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการเตรียมเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนจากวัสดุเชิงประกอบระหว่างซีโอไลท์ชนิดซีเอสเอ็มไฟว์ หรือ ZSM-5 และซิลโฟเนทพอลิ (อีเทอร์ซิโตนอีเทอร์ซิลโฟเน) หรือ S-PEKES ที่มีความเสถียรทางความร้อนสูงเนื่องจากเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส โดย ZSM-5 ช่วยเพิ่มค่าการนำโปรตอน เมื่อเปรียบเทียบกับ SPEKES และ Nafion 117 ซึ่งค่าการนำโปรตอนแปรผันตามอัตราส่วนระหว่าง Si ต่อ Al และปริมาณของ ZSM-5 นอกจากนี้ค่าการซึมผ่านของเมทานอลของวัสดุเชิงประกอบประกอบระหว่าง ZSM-5 และ S-PEKES ลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับ S-PEKES และ Nafion 117 เนื่องจาก ZSM-5 ชัดขวางการแพร่ของเมทานอล โดยวัสดุเชิงประกอบที่มี ZSM-5 (อัตราส่วนระหว่าง Si ต่อ Al เท่ากับ 23) ปริมาณ 2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรถูกเลือกเพื่อใช้เป็นเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน เนื่องจากมีสมบัติที่ดีสำหรับการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรงได้อย่างมีประสิทธิภาพ

## ส่วนที่ 2

### 1. บทคัดย่อ

#### บทคัดย่อภาษาไทย

การศึกษาอิทธิพลของโลหะทรานซิชันต่อการตอบสนองทางไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบระหว่าง dPPV/Zeilites Y ภายใต้สภาวะไอระเหยของคีโตน

วัสดุเชิงประกอบระหว่างพอลิพาราฟีนิลีน ไวนิลีน (poly(*p*-phenylene vinylene หรือ dPPV) ที่ผ่านการได้ป และซีโอไลท์วาย (Zeolite Y) ที่ผ่านการดัดแปรโดยการแลกเปลี่ยนไอออน เป็นการปรับปรุงค่าการเลือกจำเพาะ และค่าความไวในการตอบสนองของวัสดุ โดยทดสอบในระบบที่สัมผัสกับไอระเหยของคีโตนที่ต่างกันสามชนิด คือ อะซิโตน เมทิลเอทิลคีโตน (MEK) และ เมทิวไอโซบิวทิลคีโตน (MIBK) โดยทำการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลท์วาย หรือ NaY กับโลหะทรานซิชันชนิดประจุบวกสามชนิด คือ  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่เปอร์เซ็นต์การแลกเปลี่ยนไอออน 80 เปอร์เซ็นต์ โดยการศึกษาอิทธิพลของชนิดของโลหะทรานซิชันชนิดประจุบวก อิทธิพลของชนิดของไอระเหยของคีโตน และอิทธิพลของความเข้มข้นของไอระเหยของคีโตน จากผลการทดลอง พบว่า 80CuNaY มีค่าการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าและค่าความไวในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าสูงสุด เมื่อทำการทดสอบโดยสัมผัสกับไอระเหยของอะซิโตน ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 30,000 ppm ในทางกลับกัน 80FeNaY มีค่าการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าและค่าความไวในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าต่ำสุด เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโครงสร้างของซีโอไลท์วาย กับไอออนชนิดประจุบวก และเมื่อเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบระหว่าง 80CuNaY และ dPPV พบว่า วัสดุเชิงประกอบดังกล่าวมีค่าการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าและค่าความไวในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าสูงสุด เมื่อสัมผัสกับไอระเหยของอะซิโตน และมีค่าต่ำสุดเมื่อสัมผัสกับไอระเหยของ MIBK นอกจากนี้ วัสดุเชิงประกอบดังกล่าวยังสามารถตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าที่ความเข้มข้นของไอระเหยของอะซิโตนลดลง เป็น 5 ppm

#### บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Effect of transition metals on the electrical conductivity response of dPPV/Zeolite Y composites toward ketone vapors

Doped poly(*p*-phenylene vinylene) (dPPV) is mixed with modified zeolite Y to improve the selective and sensitive response of zeolite Y toward three different ketone vapors (acetone, methyl ethyl ketone, and methyl iso-butyl ketone), which are known as the toxic components. Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na<sup>+</sup>) or NaY is ion exchanged with transition cations, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>2+</sup>, at 80% cation exchanged to prepare 80CuNaY, 80NiNaY, and 80FeNaY. In this work, the effects of transition cations, ketone vapor type, and ketone vapor concentration are systematically investigated. The highest electrical conductivity response and sensitivity toward acetone vapor at the vapor concentration of 30,000 ppm is obtained with 80CuNaY, whereas 80FeNaY shows the lowest values due to the electrostatic interaction between the zeolite framework and the cation. dPPV is mixed with 80CuNaY and exposed to the three ketone vapors. The electrical conductivity response and sensitivity of the composites toward acetone exhibits the highest values, whereas with MIBK they show the lowest value. After mixing of 80CuNaY with dPPV, the minimum vapor concentration toward acetone vapor decreases from 9 to 5 ppm. The response of the composite is irreversible as evidenced by Fourier transform infrared and atomic force microscopy techniques.

## 2. บทนำ

มลพิษทางอากาศ เป็นผลมาจากการใช้ผลิตภัณฑ์ประเภทปิโตรเลียมและปิโตรเคมี ซึ่งก่อให้เกิดแก๊สพิษ และโอโรเซเหยของสารเคมี ดังนั้น จึงมีความจำเป็นในการพัฒนาวัสดุที่สามารถใช้ในการตรวจวัดแก๊สพิษ และโอโรเซเหยของสารเคมี ให้มีการตอบสนองของวัสดุสูงขึ้น และมีความสามารถในการเลือกจำเพาะของวัสดุที่ดี รวมทั้งต้นทุนในการผลิตต่ำ โดยมีวัสดุหลายชนิดที่ถูกใช้เป็นวัสดุในการตรวจวัดแก๊ส เช่น พอลิเมอร์นำไฟฟ้า วัสดุที่มีรูพรุน และโลหะออกไซด์

ซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่มีรูพรุน ซึ่งนิยมใช้เป็นวัสดุในการตรวจวัดแก๊สอย่างแพร่หลาย เช่น Zeolite X Zeolite Y ZSM-5 และ Mordenite เนื่องจากวัสดุเหล่านี้ มีคุณสมบัติในการดูดซับแก๊ส และการแยกแก๊สที่ดี แต่อย่างไรก็ตาม ซีโอไลต์ยังคงมีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำ จึงได้มีการปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของซีโอไลต์ โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่าง Si ต่อ Al โดยการนำซีโอไลต์มาผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน และการเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้า

กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ กับ ธาตุหมู่อัลคาไลน์ หรือ ธาตุหมู่อัลคาไลน์เอิร์ท และโลหะทรานซิชัน เป็นวิธีการที่ใช้ในการปรับปรุงค่าการตอบสนองและค่าความไวในการตอบสนองของซีโอไลต์ รวมทั้งการนำซีโอไลต์ที่ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนมาผสมกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เป็นการเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของซีโอไลต์ เพื่อเพิ่มการตอบสนองต่อแก๊สพิษ และโอโรเซเหยของสารเคมี

พอลิฟาราฟีนิวลีน ไวนิลีน (Poly(*p*-Phenylene Vinylene)) หรือ PPV เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่ง ซึ่งนิยมใช้เป็นวัสดุตรวจวัดแก๊ส เนื่องจาก PPV มีค่าการนำไฟฟ้าสูง มีสมบัติเชิงกลที่ดี มีความเสถียรต่อสารเคมี และสังเคราะห์ง่าย อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่า PPV มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง แต่ยังคงมีค่าการเลือกจำเพาะต่อแก๊ส และค่าการดูดซับแก๊สต่ำ จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าการเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบระหว่างซีโอไลต์และพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เป็นวิธีที่สามารถเพิ่มสมบัติการเลือกจำเพาะต่อแก๊ส ค่าการดูดซับแก๊ส และค่าการนำไฟฟ้า ของวัสดุตรวจวัดแก๊ส

งานวิจัยนี้ ทำการศึกษากระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยโลหะทรานซิชัน  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{2+}$  ของซีโอไลต์วาย เพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของซีโอไลต์วาย ภายใต้สภาวะโอโรเซเหยของคีโตน โดยศึกษาอิทธิพลของชนิดโลหะทรานซิชัน และความเข้มข้นของโอโรเซเหยของคีโตนสามชนิด คือ อะซีโตน เมทิลเอทิลคีโตน (MEK) และ เมทิลไอโซบิวทิลคีโตน (MIBK)

## 3. การทดลอง

3.1 ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับงานวิจัย รวมทั้งสั่งซื้อเครื่องแก้วและสารเคมี

3.2 เตรียมวัสดุดิบ

### 3.2.1 สังเคราะห์ PPV และ dPPV

มอนอเมอร์ หรือ *p*-Xylene-bis(Tetrahydrothio-Phenium Chloride) สังเคราะห์จาก  $\alpha,\alpha$ -Dichloro-*p*-Xylene และ Tetrahydrothiophene ทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ผง PPV มีลักษณะสีเหลืองสว่าง จากนั้นทำการได้บโดยเติมสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 18 โมลาร์ ที่อัตราส่วนโมลระหว่าง มอนอเมอร์กับและสารละลายกรดซัลฟิวริก 1:100 ได้ผง dPPV ที่มีลักษณะเป็นสีน้ำตาลดำ

### 3.2.2 กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน

เติมสารละลาย  $\text{CuCl}_2$   $\text{NiCl}_2$  และ  $\text{FeSO}_4$  ที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ลงในซีโอไลต์วาย 5 กรัม จากนั้นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส กรองซีโอไลต์วาย และล้างด้วยน้ำกลั่น 5 ครั้ง

### 3.2.3 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ dPPV\_ Zeolite Y

ผสม dPPV กับ ซีโอไลทวาย ซึ่งทำหน้าที่เป็นวิภาคต่อเนื้อในวัสดุเชิงประกอบ โดยมีปริมาณของ dPPV เป็น 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จากนั้นทำการขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบดังกล่าวด้วยการอัดลงในแม่พิมพ์ที่แรงอัด 6 กิโลนิวตัน

### 3.3 การวิเคราะห์ PPV dPPV และวัสดุเชิงประกอบ dPPV\_ Zeolite Y

วิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วย Sorptomatic-1990 โดยหาขนาดของรูพรุน และพื้นที่ผิวของซีโอไลทวาย หาเปอร์เซ็นต์ของการแลกเปลี่ยนไอออนด้วย Atomic Adsorption Spectrometer (Spectra A300; Varian) พิสูจน์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR) ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; Hitachi, SU1510) วัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยเครื่อง Voltage supplier (Keithley, 6517A)

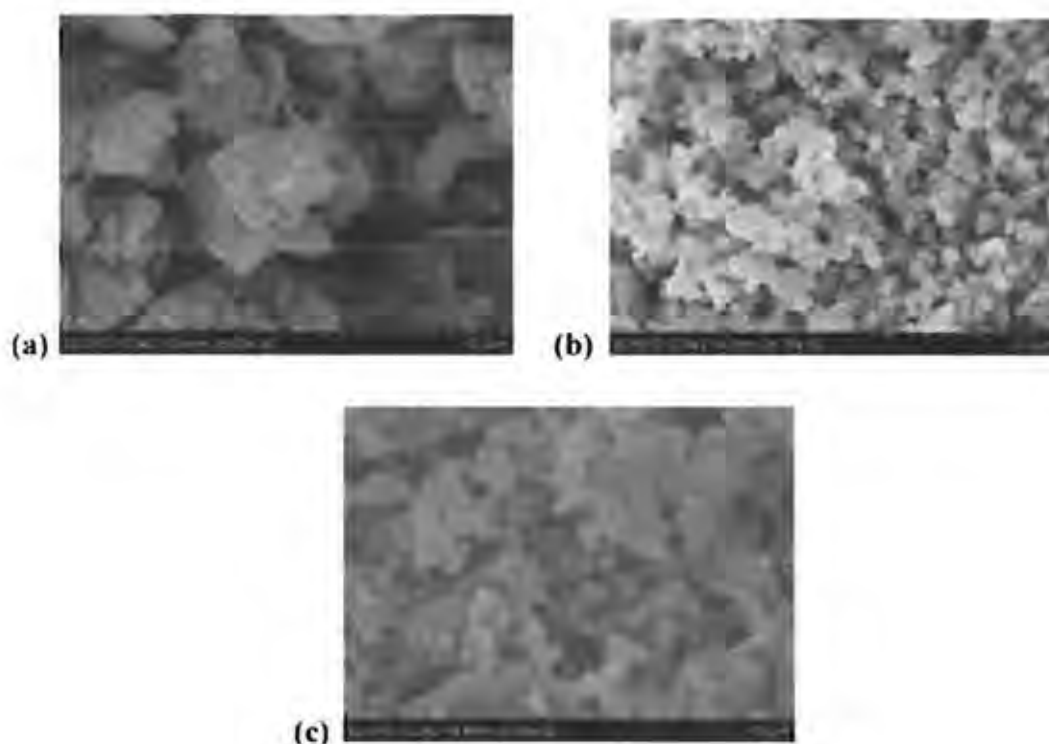
## 4. ผลการทดลอง

### 4.1 การวิเคราะห์ dPPV ซีโอไลทวายที่ผ่านการดัดแปร และวัสดุเชิงประกอบ dPPV\_ Zeolite Y

ตารางที่ 1 แสดงการวิเคราะห์ข้อมูลและค่าการนำไฟฟ้าของซีโอไลทวายที่ผ่านการดัดแปรโดยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยโลหะทรานซิชัน 3 ชนิด คือ  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{2+}$  โดยเปอร์เซ็นต์โดยโมลของไอออนชนิดประจุบวกของ  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{2+}$  มีค่าเท่ากับ 79, 84 และ 90 ตามลำดับ เมื่อใช้ระยะเวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 1 การวิเคราะห์ข้อมูลและค่าการนำไฟฟ้าของซีโอไลทวายที่ผ่านการดัดแปร

Sample	Sample Code	Percent Mole of Cation	EN	Cationic Radii (Å)	Median Pore Width (Å)	Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\sigma_{air}$ (S/cm)
Zeolite Y (Si/Al = 5.1, $\text{Na}^+$ )	NaY	100% $\text{Na}^+$	0.93	1.16 ( $\text{Na}^+$ )	$7.4875 \pm 0.34$	$617.0 \pm 7.0$	$2.50 \cdot 10^{-3} \pm 2.51 \cdot 10^{-5}$
Zeolite Y (Si/Al = 5.1, $\text{Na}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ )	80CuNaY	79% $\text{Cu}^{2+}$ , 21% $\text{Na}^+$	0.93	1.16 ( $\text{Na}^+$ ), 0.87 ( $\text{Cu}^{2+}$ )	$7.092 \pm 0.04$	$526.0 \pm 2.0$	$5.67 \cdot 10^{-3} \pm 7.08 \cdot 10^{-5}$
Zeolite Y (Si/Al = 5.1, $\text{Na}^+$ , $\text{Ni}^{2+}$ )	80NiNaY	84% $\text{Ni}^{2+}$ , 16% $\text{Na}^+$	0.93	1.16 ( $\text{Na}^+$ ), 0.83 ( $\text{Ni}^{2+}$ )	$7.656 \pm 0.03$	$506.0 \pm 6.0$	$3.51 \cdot 10^{-3} \pm 1.15 \cdot 10^{-5}$
Zeolite Y (Si/Al = 5.1, $\text{Na}^+$ , $\text{Fe}^{2+}$ )	80FeNaY	90% $\text{Fe}^{2+}$ , 10% $\text{Na}^+$	0.93	1.16 ( $\text{Na}^+$ ), 0.75 ( $\text{Fe}^{2+}$ )	$7.326 \pm 0.39$	$535.0 \pm 4.0$	$2.44 \cdot 10^{-3} \pm 1.66 \cdot 10^{-5}$



รูปที่ 1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา: (a) dPPV ที่กำลังขยาย 5000X (b) 80CuNaY ที่กำลังขยาย 5000X และ (c) dPPV-[90]80CuNaY ที่กำลังขยาย 5000X.

จากรูปที่ 1 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ dPPV Zeolite Y(80CuNaY) และวัสดุเชิงประกอบ dPPV-[90]80CuNaY โดยลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ dPPV Zeolite Y(80CuNaY) และวัสดุเชิงประกอบ dPPV-[90]80CuNaY มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน

#### 4.2 การตอบสนองแบบชั่วคราวของซีโอไลท์วาย และวัสดุเชิงประกอบ dPPV-[90]80CuNaY

ตารางที่ 2 แสดงค่า Inductions time (Ti) และ Recovery time (Tr) ของซีโอไลท์วาย และวัสดุเชิงประกอบ dPPV-[90]80CuNaY ซึ่งค่า induction time ของ 80CuNaY 80CuNiNaY NaY และ 80FeNaY เมื่อสัมผัสกับไอระเหยของคีโตนที่ความเข้มข้น 30,000 ppm ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ เท่ากับ  $38 \pm 1$ ,  $40 \pm 1$ ,  $42 \pm 2$  และ  $45 \pm 1$  นาที ตามลำดับ และมีค่า recovery time เท่ากับ  $31 \pm 2$ ,  $32 \pm 1$ ,  $27 \pm 2$ , และ  $38 \pm 1$  นาที ตามลำดับ จึงพบว่า 80CuNaY มีค่า Inductions time น้อยที่สุด เนื่องจาก  $\text{Na}^+$  เป็น อัลคาไลน์ชนิดประจุบวก ซึ่งมีค่า Electronegativity (EN) เท่ากับ 0.93 ต่ำกว่า  $\text{Cu}^{2+}$  ซึ่งมีค่า EN เท่ากับ 1.372 และ  $\text{Na}^{2+}$  มีค่า EN น้อยที่สุดเท่ากับ 0.367 สำหรับ NaY มีค่า Recovery time น้อยที่สุดเป็นผลมาจากค่า EN โดย  $\text{Na}^+$  มีค่า EN เท่ากับ 0.93 มีค่าน้อยกว่าค่า EN ของ  $\text{Cu}^{2+}$  ซึ่งมีค่า EN เท่ากับ 1.372  $\text{Ni}^{2+}$  มีค่า EN เท่ากับ 1.367 และ  $\text{Fe}^{2+}$  มีค่า EN เท่ากับ 1.292 ตามลำดับ โดยค่า EN ต่ำส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างส่วนที่มีความว่องไว กับไอระเหยของสารเคมีที่ความเข้มข้นต่ำ ดังนั้น 80CuNaY จึงเหมาะสำหรับนำไปใช้ในการศึกษาอิทธิพลของชนิดของไอระเหยของคีโตน และปริมาณความเข้มข้นของ dPPV ซึ่งค่า Induction time ของ 80CuNaY เมื่อสัมผัสกับไอระเหยของ อะซิโตน MEK และ MIBK ที่ความเข้มข้นของไอระเหย 30,000 ppm เท่ากับ  $38 \pm 1$ ,  $35 \pm 2$  และ  $18 \pm 2$  นาที ตามลำดับ และ ค่า Recovery time เท่ากับ  $31 \pm 2$ ,  $13 \pm 1$  และ  $12 \pm 2$  นาที ตามลำดับ ค่า Induction time และ ค่า Recovery time ขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุลของคีโตน ซึ่งโมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่าสามารถแทรกผ่านโครงสร้างของ ซีโอไลท์วายได้ง่ายกว่า และใช้เวลาในการดูดซับ และการคายซับนานกว่า จึงต้องใช้เวลาานกว่าในการเข้าสภาวะสมดุล

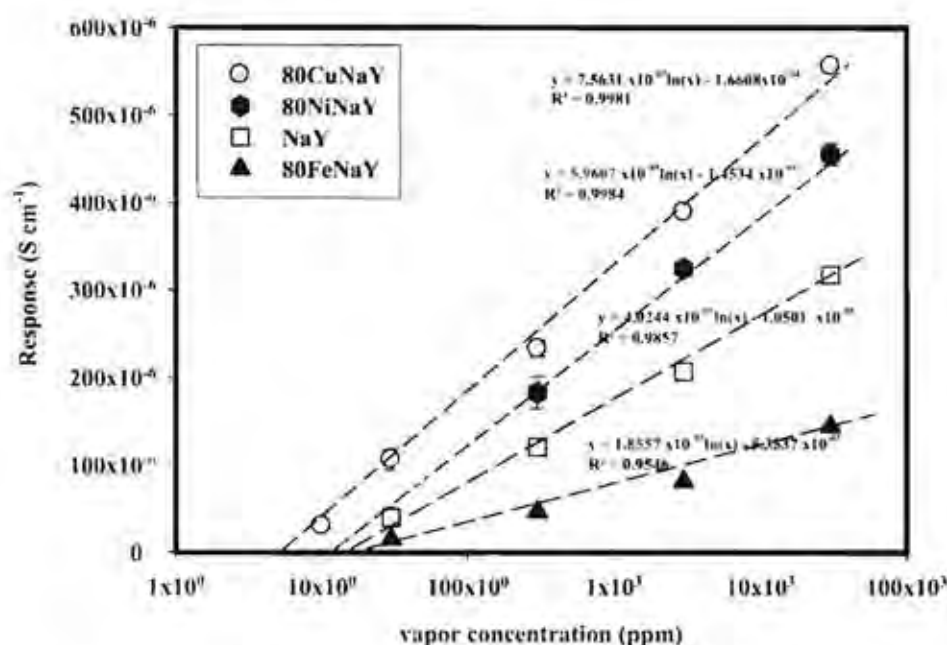
ตารางที่ 2 ค่า Induction times และ ค่า Recovery times ของซีโอไลท์หน่วยที่ผ่านการตัดแปร dPPV และวัสดุเชิงประกอบ dPPV-[90]80CuNaY

Sample	Sample Code	Ketone Type	Induction Time, $T_i$ (min) at the Vapor Concentration of					Recovery Time, $T_r$ (min) at the Vapor Concentration of				
			10 ppm	30 ppm	300 ppm	3000 ppm	30,000 ppm	10 ppm	30 ppm	300 ppm	3000 ppm	30,000 ppm
Doped PPV	dPPV	Acetone	15 ± 0.3	15 ± 0.6	18 ± 0.8	20 ± 0.5	35 ± 0.2	11 ± 0.5	11 ± 0.2	13 ± 0.5	13 ± 0.2	20 ± 1.0
Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> )	NaY		-	22 ± 0.5	27 ± 1.0	34 ± 0.8	42 ± 2.0	-	10 ± 3.0	12 ± 2.0	20 ± 0.3	27 ± 2.0
Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	80CuNaY		19 ± 1.0	20 ± 1.0	21 ± 3.0	23 ± 2.0	38 ± 1.0	10 ± 4.0	15 ± 1.0	18 ± 2.0	23 ± 4.0	31 ± 2.0
Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Ni <sup>2+</sup> )	80NiNaY		-	21 ± 1.0	23 ± 1.0	29 ± 2.0	40 ± 1.0	-	16 ± 1.0	16 ± 2.0	23 ± 1.0	32 ± 1.0
Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Fe <sup>2+</sup> )	80FeNaY		-	24 ± 2.0	29 ± 2.0	36 ± 2.0	45 ± 1.0	-	19 ± 2.0	21 ± 1.0	25 ± 2.0	38 ± 1.0
10%wv of dPPV_Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	dPPV-[90]80CuNaY		15 ± 2.0	16 ± 1.0	18 ± 0.8	18 ± 2.0	36 ± 1.0	10 ± 0.5	12 ± 1.0	12 ± 2.0	25 ± 1.0	26 ± 2.0
Doped PPV	dPPV	MEK	-	12 ± 1.0	13 ± 2.0	18 ± 1.0	32 ± 2.0	-	9 ± 1.0	9 ± 2.0	10 ± 1.0	11 ± 2.0
Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	80CuNaY		-	16 ± 1.0	17 ± 2.0	20 ± 1.0	35 ± 2.0	-	11 ± 1.0	11 ± 3.0	11 ± 1.0	13 ± 1.0
10%wv of dPPV_Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	dPPV-[90]80CuNaY		-	13 ± 1.0	15 ± 2.0	18 ± 1.0	31 ± 1.0	-	9 ± 1.0	10 ± 0.5	10 ± 1.0	12 ± 2.0
Doped PPV	dPPV	MBK	-	9 ± 1.0	10 ± 1.0	10 ± 2.0	12 ± 0.5	-	6 ± 2.0	6 ± 1.0	9 ± 1.0	10 ± 1.0
Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	80CuNaY		-	16 ± 1.0	16 ± 2.0	17 ± 1.0	18 ± 2.0	-	9 ± 2.0	10 ± 1.0	12 ± 1.0	12 ± 1.0
10%wv of dPPV_Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	dPPV-[90]80CuNaY		-	15 ± 0.5	15 ± 2.0	16 ± 2.0	17 ± 2.0	-	6 ± 0.7	9 ± 2.0	11 ± 1.0	11 ± 2.0

#### 4.3 การตอบสนองของซีโอไลท์หน่วยที่ผ่านการตัดแปร dPPV และวัสดุเชิงประกอบ dPPV-[90]80CuNaY

##### 4.3.1 อิทธิพลของโลหะทรานซิชันชนิดไอออนบวก

การตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าและความไวในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าของ 80CuNaY 80CuNiNaY NaY และ 80FeNaY แสดงในรูปที่ 3 และตารางที่ 3 ซีโอไลท์หน่วย หรือ NaY ที่ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนด้วย Cu<sup>2+</sup> Ni<sup>2+</sup> และ Fe<sup>2+</sup> ที่มีปริมาณการแลกเปลี่ยนไอออน 80 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ถูกนำมาใช้ในการศึกษาผลของชนิดโลหะทรานซิชัน ที่ความเข้มข้นของไอระเหยของอะซิโตน 30,000, 3000, 300, 30 และ 10 ppm โดยค่าการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าของ 80FeNaY NaY 80CuNiNaY และ 80CuNaY เมื่อสัมผัสกับไอระเหยของอะซิโตนที่มีความเข้มข้น 30,000 ppm เท่ากับ  $1.49 \times 10^{-4} \pm 2.16 \times 10^{-6}$ ,  $3.23 \times 10^{-4} \pm 9.95 \times 10^{-6}$ ,  $4.62 \times 10^{-4} \pm 8.06 \times 10^{-6}$  และ  $6.74 \times 10^{-4} \pm 2.04 \times 10^{-5}$  S/cm ตามลำดับ และมีค่าความไวในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าเท่ากับ  $2.38 \times 10^{-01} \pm 1.66 \times 10^{-02}$ ,  $2.64 \times 10^{-01} \pm 2.05 \times 10^{-2}$ ,  $3.53 \times 10^{-1} \pm 1.93 \times 10^{-2}$  และ  $5.00 \times 10^{-1} \pm 2.20 \times 10^{-2}$  ตามลำดับ โดยค่าการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าแปรผันตรงกับ การเพิ่มขึ้นของขนาดไอออนชนิดประจุบวก เนื่องจากประจุบวกที่มีขนาดใหญ่จะลดแรงดึงดูดระหว่างไอออนชนิดประจุบวกกับซีโอไลท์หน่วย เป็นผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านโครงสร้างของ ซีโอไลท์หน่วยเพิ่มขึ้น โดยขนาดรัศมีของประจุบวกของ Fe<sup>2+</sup> Ni<sup>2+</sup> และ Cu<sup>2+</sup> มีค่าเท่ากับ 0.75, 0.83, และ 0.87 อังสตรอมตามลำดับ ซึ่ง 80CuNaY มีค่าการตอบสนองที่มากที่สุด และ 80FeNaY มีค่าการตอบสนองต่ำที่สุด



รูปที่ 3 ค่าการตอบสนองต่อค่าการนำไฟฟ้าของ 80CuNaY 80CuNiNaY NaY และ 80FeNaY เมื่อสัมผัสกับไอระเหยของอะซิโตนที่มีความเข้มข้น 30,000, 3000, 300, 30 และ 10 ppm ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ 3 ค่าการตอบสนองต่อค่าการนำไฟฟ้าและค่าความไวในการตอบสนองต่อค่าการนำไฟฟ้าของ dPPV ซีไอไลท์วาย ที่ผ่านการดัดแปร และวัสดุเชิงประกอบ dPPV<sub>[90]</sub>80CuNaY

Sample	Chemical Vapor	Response (S/cm) <sup>a</sup>	Sensitivity <sup>a</sup>	Minimum vapor Concentration (ppm)
80FeNaY	Acetone	$1.49 \times 10^{-04} \pm 2.16 \times 10^{-05}$	$2.38 \times 10^{-01} \pm 1.66 \times 10^{-02}$	18
NaY	Acetone	$3.23 \times 10^{-04} \pm 9.95 \times 10^{-05}$	$2.64 \times 10^{-01} \pm 2.05 \times 10^{-02}$	14
80NiNaY	Acetone	$4.62 \times 10^{-04} \pm 8.06 \times 10^{-05}$	$3.53 \times 10^{-01} \pm 1.93 \times 10^{-02}$	12
80CuNaY	Acetone	$6.74 \times 10^{-04} \pm 2.04 \times 10^{-05}$	$5.00 \times 10^{-01} \pm 2.20 \times 10^{-02}$	9
80CuNaY	MEK	$1.56 \times 10^{-04} \pm 1.88 \times 10^{-05}$	$2.64 \times 10^{-01} \pm 5.25 \times 10^{-02}$	18
80CuNaY	MIBK	$1.07 \times 10^{-04} \pm 2.75 \times 10^{-06}$	$1.88 \times 10^{-01} \pm 5.59 \times 10^{-02}$	20
dPPV	Acetone	$9.76 \times 10^{-03} \pm 2.05 \times 10^{-02}$	$4.41 \pm 8.02 \times 10^{-01}$	5
dPPV	MEK	$3.17 \times 10^{-02} \pm 8.68 \times 10^{-03}$	$1.96 \pm 1.83 \times 10^{-01}$	7
dPPV	MIBK	$1.66 \times 10^{-02} \pm 1.47 \times 10^{-04}$	$1.00 \pm 9.95 \times 10^{-03}$	9
dPPV <sub>[90]</sub> 80CuNaY	Acetone	$1.18 \times 10^{-01} \pm 4.74 \times 10^{-03}$	$4.98 \pm 1.53 \times 10^{-02}$	5
dPPV <sub>[90]</sub> 80CuNaY	MEK	$4.97 \times 10^{-02} \pm 5.30 \times 10^{-02}$	$2.51 \pm 5.72 \times 10^{-02}$	7
dPPV <sub>[90]</sub> 80CuNaY	MIBK	$2.41 \times 10^{-02} \pm 2.07 \times 10^{-04}$	$1.70 \pm 1.03 \times 10^{-02}$	10

<sup>a</sup>The response and sensitivity of gas sensing materials at vapor concentration of 30000 ppm

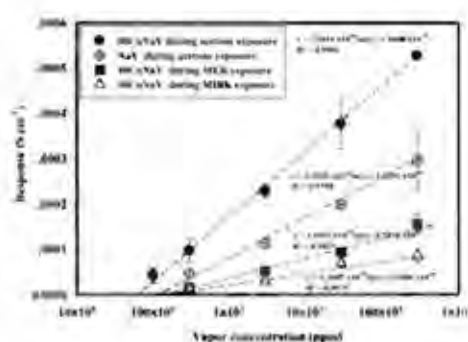
#### 4.3.2 อิทธิพลของชนิดของไอระเหยของคีโตน

รูปที่ 4 แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้ากับความเข้มข้นของไอระเหยของคีโตนสามชนิด คือ อะซิโตน MEK และ MIBK ของ 80CuNaY (รูปที่ 4a) dPPV (รูปที่ 4b) และ dPPV<sub>[90]</sub>80CuNaY (รูปที่ 4c) ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และที่ความเข้มข้นของไอระเหยต่างๆกัน คือ 30,000, 3000, 300, 30 และ 10 ppm ซึ่งค่าการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าของ 80CuNaY ภายใต้ไอระเหยของอะซิโตน MEK และ MIBK ที่มีความเข้มข้น 30,000 ppm มีค่าเท่ากับ  $6.74 \times 10^{-4} \pm 2.04 \times 10^{-5}$ ,  $1.56 \times 10^{-4} \pm 1.88 \times 10^{-5}$  และ  $1.07 \times 10^{-4} \pm 2.75 \times 10^{-5}$  ตามลำดับ และค่าความไวในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าของ 80CuNaY ภายใต้ไอระเหยของอะซิโตน MEK และ MIBK เมื่อผ่านการสัมผัสกับไอระเหยที่มีความเข้มข้น 30,000 ppm มีค่าเท่ากับ  $5.00 \times 10^{-1} \pm 2.20 \times 10^{-2}$ ,  $2.64 \times 10^{-1} \pm 5.25 \times 10^{-2}$  และ  $1.88 \times 10^{-1} \pm 5.59 \times 10^{-2}$  ตามลำดับ ซึ่งแสดงในรูปที่ 4a และตารางที่ 4 โดยค่าการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าและค่าความไวในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าของ 80CuNaY ขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของไอระเหย สำหรับ

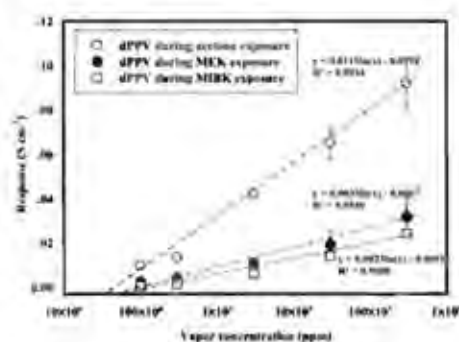
ไอระเหยที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ จะแทรกซึมผ่านเข้าไปในโครงสร้างของซีโอไลท์หายได้ยาก ซึ่งอะซิโตนมีขนาดโมเลกุลเท่ากับ 0.524 นาโนเมตร มีขนาดที่เล็กกว่าขนาดโมเลกุลของ MEK ซึ่งมีขนาดโมเลกุลเท่ากับ 0.667 นาโนเมตร และ MIBK ซึ่งมีขนาดโมเลกุลเท่ากับ 0.828 นาโนเมตร ดังนั้น ค่าการตอบสนองและค่าความไวในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าของ 80CuNaY มีค่าสูงที่สุดเมื่อผ่านการสัมผัสกับไอระเหยของอะซิโตน และมีค่าต่ำที่สุดเมื่อผ่านการสัมผัสกับไอระเหยของ MIBK

จากรูปที่ 4b ค่าการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าของ dPPV เมื่อผ่านการสัมผัสกับไอระเหยของ อะซิโตน MEK และ MIBK ที่ความเข้มข้นของไอระเหย 30,000 ppm เท่ากับ  $9.76 \times 10^{-2} \pm 2.05 \times 10^{-3}$ ,  $3.17 \times 10^{-2} \pm 8.68 \times 10^{-3}$  และ  $1.66 \times 10^{-2} \pm 1.47 \times 10^{-4}$  ตามลำดับ และค่าความไวในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าของ dPPV เมื่อผ่านการสัมผัสกับ ไอระเหยของ อะซิโตน MEK และ MIBK ที่ความเข้มข้นของไอระเหย 30,000 ppm เท่ากับ  $4.41 \pm 8.02 \times 10^{-1}$ ,  $1.96 \pm 1.83 \times 10^{-1}$  และ  $1.00 \pm 9.95 \times 10^{-3}$  ตามลำดับ

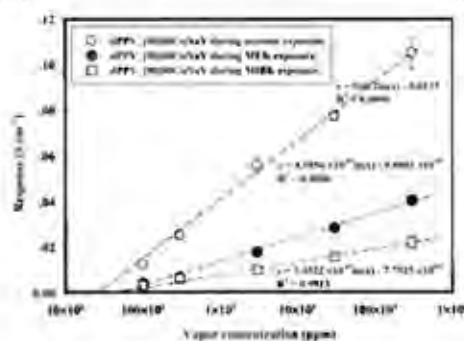
จากรูปที่ 4c แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบ dPPV\_[90]80CuNaY กับ ความเข้มข้นของไอระเหย โดยค่าการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบ dPPV\_[90]80CuNaY เมื่อผ่านการสัมผัสกับไอระเหยของ อะซิโตน MEK และ MIBK ที่ความเข้มข้นของไอระเหย 30,000 ppm เท่ากับ  $1.16 \times 10^{-1} \pm 4.74 \times 10^{-3}$ ,  $4.97 \times 10^{-2} \pm 5.30 \times 10^{-3}$  และ  $2.41 \times 10^{-2} \pm 2.07 \times 10^{-4}$  ตามลำดับ และค่าความไวในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบ dPPV\_[90]80CuNaYเมื่อผ่านการสัมผัสกับไอระเหยของ อะซิโตน MEK และ MIBK ที่ความเข้มข้นของไอระเหย 30,000 ppm เท่ากับ  $4.98 \pm 1.53 \times 10^{-2}$ ,  $2.51 \pm 5.72 \times 10^{-3}$  และ  $1.70 \pm 1.03 \times 10^{-2}$  ตามลำดับ



(a) 80CuNaY



(b) dPPV



(c) dPPV\_[90]80CuNaY

รูปที่ 4 ค่าการตอบสนองต่อค่าการนำไฟฟ้าของ (a) 80CuNaY (b) dPPV (c) dPPV\_[90]80CuNaY เมื่อสัมผัสไอระเหยของอะซิโตน MEK และ MIBK ที่ความเข้มข้น 30,000, 3000, 300 และ 10 ppm ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ



#### 4.3.3 อิทธิพลของความเข้มข้นของไอระเหยของตัวทำละลาย

ตัวอย่าง NaY 80FeNaY 80NiNaY และ 80CuNaY ถูกนำมาใช้ในการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของไอระเหยของตัวทำละลาย ในรูปที่ 3 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้า กับ ความเข้มข้นของไอระเหยของตัวทำละลายของซีโอไลท์หน่วยที่มีความแตกต่างกันของไอออนชนิดประจุบวกบนโครงสร้างของซีโอไลท์หน่วย 4 ชนิด เมื่อความเข้มข้นของไอระเหยของตัวทำละลายลดลงจะส่งผลทำให้ค่าการตอบสนองและค่าความไวในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าลดลง โดยค่าความเข้มข้นของไอระเหยของ อะซิโตนที่น้อยที่สุดที่ทำให้มีการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าของ 80CuNaY 80NiNaY NaY และ 80FeNaY เท่ากับ 9 12 14 และ 18 ppm ตามลำดับซึ่งแสดงในตารางที่ 3

#### 5. สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองพบว่า 80CuNaY เมื่อสัมผัสกับไอระเหยของอะซิโตนที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 30,000 ppm มีค่าการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าและค่าความไวต่อการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าสูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับ 80NiNaY NaY และ 80FeNaY สำหรับผลของความเข้มข้นของไอระเหย ตัวอย่าง 80CuNaY สามารถตอบสนองต่อค่าการนำไฟฟ้าที่ความเข้มข้นของไอระเหยของอะซิโตนน้อยที่สุดเท่ากับ 9 ppm และเมื่อเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบกับ dPPV ทำให้สามารถในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าที่ความเข้มข้นของอะซิโตนเท่ากับ 5 ppm อิทธิพลของชนิดของไอระเหยของอะซิโตน (อะซิโตน MEK และ MIBK) พบว่า วัสดุเชิงประกอบ dPPV\_90/80CuNaY เมื่อสัมผัสกับไอระเหยของอะซิโตนมีค่าการตอบสนองและค่าความไวในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าสูงที่สุด อีกทั้ง dPPV ยังสามารถช่วยเพิ่มค่าการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าและค่าความไวในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าให้กับ 80CuNaY อีกด้วย

### ส่วนที่ 3

#### 1. บทคัดย่อ

##### บทคัดย่อภาษาไทย

สมบัติเชิงกลทางไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาติน โดยศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนความยาวต่อความกว้าง อิทธิพลของสนามไฟฟ้า และอิทธิพลของอุณหภูมิ

ทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนความยาวต่อความกว้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น อิทธิพลของสนามไฟฟ้า และอิทธิพลของอุณหภูมิ ต่อสมบัติเชิงกลทางไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาติน พบว่าค่าอัตราส่วนความยาวต่อความกว้างสูงสุดของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น ทำให้มีค่ามอดูลัสพลวัตของวัสดุเชิงประกอบสูงสุด เมื่อทำการทดสอบภายใต้สนามไฟฟ้า โดยวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาตินที่มีปริมาณของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นเท่ากับ 0.01, 0.1, 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ซึ่งเจลลาตินชนิดไฮโดรเจลมีความไวในการตอบสนองของวัสดุที่ความเข้มของสนามไฟฟ้า 800 โวลต์ต่อมิลลิเมตร เท่ากับ 0.69, 1.23, 0.94, 0.81 และ 0.47 ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่า ท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นสามารถเพิ่มความสามารถในการไหลไรซ์ของหมู่คาร์บอกซิล การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อสมบัติเชิงกลทางไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาตินที่อุณหภูมิตั้งแต่ 30 ถึง 90 องศาเซลเซียส พบว่าพฤติกรรมการตอบสนองของค่ามอดูลัสแรงเฉือนแบ่งเป็นสามช่วงโดยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการทดสอบ และการทดสอบการเอียงของวัสดุ การศึกษาอิทธิพลของสนามไฟฟ้าต่อระยะการเอียง (Deflection distance) และแรงที่เกิดขึ้นจากการเอียง (dielectrophoresis force) วัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาติน เมื่อวัสดุอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรด วัสดุจะเกิดการเอียงเข้าสู่ขั้วบวก เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและหมู่คาร์บอกซิลภายในโครงสร้างของเจลลาติน

## บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Electromechanical properties of multi-walled carbon nanotube/gelatin hydrogel composites: Effects of aspect ratios, electric field, and temperature

The effects of multi-walled carbon nanotube (MWNT) aspect ratio, electric field strength and temperature on the electromechanical properties of MWNT/gelatin hydrogel composites were investigated. The highest aspect ratio of MWNT provides the composites with the highest dynamic moduli under electric field. The MWNT/gelatin hydrogel composites of 0.01, 0.1, 0.5, and 1 vol.% and the pure gelatin hydrogel possess the storage modulus sensitivity values of 0.69, 1.23, 0.94, 0.81 and 0.47, respectively, at 800 V/mm. The results can be interpreted in terms of the enhanced polarizability between the carboxyl groups of gelatin under the presence of MWNT. The effect of temperature on the electromechanical properties of MWNT/gelatin hydrogel composites investigated between 30 °C and 90 °C shows three distinct regimes of temperature-dependent storage modulus behavior. In the deflection testing, the effects of electric field on the deflection distance and the dielectrophoresis force of the MWNT/gelatin hydrogel composites were also investigated. MWNT/gelatin hydrogel composites suspended in the silicone oil between electrodes, respond rapidly with a deflection toward the anode site, indicating the attractive force between anode and the polarized carboxyl group as the gelatin structure possesses negative charges.

## 2. บทนำ

พอลิเมอร์ที่มีการตอบสนองต่อไฟฟ้า (Electroactive polymers; EAPs) ถูกนำมาใช้และมีการพัฒนาสำหรับประยุกต์ใช้ในหลายๆด้าน ตัวอย่างเช่น งานด้านแอ็กชูเอเตอร์ (Actuators) อิเล็กโทรดที่มีความยืดหยุ่น (Compliant electrode) หุ่นยนต์ (Robotics) งานด้านการปลดปล่อยยา (Drug release) เป็นต้น ไฮโดรเจลเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างที่เหมาะสมสำหรับการพัฒนาเป็นพอลิเมอร์ที่มีการตอบสนองต่อไฟฟ้า (Electroactive polymers; EAPs) เนื่องจากสามารถตอบสนองและเกิดการผันกลับ เมื่อมีการตอบสนองด้วยสิ่งเร้า เช่น อุณหภูมิ pH ความแข็งแรงของไอออน และสนามไฟฟ้า เจลลาตินชนิดไฮโดรเจลเป็นพอลิเมอร์ที่มีการตอบสนองต่อไฟฟ้าชนิดหนึ่ง เป็นพอลิเมอร์ประเภทโปรตีน สกัดจากคอลลาเจนจากสัตว์ โดยวิธีการทางความร้อน (Thermal) และไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ด้วยกรดหรือเบส เจลลาตินถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในทางการแพทย์ เช่น การปลดปล่อยยา วัสดุสำหรับปิดบาดแผล และกล้ามเนื้อเทียม เป็นต้น อย่างไรก็ตาม เจลลาตินมีความต้านทานต่อการละลายน้ำต่ำ มีสมบัติเชิงกลต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์สังเคราะห์ทั่วไป ซึ่งเป็นข้อจำกัดของไฮโดรเจลในการประยุกต์ใช้งานเป็นพอลิเมอร์ที่มีการตอบสนองต่อไฟฟ้า ดังนั้น จำเป็นต้องมีการเสริมความแข็งแรงของเจลลาตินไฮโดรเจลโดยการทำให้เกิดการเชื่อมขวางทางเคมี (Chemical crosslinking) หรือ การใช้สารตัวเติมเพื่อเสริมความแข็งแรง (Filler) การเชื่อมขวางทางเคมี เป็นการปรับปรุงสมบัติทางความร้อน และสมบัติเชิงกล ซึ่งเป็นการเกิดพันธะทางเคมีระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสายโซ่โมเลกุลของเจลลาติน นอกจากนี้ การนำท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น มาใช้เป็นวัสดุเสริมความแข็งแรง สามารถเพิ่มสมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงกลทางไฟฟ้าของเจลลาตินชนิดไฮโดรเจล เนื่องจากท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นมีความเข้ากันได้กับวัสดุธรรมชาติ (Biocompatibility) และมีค่าสมบัติเชิงกลที่ดี โดยท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นเป็นวัสดุเสริมแรงที่ยอดเยี่ยมสำหรับพอลิเมอร์จากธรรมชาติ ยังคงมีการพัฒนาสำหรับประยุกต์ใช้ในงานด้าน ไบโอเซ็นเซอร์ (Biosensor) และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดที่ใช้ทางชีวภาพ (Bioelectronic materials) เป็นต้น

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อศึกษาสมบัติเชิงกลทางไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาติน สำหรับประยุกต์ใช้เป็นแอ็กชูเอเตอร์ในหุ่นยนต์หรืออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีขนาดเล็กระดับไมครอน ที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางความร้อน สมบัติการไหลทางไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาติน โดยศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของท่อ

คาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น อัตราส่วนความยาวต่อความกว้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น สนามไฟฟ้า และอุณหภูมิ

### 3. วิธีการทดลอง

3.1 ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับงานวิจัย รวมทั้งสั่งซื้อเครื่องแก้วและสารเคมี

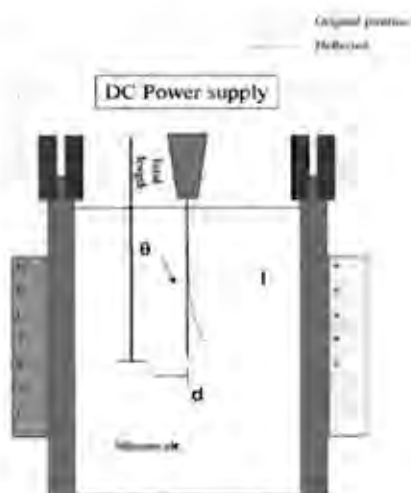
3.2 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลาติน

วัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลาติน โดยมีปริมาณสัดส่วนโดยปริมาตรของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นต่อเจลาติน เท่ากับ 0.01, 0.1, 0.5 และ 1 โดยเตรียมเป็นสารแขวนลอยของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น ใช้สารลดแรงตึงผิว SDS ช่วยในการกระจายตัว เพื่อนำไปผสมกับสารละลายเจลาตินในน้ำกลั่น กวนให้เข้ากันที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จนผสมเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วเทส่วนผสมที่ได้ลงในจานเพาะเชื้อพลาสติก ทิ้งไว้ให้ส่วนผสมเซตตัวที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จะได้แผ่นไฮโดรเจลของวัสดุเชิงประกอบท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลาติน โดยควบคุมความหนาของแผ่นวัสดุเชิงประกอบไฮโดรเจลประมาณ 1.64 มิลลิเมตร

3.3 การวิเคราะห์และการทดสอบด้วยเครื่องมือวิทยาศาสตร์

การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลทางไฟฟ้า อาศัยการทดสอบด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ (Rheometer) เพื่อศึกษาค่ามอดูลัสแรงเฉือนภายใต้ความเข้มสนามไฟฟ้ากระแสตรง และอุณหภูมิ การวัดเริ่มด้วยการหาช่วงวิสโคอีลาสติก (Visco-elastic regime) ซึ่งให้ค่าที่เหมาะสมในช่วง 0.10 เพอร์เซ็นต์ของความเครียด (Strain) จากนั้นทดสอบการตอบสนองเชิงกลทางไฟฟ้าภายใต้สนามไฟฟ้า 0 ถึง 800 โวลต์ต่อมิลลิเมตร ที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน และทดสอบการตอบสนองเชิงกลทางไฟฟ้าภายใต้อุณหภูมิ 300 ถึง 380 เคลวิน ที่สนามไฟฟ้า 0 และ 800 โวลต์ต่อมิลลิเมตร

การทดสอบการเอียงของวัสดุภายใต้สนามไฟฟ้าไม่เกิน 600 โวลต์ต่อมิลลิเมตร ถูกทดสอบโดยการวางชิ้นงานในแนวตั้งให้ชิ้นงานถูกแขวนลอยอยู่ในน้ำมันซิลิโคน และอยู่ระหว่างอิเล็กโทรดทองแดงที่ห่างกัน 30 มิลลิเมตร ดังแสดงในรูปที่ 1



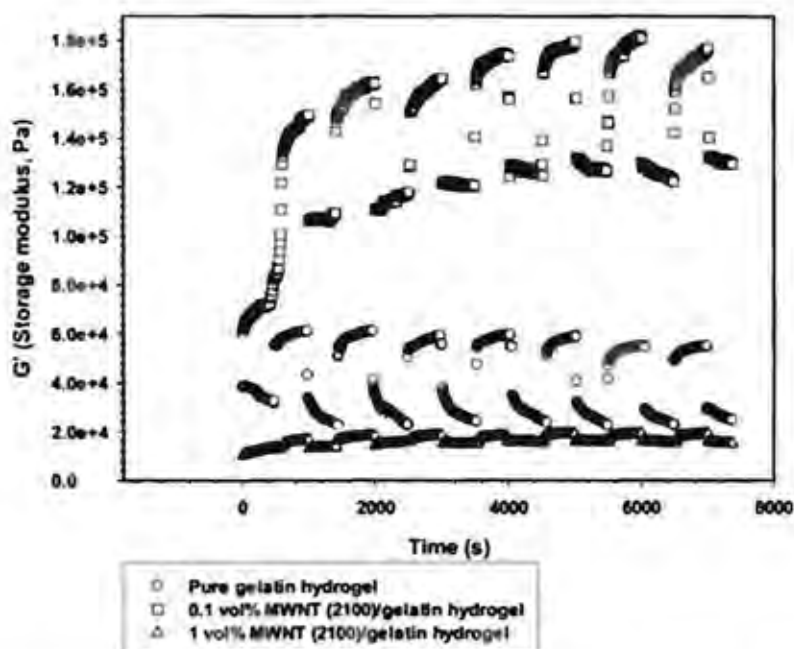
รูปที่ 1 อุปกรณ์การทดสอบการเอียงของวัสดุภายใต้สนามไฟฟ้า

#### 4. ผลการทดลอง

4.1 ผลการทดสอบสมบัติการตอบสนองเชิงกลทางไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลาติน

4.1.1 ผลการทดสอบการตอบสนองเชิงกลทางไฟฟ้าแบบชั่วคราวของเจลสดชนิดไฮโดรเจลและวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลาติน

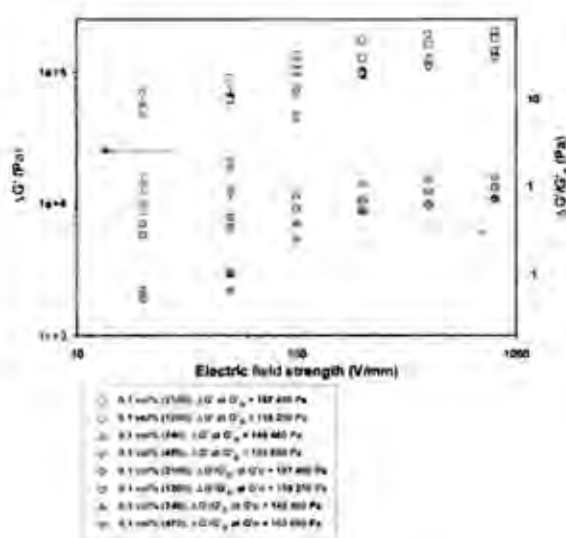
การทดสอบนี้เป็นการศึกษาการคืนรูปของวัสดุภายใต้สนามไฟฟ้า โดยการจ่ายสนามไฟฟ้า 800 โวลต์ต่อมิลลิเมตร เข้าสู่ชิ้นงานทุกๆ 500 วินาที แล้วทำการติดตามค่ามอดูลัสแรงเฉือน ผลการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 2 พบว่า ค่ามอดูลัสแรงเฉือนของเจลสดชนิดไฮโดรเจล และวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลาตินเพิ่มขึ้นเมื่อมีการจ่ายสนามไฟฟ้า 800 โวลต์ต่อมิลลิเมตร และค่ามอดูลัสแรงเฉือนลดลงเมื่อสนามไฟฟ้าเป็น 0 โวลต์ต่อมิลลิเมตร เนื่องจากสนามไฟฟ้าทำให้เกิดการโพลาไรซ์ (Polarize) ของหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group) บนสายโซ่โมเลกุล และเกิดการจัดเรียงตัวภายใต้แรงเฉือนขณะทดสอบ ทำให้ชิ้นงานมีความแข็งแรงมากขึ้น และเมื่อลดสนามไฟฟ้าลงเป็น 0 โวลต์ต่อมิลลิเมตร ค่ามอดูลัสแรงเฉือนของเจลสดชนิดไฮโดรเจล มีค่าลดลงเท่ากับค่าค่ามอดูลัสแรงเฉือนเริ่มต้น กล่าวคือ เจลสดชนิดไฮโดรเจล สามารถเข้าสู่สภาวะนิ่ง (Steady state) เมื่อทำการกระตุ้นด้วยสนามไฟฟ้าเพียงครั้งเดียว แต่ค่ามอดูลัสแรงเฉือนของวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลาติน ทั้งตัวอย่างที่มีปริมาณของท่อคาร์บอนขนาดนาโนชนิดผนังท่อหลายชั้น 0.1 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร มีค่าลดลงไม่เท่ากับค่าค่ามอดูลัสแรงเฉือนเริ่มต้น เนื่องจากการตกค้างของการโพลาไรซ์ (Polarize) ที่เกิดจากการเกาะกลุ่มกันของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น แต่วัสดุเชิงประกอบดังกล่าวยังคงสามารถเข้าสู่สภาวะนิ่ง (Steady state) เมื่อทำการกระตุ้นด้วยสนามไฟฟ้าตั้งแต่ 5 ครั้งขึ้นไป แสดงว่าวัสดุดังกล่าวมีสมบัติการคืนรูปเต็มที่ ซึ่งถือได้ว่าเป็นคุณสมบัติที่ดีต่อการนำไปใช้งานทางด้านแอ็กชูเอเตอร์



รูปที่ 2 การตอบสนองเชิงกลทางไฟฟ้าแบบชั่วคราว ภายใต้สนามไฟฟ้า 800 โวลต์ต่อมิลลิเมตร ที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน และความถี่ 100 เหวียนต่อวินาที ของเจลสดชนิดไฮโดรเจล และวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลาติน

#### 4.1.2 ผลของสนามไฟฟ้าและอัตราส่วนความยาวต่อความกว้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนชนิดผนังท่อหลายชั้น ต่อสมบัติเชิงกลทางไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาติน

อิทธิพลของอัตราส่วนความยาวต่อความกว้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนชนิดผนังท่อหลายชั้น ที่มีอัตราส่วนความยาวต่อความกว้าง เท่ากับ 470, 749, 1200 และ 2100 ต่อสมบัติเชิงกลทางไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาติน ที่สนามไฟฟ้า 0 ถึง 800 โวลต์ต่อมิลลิเมตร ดังแสดงในรูปที่ 3 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ามอดูลัสแรงเฉือนของวัสดุ และความว่องไวในการตอบสนองของวัสดุต่อสนามไฟฟ้า พบว่า ค่ามอดูลัสแรงเฉือนของวัสดุและค่าความว่องไวของการตอบสนองของวัสดุเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนความยาวต่อความกว้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น และสนามไฟฟ้า เนื่องจากการเกิดโพลาริซ์ (Polarize) ของหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group) เป็นหมู่แทนที่บนสายโซ่โมเลกุลของเจลลาติน เหนี่ยวนำให้เกิดไดโพลโมเมนต์ (Dipole moments) ภายในวัสดุและทำให้เกิดแรงระหว่างสายโซ่โมเลกุลของเจลลาติน ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลลดลง และวัสดุมีความแข็งมากขึ้น นอกจากนี้ พบว่า ที่ความว่องไวของการตอบสนองของวัสดุเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนความยาวต่อความกว้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนชนิดผนังท่อหลายชั้น เนื่องจากท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นที่มีอัตราส่วนความยาวต่อความกว้างมากกว่าจะเกิดแรงหรืออันตรกิริยาระหว่างผิวของท่อคาร์บอนขนาดนาโนชนิดผนังท่อหลายชั้นกับวัฏภาคต่อเนื่องสูงกว่า

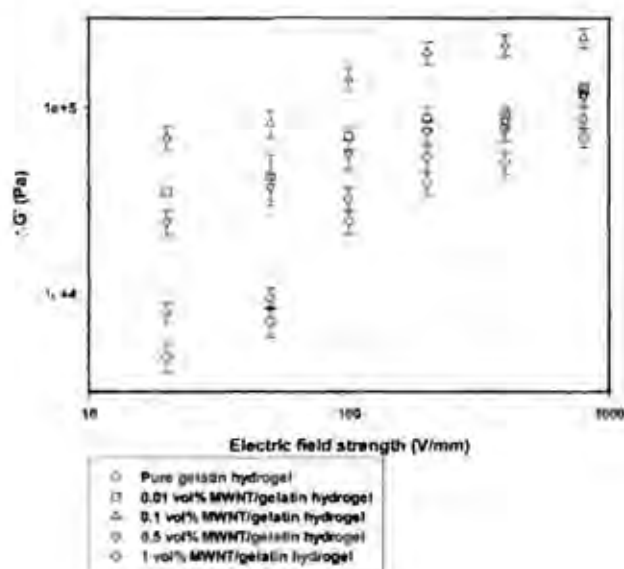


รูปที่ 3 อิทธิพลของอัตราส่วนความยาวต่อความกว้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนชนิดผนังท่อหลายชั้น ต่อค่ามอดูลัสแรงเฉือนของวัสดุ และความว่องไวของการตอบสนองของวัสดุเมื่อมีการให้ความเข้มของสนามไฟฟ้าต่างกัน

#### 4.1.3 ผลของความเข้มข้นของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น ต่อสมบัติเชิงกลทางไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาติน

ผลของความเข้มข้นของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น ต่อสมบัติเชิงกลทางไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาติน แสดงดังรูปที่ 4 พบว่า ค่าความว่องไวของการตอบสนองของวัสดุ ที่ความเข้มข้นของท่อคาร์บอนขนาดนาโนชนิดผนังท่อหลายชั้น เท่ากับ 0, 0.01, 0.1, 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสนามไฟฟ้ามามีค่าเพิ่มขึ้น อีกทั้งการเพิ่มความเข้มข้นของท่อคาร์บอนขนาดนาโนชนิดผนังท่อหลายชั้นจาก 0 ถึง 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ที่ความเข้มข้นของสนามไฟฟ้า 800 โวลต์ต่อมิลลิเมตร ส่งผลให้ค่ามอดูลัสแรงเฉือน เพิ่มขึ้นจาก 82,507 เป็น 223,600 ปาสคาล อย่างไรก็ตาม การเพิ่มความเข้มข้นของท่อคาร์บอนขนาดนาโนชนิดผนังท่อหลายชั้นเป็น 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ทำให้ค่ามอดูลัสแรงเฉือนของวัสดุลดลง เนื่องจาก

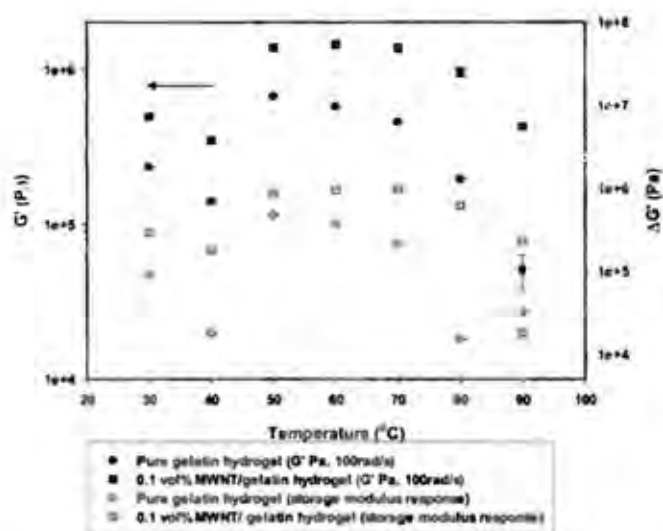
ปริมาณของท่อคาร์บอนขนาดนาโนชนิดผนังท่อหลายชั้นที่มากไปทำให้เกิดการแยกเฟสระหว่างท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตร ชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลาตินชนิดไฮโดรเจล



รูปที่ 4 อิทธิพลของความเข้มข้นของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น ต่อค่าความต่างของมอดูลัสแรงเฉือน เริ่มต้นกับที่เปลี่ยนแปลงไปของวัสดุ เมื่อมีการให้ความเข้มข้นของสนามไฟฟ้าต่างกัน

#### 4.1.4 อิทธิพลของอุณหภูมิ

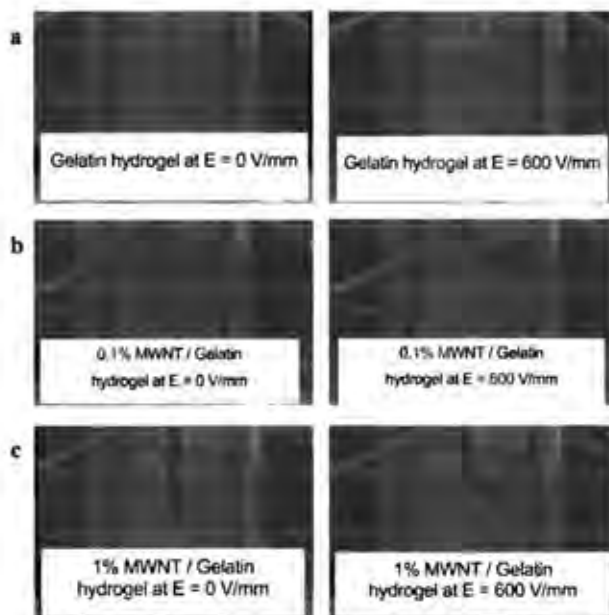
จากการศึกษาสมบัติเชิงกลทางไฟฟ้าของเจลาตินชนิดไฮโดรเจลและวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลาติน ที่อุณหภูมิระหว่าง 30 ถึง 90 องศาเซลเซียส พบว่า ค่ามอดูลัสแรงเฉือนของวัสดุและค่าความต่างของมอดูลัสแรงเฉือนเริ่มต้นกับที่เปลี่ยนแปลงไปของวัสดุแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ดังแสดงในรูปที่ 5 ซึ่งในช่วงแรก ที่อุณหภูมิระหว่าง 30 ถึง 40 องศาเซลเซียส เป็นการลดลงของค่ามอดูลัสแรงเฉือนและค่าความต่างของมอดูลัสแรงเฉือนเริ่มต้นกับที่เปลี่ยนแปลงไปของเจลาตินชนิดไฮโดรเจล เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้ลักษณะโครงสร้างของเจลาตินที่มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นเกลียวสามเส้นเกิดการแยกไปอยู่ในลักษณะขดแบบสุ่ม โดยช่วงอุณหภูมิระหว่าง 40 ถึง 50 องศาเซลเซียส เป็นการเพิ่มขึ้นของค่ามอดูลัสแรงเฉือนของเจลาตินชนิดไฮโดรเจล เนื่องมาจากการเชื่อมขวางที่อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้เกิดความไม่เป็นระเบียบของสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้เกิดแรงหดตัว (Retractive Force) และ ในช่วงสุดท้ายที่อุณหภูมิระหว่าง 60 ถึง 90 องศาเซลเซียส เป็นการลดลงของค่ามอดูลัสแรงเฉือนของเจลาตินชนิดไฮโดรเจล เนื่องจากที่อุณหภูมินี้ทำให้เกิดการแยกของสายโซ่โมเลกุลของเจลาตินชนิดไฮโดรเจล



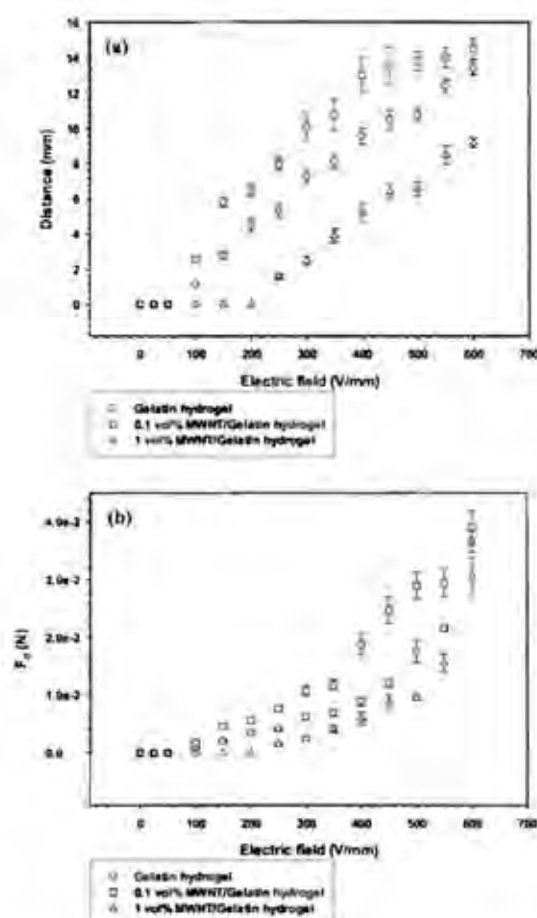
รูปที่ 5 อิทธิพลของความเข้มข้นของท่อคาร์บอนขนาดนาโนชนิดผนังท่อหลายชั้นต่อค่ามอดูลัสแรงเฉือนของวัสดุและค่าความต่างของมอดูลัสแรงเฉือนเริ่มต้นกับที่เปลี่ยนแปลงไป และค่าความไวของการตอบสนองของวัสดุที่อุณหภูมิต่างๆกัน

4.1.5 การทดสอบการเอียงของวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาติน ภายใต้สนามไฟฟ้า

ผลการทดสอบการเอียงของชิ้นงานภายใต้สนามไฟฟ้าไม่เกิน 600 โวลต์ต่อมิลลิเมตร ที่อุณหภูมิระหว่าง 30 ถึง 40 องศาเซลเซียส พบว่า เมื่อวัสดุอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรด วัสดุเกิดการเอียงเข้าสู่ขั้วบวก ดังแสดงในรูปที่ 6 เนื่องจากโครงสร้างทางเคมีของเจลลาตินประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyly group) ถือว่าเป็นกลุ่มที่มีอิเล็กตรอนหนาแน่น (Electron rich) และเกิดโพลาไรเซชัน (Polarization) จึงทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุที่ต่างกัน (Electro-attractive force) ระหว่างชิ้นงานและขั้วทองแดง แรงที่เกิดขึ้นทำให้วัสดุเกิดการเอียงเข้าสู่ขั้วอิเล็กโทรดนี้ถูกเรียกว่าแรงไดอิเล็กโตรโฟรีซิส (Dielectrophoresis force)



รูปที่ 6 การเอียงของวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาติน ภายใต้สนามไฟฟ้า 600 โวลต์ต่อมิลลิเมตร



รูปที่ 7 การเอียงและแรงที่เกิดภายในชิ้นงาน ภายใต้สนามไฟฟ้า 0 ถึง 600 โวลต์ต่อมิลลิเมตรที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

ในรูปที่ 8 เป็นการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสนามไฟฟ้า พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ระยะการเอียงและเกิดแรงเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดไดโพลโมเมนต์และโพลาริเซชันในวัสดุเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการเอียงและแรงที่มากกว่า โดยเปรียบเทียบระหว่างเจลลาตินชนิดไฮโดรเจล และวัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาติน พบว่า วัสดุเชิงประกอบชนิดไฮโดรเจลของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นกับเจลลาติน เกิดการเอียงและแรงที่เกิดภายในชิ้นงานจากการเอียงสูงกว่าเจลลาตินชนิดไฮโดรเจล เนื่องจากท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น เพิ่มการโพลาริเซชันในชิ้นงาน

## 5. สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนความยาวต่อความกว้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น ความเข้มข้นของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น ต่อการตอบสนองเชิงกลทางไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้า และอุณหภูมิ พบว่า การเปลี่ยนแปลงค่ามอดูลัสแรงเฉือนเกิดขึ้นภายในชิ้นงานเมื่ออยู่ในสภาวะกระตุ้น โดยค่ามอดูลัสแรงเฉือนสูงขึ้นเมื่อชิ้นงานอยู่ภายใต้ความเข้มข้นของสนามไฟฟ้าสูงขึ้น และค่ามอดูลัสแรงเฉือนลดลงเมื่อชิ้นงานอยู่ภายใต้อุณหภูมิที่สูงขึ้น นอกจากนี้โครงสร้างทางเคมีของเจลลาติน ยังส่งผลโดยตรงต่อการตอบสนองทางไฟฟ้าและความร้อนอีกด้วย โครงสร้างของเจลลาตินประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group) จะส่งผลให้เกิดไดโพลโมเมนต์และมีการตอบสนองเชิงกลทางไฟฟ้าที่ดี อีกทั้งการเพิ่มท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้น สามารถกระตุ้นให้เกิดการตอบสนองที่ง่ายและรวดเร็วมากขึ้น โดยที่การเพิ่มท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นที่อัตราส่วนความยาวต่อความกว้างของท่อคาร์บอนขนาดนาโนเมตรชนิดผนังท่อหลายชั้นสูงกว่า สามารถกระตุ้นให้เกิดการตอบสนองที่ง่ายและรวดเร็วมากกว่า ในส่วนของการศึกษาการเอียงของชิ้นงานภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งเห็นว่าการเกิดโพลาริเซชันภายในวัสดุส่งผลโดยตรงต่อระยะการเอียงของวัสดุ และวัสดุจะเกิดการเอียงมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสนามไฟฟ้าสูงขึ้น ทั้งนี้เจลลาตินชนิดไฮโดรเจล ยังแสดงสมบัติการคืน



รูปเดิมที่ดีและใช้เวลาในการตอบสนองต่อไฟฟ้าที่รวดเร็ว ดังนั้นเจลลาตินจึงเป็นวัสดุอีกชนิดหนึ่งที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์

## ส่วนที่ 4

### 1. บทคัดย่อ

#### บทคัดย่อภาษาไทย

อิทธิพลของลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนต่อการควบคุมการปลดปล่อยยาชนิดกรดเบนโซอิกจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน (PEDOT) และ แอลจีเนตชนิดไฮโดรเจล

การศึกษาลักษณะการควบคุมการปลดปล่อยยาภายใต้สนามไฟฟ้าของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนผสมยาชนิดกรดเบนโซอิกและอัลจีเนตไฮโดรเจลชนิดไฮโดรเจล โดยทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนของสารเชื่อมขวาง ขนาดอนุภาคของพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน และปริมาณของกระแสไฟฟ้าต่อกลไกการปลดปล่อย และประสิทธิภาพในการแพร่ผ่านของยาชนิดกรดเบนโซอิก พบว่าค่า Diffusion scaling exponent ( $n$ ) ของการปลดปล่อยยาชนิดเบนโซอิก แอซิดค่อนข้างใกล้เคียงกับ 0.5 ซึ่งหมายถึงมีกลไกการปลดปล่อยแบบ Diffusion controlled mechanism หรือ Fickian diffusion ประสิทธิภาพการแพร่ผ่านของยาชนิดเบนโซอิกผ่านพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน (PEDOT) และแอลจีเนตชนิดไฮโดรเจลลดลง เมื่อมีการเพิ่มปริมาณสารเชื่อมโยง ดังแสดงในรูปที่ 5 เนื่องจากปริมาณสารเชื่อมโยงที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการบวมน้ำของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน (PEDOT) และแอลจีเนตชนิดไฮโดรเจลลดลง และรูปพูนภายในเจลมีขนาดเล็ก ดังนั้นปริมาณยาแพร่ผ่านไฮโดรเจลออกมาจึงลดลงด้วย และเมื่อเพิ่มปริมาณกระแสไฟฟ้า ส่งผลให้ประสิทธิภาพการแพร่ผ่านของยาชนิดเบนโซอิกเพิ่มขึ้น เนื่องจากแรงผลักจากขั้วชนิดแคโทด นอกจากนี้ ประสิทธิภาพการแพร่ผ่านของยาชนิดเบนโซอิกผ่านพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนสูงสุดเมื่อขนาดของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนเล็กสุดและมีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด

#### บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Electrically controlled release of benzoic acid from poly(3,4- ethylenedioxythiophene)/alginate matrix: Effect of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) morphology

A drug loaded conductive polymer/hydrogel blend, benzoic acid-loaded poly(3,4- ethylenedioxythiophene)/alginate (BAloaded PEDOT/Alg) hydrogel, was used as a carrier/matrix for an electrical stimuli transdermal drug delivery system (TDDS). The effects of cross-linking ratio, PEDOT particle size, and electric field strength on the release mechanism and the diffusion coefficient ( $D$ ) of BA were examined by using a modified Franz-diffusion cell. The diffusion scaling exponent value of BA is close to 0.5 which refers to the diffusion controlled mechanism, or the Fickian diffusion as the BA release mechanism. The  $D$  increased when there was a decrease in the cross-linking ratio due to the mesh size-hindering effect. When increasing electric field strength, the  $D$  of BA-loaded PEDOT/Alg hydrogel increased because the cathode-BA- electrorepulsion, electroinduced alginate expansion, and PEDOT electroneutralization simultaneously occurred. The highest  $D$  belonged to a blend with the smallest PEDOT particle and highest electrical conductivity. The  $D$  of BA was a function of the matrix mesh size except when drug size/mesh size was lower than  $2.38 \times 10^{-3}$ , where  $D$  of BA became mesh size independent as the matrix mesh size was extremely large. Thus, the fabricated conductive polymer hydrogel blends have a great potential to be used in TDDS under electrical stimulation.

## 2. บทนำ

ระบบนำส่งยาเข้าสู่ร่างกายมีวัตถุประสงค์เพื่อป้องกันไม่ให้อาสาสมัครป่วยระหว่างการส่งผ่านภายในร่างกายก่อนที่จะไปถึงอวัยวะหรือส่วนที่เป็นเป้าหมายในการรักษา เพื่อให้การรักษาเกิดประสิทธิภาพสูงสุด ปัจจุบันระบบการนำส่งยามีหลายวิธี ซึ่งการนำส่งยามานผิวหนังเป็นวิธีหนึ่งที่มีความสนใจ เนื่องจากไม่ก่อให้เกิดความเจ็บปวดต่อผู้ป่วย หลีกเลี่ยงการถูกทำลายของยาที่ทางเดินอาหารและตับ สามารถควบคุมการปลดปล่อยยาได้ง่าย เช่น เมื่อต้องการหยุดยา สามารถตั้งแผ่นแปะออกจากผิวหนัง แต่เนื่องจากข้อจำกัดของการซึมผ่านของผิวหนังที่เมื่อยอมให้สารอื่นหรือสิ่งแปลกปลอมเข้าสู่ร่างกายได้ง่าย ทำให้ประสิทธิภาพในการรักษาลดลง ดังนั้นจึงต้องอาศัยตัวช่วยจากภายนอกกระตุ้นการซึมผ่านของยามานผิวหนัง ซึ่งการใช้กระแสไฟฟ้าเป็นวิธีหนึ่งที่ช่วยควบคุมการซึมผ่านของยามานผิวหนังภายใต้การเปลี่ยนแปลงกระแส (Current) หรือแรงดันไฟฟ้า (voltage) ทำให้เกิดความต่างศักย์ที่ขั้วไฟฟ้า ส่งผลให้มีการเคลื่อนที่ของไอออนต่างๆรวมทั้งยาในระบบ ไฮโดรเจลเป็นวัสดุชนิดหนึ่งนิยมนำใช้ในการควบคุมการปลดปล่อยยา เนื่องจากไฮโดรเจลเป็นวัสดุที่สามารถบวมตัวได้ในสารละลายต่างๆ เช่น น้ำ หรือ สารละลายบัฟเฟอร์ และสามารถตอบสนองต่อสิ่งกระตุ้นต่างๆ เช่น ไฟฟ้า ดังนั้นจึงนำกลไกการบวมตัวของวัสดุไฮโดรเจลมาใช้ในการควบคุมการปลดปล่อยยา ซึ่งแอลจินเนตเป็นพอลิเมอร์ไฮโดรเจลชนิดหนึ่งที่มีความสามารถในการเข้ากับวัสดุทางชีวภาพ ไม่ก่อให้เกิดความเป็นพิษต่อร่างกาย และมีความใส ในงานวิจัยนี้เลือกใช้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าคือพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีนขนาดนาโนเมตรมาผสมกับแอลจินเนต โดยใช้เป็นเนื้อพื้นสำหรับปลดปล่อยยาชนิดกรดเบนโซอิก วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เป็นการศึกษากลไกการปลดปล่อยยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและพอลิเมอร์ไฮโดรเจลสำหรับควบคุมการปลดปล่อยของกรดเบนโซอิก (Benzoic acid) ภายใต้สนามไฟฟ้า

## 3. วิธีการทดลอง

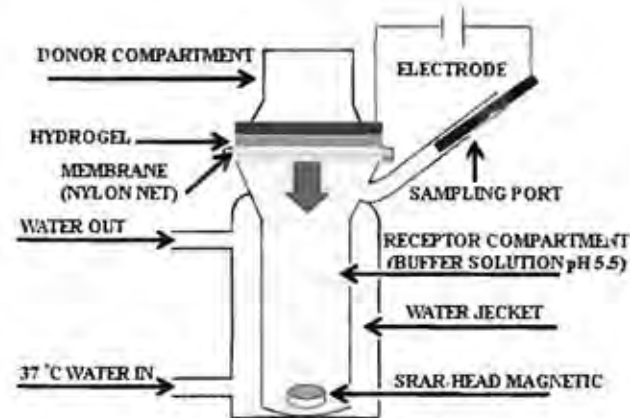
3.1 ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับงานวิจัย รวมทั้งสั่งซื้อเครื่องแก้วและสารเคมี

3.2 เตรียมผสมยาลงในพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีน (PEDOT) โดยพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีนมอนอเมอร์ (EDOT) ลงในสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ออกไซด์ซัลเฟต (APS) และยาชนิดเบนโซอิกแอซิด (Benzoic acid) ในน้ำกลั่น จากนั้นกวนเป็นเป็นระยะเวลา 72 ชั่วโมง ทำการปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วสูงเพื่อแยกพอลิเมอร์ออกจากสารละลาย ทำการล้างด้วยเมทานอลและอะซิโตน และอบแห้งด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง

3.3 เตรียมผสมยาลงในพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีน และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล โดยเตรียมสารละลายแอลจินเนตที่มีความเข้มข้น 4 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เชื่อมขวางด้วยโซเดียมไอออน เติมพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีน ที่ผ่านการผสมยาลงไป ทำการขึ้นรูปโดยวิธีการหล่อด้วยแม่พิมพ์ อบแห้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 72 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีน และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล

3.3 วิเคราะห์สมบัติทางเคมีของพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีน ที่ผ่านการผสมยา ด้วย Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR) สมบัติทางความร้อนทางความร้อนด้วย Thermogravimetric Analysis (TGA) สมบัติทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (SEM) และสมบัติการนำไฟฟ้าด้วยเครื่อง Custom build two-point probe

3.4 ลักษณะการปลดปล่อยยาจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีน และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล ถูกศึกษาด้วยอุปกรณ์ "Modified Franz Diffusion cell" ดังรูป



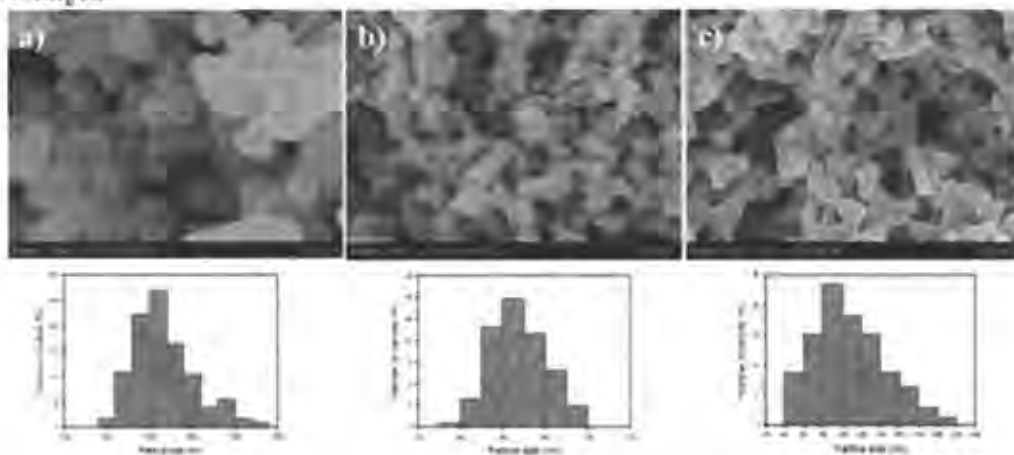
รูปที่ 1 อุปกรณ์ทดสอบการปลดปล่อยยา

#### 4. ผลการทดลอง

##### 4.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน

ผลกระทบของปริมาณสารออกซิเดนต์ต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนผสมยา

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาซึ่งประกอบด้วยขนาดและรูปร่างของอนุภาคพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนผสมยาชนิดเบนโซอิกแอซิดที่สังเคราะห์ในสภาวะความเข้มข้นของสารออกซิเดนต์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2 อนุภาคพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนผสมยาที่สังเคราะห์ได้มีขนาด 220 นาโนเมตร และลักษณะรูปร่างอนุภาคพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนผสมยาเปลี่ยนจากแบบไร้รูปร่าง (irregular; รูปที่ 1a), ลักษณะคล้ายผลราสเบอร์รี่ (raspberry; รูปที่ 1b), และลักษณะคล้ายปะการัง (coralliform; รูปที่ 1c) เมื่อความเข้มข้นของสารออกซิเดนต์เพิ่มขึ้นจาก 0.15, 0.30, และ 0.45 โมลาร์ ตามลำดับ เนื่องจากปริมาณสารออกซิเดนต์ส่งผลต่อปริมาณการแตกตัวเป็นแคทไอออนเรดิคัลของมอนอเมอร์และอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยเมื่อสารออกซิเดนต์เพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณการแตกตัวเป็นแคทไอออนเรดิคัลของมอนอเมอร์และอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อนุภาคพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนผสมยาชนิดเบนโซอิกแอซิดที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กลง ซึ่งอนุภาคพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนผสมยาที่สังเคราะห์จากความเข้มข้นของสารออกซิเดนต์ 0.30 โมลาร์มีลักษณะของอนุภาคคล้ายผลราสเบอร์รี่ (รูปที่ 2b) และมีขนาดเล็กสุด (70 นาโนเมตร) แต่อย่างไรก็ดีที่ความเข้มข้นของสารออกซิเดนต์มากกว่า 0.45 โมลาร์ ทำให้เกิดซัลเฟตไอออนหรือเคาเตอร์ไอออนในปริมาณที่มากเกินไป ซึ่งไอออนดังกล่าวส่งผลให้เกิดการรวมตัวกันของอนุภาคพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนผสมยากลายเป็นลักษณะคล้ายปะการังที่มีขนาดใหญ่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้สารออกซิเดนต์ปริมาณต่างๆ

#### 4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติการนำไฟฟ้าของพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดนเบนโซอิกแอซิด

การนำไฟฟ้าของพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดนเบนโซอิกแอซิดขึ้นอยู่กับขนาดของพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดน และความเข้มข้นของสารออกซิเดนต์ ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดอนุภาค พอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดนเล็กลง เนื่องจากสารที่มีอนุภาคขนาดเล็กจะมีพื้นที่สำหรับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนมากขึ้น ส่งผลให้การนำไฟฟ้าของสารเพิ่มสูงขึ้น โดยค่าการนำไฟฟ้าของพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดนเท่ากับ 95.64 10.65 และ 2.78 S/cm เมื่อทำการผสมยาลงในพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดนที่มีขนาดอนุภาคขนาดเล็ก (S-PEDOT) พอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดนที่มีลักษณะอนุภาคคล้ายปะการัง (C-PEDOT) และ พอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดนที่มีขนาดอนุภาคขนาดใหญ่ (L-PEDOT) ตามลำดับ แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ขนาดอนุภาคและค่าการนำไฟฟ้าของพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดน

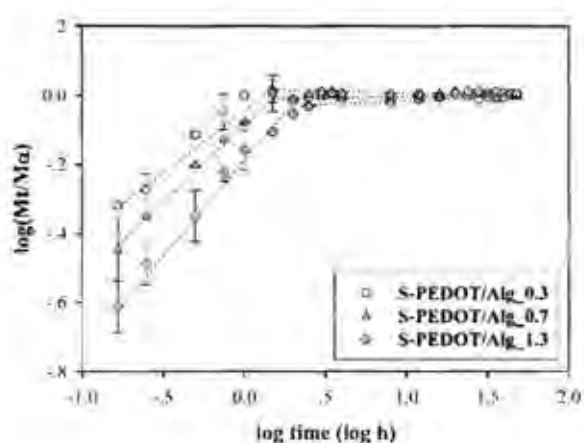
drug-loaded PEDOT	particle size (nm)	electrical conductivity (S/cm)
BA-loaded S-PEDOT	71 ± 43	95.64 ± 5.52
BA-loaded C-PEDOT	108 ± 43	10.65 ± 3.86
BA-loaded L-PEDOT	220 ± 37	2.78 ± 4.35

#### 4.3 วิเคราะห์การปลดปล่อยยาชนิดเบนโซอิกแอซิดจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดน และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล

ในการศึกษากลไกการปลดปล่อยยาชนิดเบนโซอิกแอซิดจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดน และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล ปริมาณของยาชนิดเบนโซอิกแอซิดในลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดน และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจลเท่ากับ 95.4 ± 5.1, 93.8 ± 7.8, และ 94.1 ± 6.3% ในพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดนที่มีขนาดอนุภาคขนาดเล็ก (S-PEDOT) พอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดนที่มีลักษณะอนุภาคคล้ายปะการัง (C-PEDOT) และ พอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดนที่มีขนาดอนุภาคขนาดใหญ่ (L-PEDOT) กับแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจลตามลำดับ

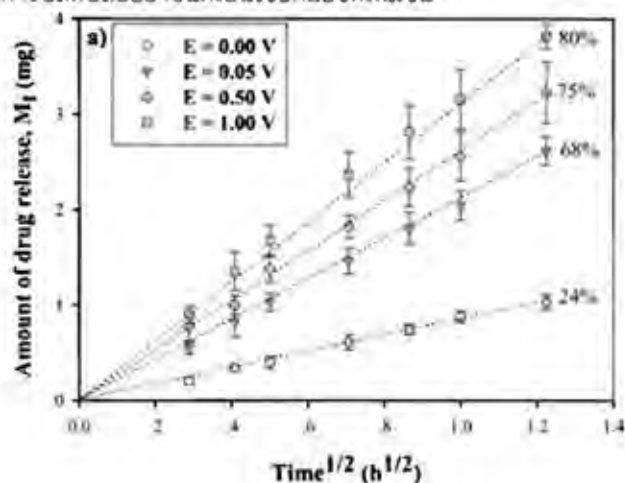
#### 4.4 ผลของกระแสไฟฟ้าต่อกลไกการปลดปล่อยยา

กลไกการปลดปล่อยยาชนิดเบนโซอิกแอซิดจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดน และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล ถูกวิเคราะห์โดยคิดเป็นค่า Diffusion scaling exponent ( $n$ ) โดยค่า  $n$  คือความชันของกราฟที่พล็อตระหว่าง  $\log(M_t/M_\infty)$  กับ  $\log$  time ดังแสดงในรูปที่ 2 และค่า  $n$  ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดน และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล ที่ปริมาณกระแสไฟฟ้า 0 โวลต์ และ 1 โวลต์ พบว่าค่า  $n$  มีค่าอยู่ระหว่าง 0.41 ถึง 0.58 ซึ่งค่อนข้างใกล้เคียงกับ 0.5 ทั้งสองกรณี แสดงว่า การปลดปล่อยของยาชนิดเบนโซอิกแอซิดเป็นแบบ Diffusion controlled mechanism หรือ Fickian diffusion

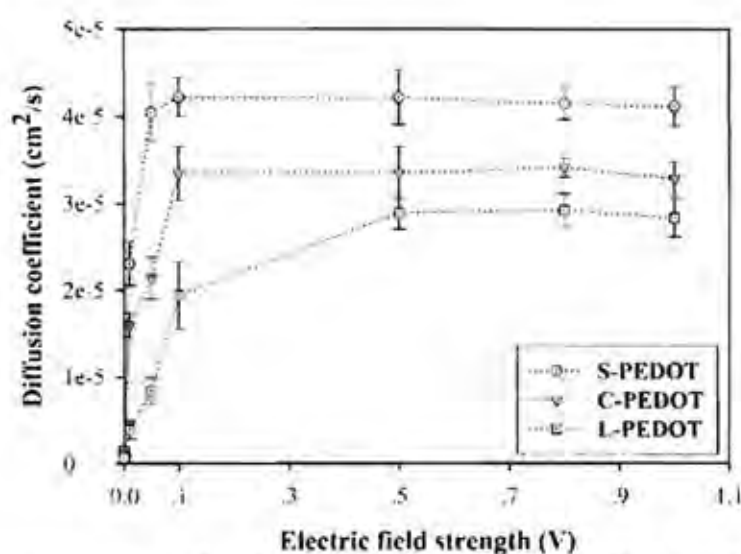


รูปที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\log M_t/M_\infty$  กับ  $\log$  time ของการปลดปล่อยยาชนิดเบนโซอิกแอซิดจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โพลิไพรมิไดน และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล

ปริมาณการปลดปล่อยยาจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีน และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงระยะเวลา 1 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นจะเข้าสู่สภาวะนิ่ง ดังแสดงในรูปที่ 3 นอกจากนี้เมื่อเพิ่มปริมาณ กระแสไฟฟ้า ส่งผลให้ปริมาณการปลดปล่อยยาจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีน และแอลจินเนตชนิด ไฮโดรเจลเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4 เนื่องจากประจุบนอิเล็กโทรดชนิดแคโทดเป็นลบซึ่งทำให้เกิดแรงผลักระหว่างชนิดเบนโซอิก แอซิด ซึ่งเป็นประจุลบ ทำให้การปลดปล่อยยาชนิดเบนโซอิกแอซิดเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3 ปริมาณการปลดปล่อยยาชนิดเบนโซอิกแอซิดจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีน และแอลจินเนต ชนิดไฮโดรเจล ที่เวลาต่างกัน

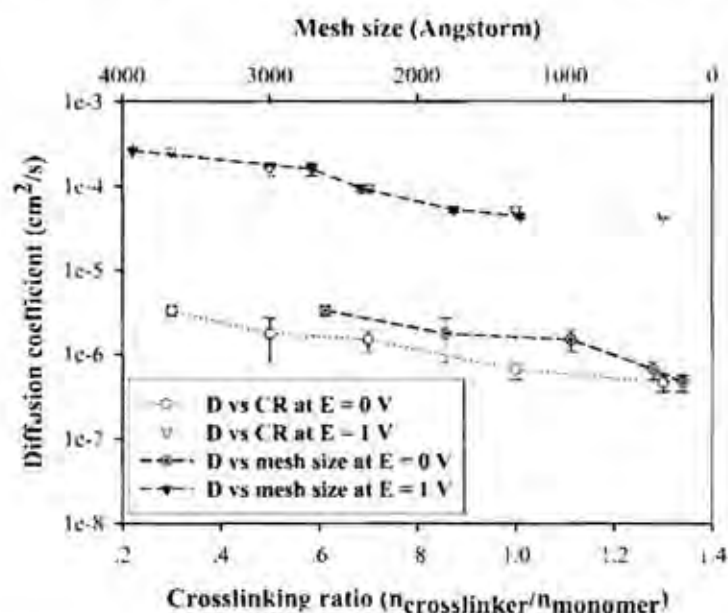


รูปที่ 4 ปริมาณการปลดปล่อยยาชนิดเบนโซอิกแอซิดจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีน และแอลจินเนต ชนิดไฮโดรเจล ที่ปริมาณกระแสไฟฟ้าต่างกัน

4.5 ผลของของปริมาณสารเชื่อมโยงต่อการปลดปล่อยยาจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีน และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล

จากการศึกษาการปลดปล่อยยาชนิดเบนโซอิกแอซิดจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีน และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล ภายใต้อิทธิพลของปริมาณสารเชื่อมโยง พบว่าประสิทธิภาพการแพร่ผ่านของยาชนิดเบนโซอิกผ่านพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกไซด์โอฟีน และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล ลดลงเมื่อมีการเพิ่มปริมาณสารเชื่อมโยง ดังแสดงในรูปที่ 5 เนื่องจากปริมาณสารเชื่อมโยงที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการบวมตัวของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอ

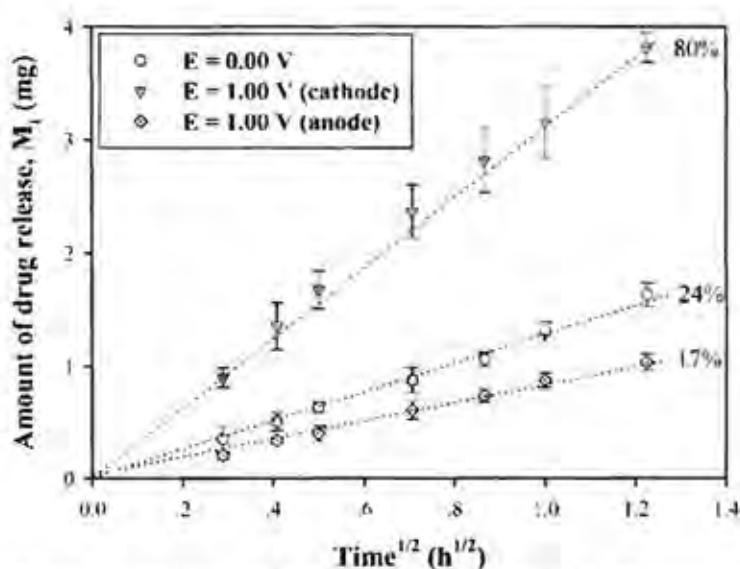
ทีลีนไดออกซีโทโอพีน และแอลจีเนตชนิดไฮโดรเจลลดลง และรูพรุนภายในเจลมีขนาดเล็ก ดังนั้นปริมาณยาแพร่ผ่านไฮโดรเจล ออกมาจึงลดลงด้วย



รูปที่ 5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการแพร่ของยานิตเบนโซอิกแอซิด จากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทีลีนไดออกซีโทโอพีน และแอลจีเนตชนิดไฮโดรเจลที่ปริมาณการเชื่อมขวางต่างกัน

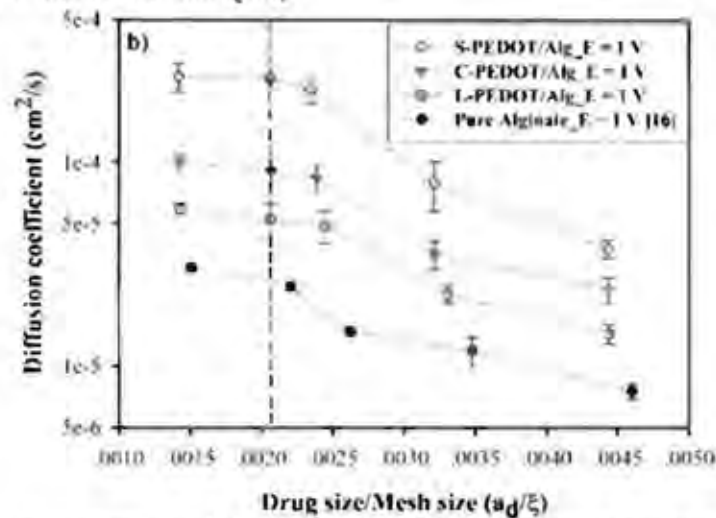
#### 4.6 อิทธิพลของชนิดของขั้วอิเล็กโทรดต่อการปลดปล่อยยาจากแผ่นอัลจีเนตไฮโดรเจล

การศึกษามลของชนิดของขั้วอิเล็กโทรดโดยวางแผ่นอิเล็กโทรดชนิดแคโทด หรือชนิดแอโนดลงบนแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทีลีนไดออกซีโทโอพีน และแอลจีเนตชนิดไฮโดรเจล เปรียบเทียบกับการไม่ใช้กระแสไฟฟ้าในการปลดปล่อยยานิตเบนโซอิกแอซิด ผลการศึกษาพบว่าปริมาณการแพร่ผ่านของยามากที่สุดเมื่อใช้ขั้วอิเล็กโทรดชนิดแคโทดวางบนแผ่นเจล แสดงดังรูปที่ 6 เนื่องจากมีการสร้างแรงผลักดันระหว่างประจุลบของยากับขั้วอิเล็กโทรดต้นยาออกจากระบบ ขณะที่ปริมาณการแพร่ผ่านของยาน้อยที่สุดเมื่อใช้ขั้วอิเล็กโทรดชนิดแอโนดวางบนแผ่นเจล เนื่องจากมีการสร้างแรงดึงดูดระหว่างประจุลบของยากับประจุบวกของขั้วอิเล็กโทรดดึงดูดยาไว้ในระบบ



รูปที่ 6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณยาที่ปลดปล่อยออกจากแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทีลีนไดออกซีโทโอพีน และแอลจีเนตชนิดไฮโดรเจล กับที่ระยะเวลาต่างๆ

จากรูปที่ 7 พบว่าประสิทธิภาพการแพร่ของยาชนิดเบนโซอิกแอซิด จากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอพีนที่มีขนาดอนุภาคขนาดเล็ก (S-PEDOT) และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจลมีประสิทธิภาพการแพร่ของยาชนิดกรดเบนโซอิกสูงสุด เนื่องจากพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอพีนที่มีขนาดอนุภาคขนาดเล็ก (S-PEDOT) มีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด ส่งผลให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้ง่าย ทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด



รูปที่ 7 ประสิทธิภาพการแพร่ของยาชนิดเบนโซอิกแอซิด จากแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอพีน และ แอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล ที่ขนาดของพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอพีนต่างกัน

## 5. สรุปผลการทดลอง

พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอพีน (PEDOT) และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจลสำหรับวัสดุควบคุมการปลดปล่อยยาชนิดเบนโซอิกแอซิด ศึกษาพฤติกรรมของการปลดปล่อย และ ประสิทธิภาพการปลดปล่อยยา อันเนื่องมาจากอิทธิพลของปริมาณสารเชื่อมขวาง ขนาดของพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอพีน (PEDOT) ปริมาณกระแสไฟฟ้า และ ชนิดของขั้วอิเล็กโทรด โดยกลไกการปลดปล่อยยาชนิดเบนโซอิกแอซิดเป็นแบบ Diffusion controlled mechanism หรือ Fickian diffusion ปริมาณการแพร่ผ่านของยาผ่านพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอพีน (PEDOT) และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจล เพิ่มขึ้นเมื่อมีการลดปริมาณสารเชื่อมโยง เมื่อเพิ่มปริมาณกระแสไฟฟ้า ส่งผลให้ปริมาณการปลดปล่อยยาจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอพีน (PEDOT) กับแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจลเพิ่มสูงขึ้น ปริมาณการแพร่ผ่านของยาผ่านพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอพีนที่มีขนาดอนุภาคขนาดเล็ก (S-PEDOT) และแอลจินเนตชนิดไฮโดรเจลมีค่าสูงที่สุด เนื่องจากพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอพีนที่มีขนาดอนุภาคขนาดเล็ก (S-PEDOT) มีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด ส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด และปริมาณการแพร่ผ่านของยามากที่สุดเมื่อใช้ขั้วอิเล็กโทรดชนิดแคโทดวางบนแผ่นเจล เนื่องจากมีการสร้างแรงผลักดันระหว่างประจุลบของยากับขั้วอิเล็กโทรดด้านยาออกจากระบบ

## บรรณานุกรม

### ส่วนที่ 1

- [1] P.L. Antonucci, A.S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, Solid State Ionics 125 (1999) 431–437.
- [2] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells 1 (2001) 5–39.
- [3] J. Rozière, D.J. Jones, Annu. Rev. Mater. Res. 33 (2003) 503–555.
- [4] J. Ramirez-Salgado, Electrochim. Acta 52 (2007) 3766–3778.
- [5] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, J. Membr. Sci. 259 (2005) 10–26.
- [6] V. Tricoli, F. Nannetti, Electrochim. Acta 48 (2003) 2625–2633.
- [7] D.H. Son, R.K. Sharma, Y.G. Shul, H. Kim, J. Power Sources 165 (2007) 733–738.

- [8] X. Li, E.P.L. Roberts, S.M. Holmes, V. Zholobenko, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1248–1255.
- [9] J. Wang, X. Zheng, Z. Wu, B. Zheng, Z. Jiang, X. Hao, B. Wang, *J. Power Sources* 178 (2008) 9–19.
- [10] E. Sengul, H. Erdener, R.G. Akay, H. Yucel, N. Bac, I. Eroglu, *Int. J. Hydrog. Energy* 34 (2009) 4645–4652.
- [11] S. Changkhamchom, A. Sirivat, *Polym. Bull.* 65 (2010) 265–281.
- [12] Z. Wang, H. Ni, C. Zhao, X. Li, T. Fu, H. Na, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 44 (2006) 1967–1978.
- [13] S. Vetter, B. Ruffmann, I. Buder, S.P. Nunes, *J. Membr. Sci.* 260 (2005) 181–186.
- [14] L. Unnikrishnan, S.K. Nayak, S. Mohanty, G. Sarkhel, *Polymer Plast. Technol. Eng.* 49 (2010) 1419–1427.
- [15] S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kallaguine, P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, *J. Membr. Sci.* 223 (2004) 93–99.
- [16] S. Changkhamchom, A. Sirivat, *Polymer Plast. Technol. Eng.* 52 (2013) 70–79.
- [17] P. Mukoma, B.R. Joosteb, H.C.M. Vosl, *J. Membr. Sci.* 243 (2004) 293–299.
- [18] Y. Wan, K.A.M. Creber, B. Peppley, V.T. Bui, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 666–674.
- [19] J. Wang, J. Liao, L. Yang, S. Zhang, X. Huang, J. Li, *J. Membr. Sci.* 415–416 (2012) 644–653.

## ส่วนที่ 2

- [1] Heeger, A.; Diaz-Gracia, M.A. *Solid-State Mater Sci* 1998, 3, 16.
- [2] Pirsá, S.; Alizadeh, N. *Sens Actuator, B* 2012, 168, 303.
- [3] Benvenho, A. R. V.; Li, R. W. C.; Gruber, J. *Sens Actuators, B* 2008, 136, 173.
- [4] Yung, Y. S.; Jung, W.; Tuller, H. L.; Ross, C. A. *Nano Lett.* 2008, 8, 3777.
- [5] Vijaya, J. J.; Kenedy, L. J.; Sekaran, G.; Bayhan, M.; William, M. *Sens Actuator, B* 2008, 134, 604.
- [6] Urbiztondo, M. A.; Peralta, A.; Pellejero, I.; Sese, J.; Pina, M. P.; Dufour, I.; Santamaria, J. *Sens Actuator, B* 2012, 171–172, 822.
- [7] Satsuma, A.; Yang, D.; Shimizu, K. I. *Microporous Mesoporous Mater* 2011, 141, 20.
- [8] Varsani, P.; Afoña, A.; Williams, D. E.; Parkin, I.; Binions, R. *Sens Actuator, B* 2011, 168, 475.
- [9] Tang, L.; Li, Y.; Xu, K.; Hou, X.; Lv, Y. *Sens Actuator, B* 2008, 132, 243.
- [10] Gao, J. F.; Yan, D. X.; Huang, H. D.; Zeng, X. B.; Zhang, W. Q.; Li, Z. M. *J Polym Res* 2011, 18, 2239.
- [11] Ayad, M. M.; Hefnawey, G. E.; Torad, N. L. *J Hazard Mater* 2009, 168, 85.
- [12] Chang, C. J.; Lin, C. K.; Chen, C. C.; Chen, Y. C.; Kuo, E. H. *Thin Solid Films* 2011, 520, 1546.
- [13] Hung, S. T.; Chang, C. J.; Hsu, C. H.; Chu, B.H.; Lo, C. F.; Hsu, C. C.; Pearton, S. J.; Holzworth, M. R. *Inf J Hydrogen Energy* 2012, 37, 13783.
- [14] Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. *Hand Book of Zeolite Science and Technology*; CRC Press: Boca Raton, FL/Marcel Dekker: New York, 2003.
- [15] Ruangchuay, L.; Srivat, A.; Schwank, J. *React Funct Polym* 2004, 61, 11.
- [16] Ruangchuay, L.; Srivat, A. *Schwank React Funct Polym* 2008, 68, 1646.
- [17] Tnongchai, N.; Kunanuraksapong, K.; Niamlang, S.; Wannatong, L.; Srivat, A. *Wongkasemjit, S. Materials* 2009, 2, 2259.
- [18] Chanthaanont, P.; Srivat, A. *e-Polymers* 2012, 19, 1.



- [19] Arvand, M.; Ansari, R.; Heydari, L. *Mater Sci Eng, C* 2011, 31, 1398.
- [20] Shannon, R. D. *Acta Crystallogr, Sect A: Cryst Phys, Diffr, Theor Gen Crystallogr* 1976, 32, 751.
- [21] Li, K.; Xue, D. *J. Phys Chem A* 2006, 110, 11332.
- [22] Ji, X.; Yao, W.; Peng, J.; Ren, N.; Zhou, J.; Huang, Y. *Sens Actuator, B* 2012, 166–167, 50.
- [23] Yang, P.; Ye, X.; Lau, C.; Liu, X.; Lu, J. *Anal Chem* 2007, 79, 1425.
- [24] Li, X.; Dutta, P. K. *J Phys Chem C*. 2012, 114, 7986.
- [25] Wessling, R. A.; Zimmerman, R. G. U. S. Patent 1968, 3, 401.
- [26] Ahlskog, M.; Reghu, M.; Noguchi, T.; Ohnishi, T. *Synth Met* 1997, 89, 11.
- [27] Kamonsawas, J.; Sirivat, A.; Niamlang, S.; Hormnirun, P.; Prissanaroon-Oujai, W. *Sensors* 2010, 10, 5590.
- [28] Thuwachasoan, K.; Chottananont, D.; Sirivat, A.; Rujiravanit, R.; Schwank, J. W. *Mater Sci Eng B* 2007, 140, 23.
- [29] Soontornworajit, B.; Wannatong, L.; Hiamtup, P.; Niamlang, S.; Chotpattananont, D.; Sirivat, A.; Schwank, J. *Mater Sci Eng B*, 2007, 15, 78.
- [30] Kamonsawas, J.; Sirivat, A.; Hormnirun, P. *Int J Polym Mater Polym Bio Mater* 2013, 62, 583.
- [31] Kamonsawas, J.; Sirivat, A.; Hormnirun, P. *J Polym Res* 2012, 19, 1.
- [32] Yimlamai, I.; Niamlang, S.; Chanthaanont, P.; Kunanuruksapong, R.; Changkhamchorn, S.; Sirivat, A. *Ionics* 2011, 17, 607.
- [33] McKeen, J. C.; Davis, M. E. *J Phys Chem C* 2009, 113, 9870.
- [34] Wasastjerna, J. A. *Acta Soc Sci Fenn* 1923, 1(38), 1.
- [35] Urbiztondo, M. A.; Pellejero, I.; Villarroya, M.; Sese, J.; Pina, M. P.; Dufour, I.; Santamaria, J. *Sens Actuator, B* 2009, 137, 608.
- [36] Florian, J.; Kubelkova, L. *J. Phys Chem* 1994, 98, 8734.
- [37] Panov, A. G.; Fripiat, J. J. *Langmuir* 1998, 14, 3788.
- [38] Biaglow, A. I.; Gorte, R. J.; David, W. J. *Phys Chem* 1993, 97, 7135.
- [39] Martins, A. V. G.; Berlier, G.; Bisio, C.; Coluccia, S.; Pastore, H. O.; Marchese, L. *J. Phys Chem C*. 2008, 112, 7139.
- [40] Fameth, W. E.; Gorte, R. J. *Chem Rev* 1995, 95, 615.
- [41] Boekfa, B.; Pantu, P.; Probst, M.; Limtrakul, J. *J Phys Chem, C* 2012, 114, 15061.
- [42] Hoost, T. E.; Laframboise, K. A.; Otto, K. *Catal Lett* 1996, 37, 153.

### ส่วนที่ 3

- [1] T. Okano, Y.H. Bae, H. Jacobs, S.W. Kim, Thermally on-off switching polymers for drug permeation and release, *J. Control. Release* 11 (1990) 255–265.
- [2] H.M. Zareie, E.V. Bulmus, A.P. Gunning, A.S. Hoffmann, E. Piskin, V.J. Morris, Investigation of stimuli-responsive copolymer by atomic force microscopy, *Polymer* 41 (2000) 6723–6727.
- [3] T.G. Park, A.S. Hoffman, Synthesis and characterization of pH- and/or temperaturesensitive hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.* 46 (1992) 659–671.
- [4] S.Y. Kim, H.S. Shin, Y.M. Lee, C.N. Jeong, Properties of electroresponsive poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) IPN hydrogels under an electric stimulus, *J. Appl. Polym. Sci.* 73 (1999) 1675–1683.

- [5] S.J. Kim, K.J. Lee, S.J. Kim, Y.M. Lee, T.D. Chung, S.H. Lee, Electrochemical behavior of an interpenetrating polymer network hydrogel composed of poly(propylene glycol) and poly(acrylic acid), *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2002) 2301–2305.
- [6] S. Kaewpirom, S. Boonsang, Electrical response characterization of poly(ethylene glycol) macromer (PEGM)/chitosan hydrogels in NaCl solution, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 1609–1616.
- [7] S.J. Kim, S.J. Park, I.Y. Kim, M.S. Shin, S.I. Kim, Electric stimuli response to poly(vinyl alcohol)/chitosan interpenetrating polymer network hydrogel in NaCl solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 2285–2289.
- [8] T. Tungkavet, N. Seetapan, D. Pattavarakorn, A. Sirivat, Improvements of electromechanical properties of gelatin hydrogels by blending with nanowire polypyrrole: effects of electric field and temperature, *Polym. Int.* 61 (2012) 825–833.
- [9] X.J. Yang, P.J. Zheng, Z.D. Cui, N.Q. Zhao, Y.F. Wang, K.D. Yao, Swelling behavior of elastic properties of gelatin gels, *Polym. Int.* 44 (1997) 448–452.
- [10] T.H. Nguyen, B.T. Lee, Fabrication and characterization of cross-linked gelatin electro-spun nano-fibers, *J. Biomed. Sci. Eng.* 3 (2010) 1117–1124.
- [11] S.B. Ross-Murphy, Structure and rheology of gelatin gels: recent progress, *Polymer* 33 (1992) 2622–2627.
- [12] T. Tungkavet, D. Pattavarakorn, A. Sirivat, Bio-compatible gelatins (Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-), *J. Polym. Res.* 19 (2012) 9759-3.
- [13] A. Fraczek, E. Menaszek, C. Paluszkiwicz, M. Blazewicz, Comparative in vivo biocompatibility study of single- and multi-wall carbon nanotubes, *Acta Biomater.* 4 (2008) 1593–1602.
- [14] J. Chlopek, B. Czajkowska, B. Szaraniec, E. Frackowiak, K. Szostak, F. Beguin, In vitro studies of carbon nanotubes biocompatibility, *Carbon* 44 (2006) 1106–1111.
- [15] H. Li, D.Q. Wang, H.L. Chen, B.L. Liu, L.Z. Gao, A novel gelatin-carbon nanotubes hybrid hydrogel, *Macromol. Biosci.* 3 (2003) 720–724.
- [16] S. Haider, S.Y. Park, K. Saeed, B.L. Farmer, Swelling and electroresponsive characteristics of gelatin immobilized on multi-walled carbon nanotubes, *Sensors Actuators B Chem.* 124 (2007) 517–528.
- [17] S. Chatterjee, M.W. Lee, S.H. Woo, Enhanced mechanical strength of chitosan hydrogel beads by impregnation with carbon nanotubes, *Carbon* 47 (2009) 2933–2939.
- [18] X. Tong, J. Zheng, Y. Lu, Z. Zhang, H. Cheng, Swelling and mechanical behaviors of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) hybrid hydrogels, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1704–1706.
- [19] Z. Guo, P.J. Sadler, S.C. Tsang, Immobilization and visualization of DNA and protein on carbon nanotubes, *Adv. Mater.* 10 (1998) 701–703.
- [20] R.A. Macdonald, B.F. Laurenzi, G. Viswanathan, P.M. Ajayan, J.P. Stegemann, Collagen-carbon nanotube composite materials as scaffolds in tissue engineering, *J. Biomed. Mater. Res. A* 74 (2005) 489–496.
- [21] T. Sato, H. Watanabe, K. Osaki, Rheological and dielectric behavior of a styrene-isoprene-styrene triblock copolymer in n-tetradecane. 1. Rubbery-Plastic-Viscous transition, *Macromolecules* 29 (1996) 6231–6239.
- [22] S.P. Timoshenko, J.N. Goodier, *Theory of Elasticity*, McGraw-Hill, Auckland, 1970.
- [23] J.H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K.E. Hurst, V. Meunier, Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes, *Carbon* 49 (2011) 2581–2602.
- [24] Q. Li, Y. Li, X. Zhang, S.B. Chikkannavar, Y. Zhao, A.M. Dangelewicz, L. Zheng, S.K. Doorn, Q. Jia, D.E. Peterson, P.N. Arendt, Y. Zhu, Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube fibers, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3358–3363.

- [25] C. Du, N. Pan, Carbon nanotube-based supercapacitors, *NLB* 4 (2007) 569–576.
- [26] D. Chattopadhyay, I. Galeska, F. Papadimitrakopoulos, A route for bulk separation of semiconducting from metallic single-wall carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3370–3375.
- [27] P.R. Bandaru, Electrical properties and applications of carbon nanotube structures, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 1–29.
- [28] H. Dai, W. Wong, C.M. Lieber, Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes, *Science* 272 (1996) 523–526.
- [29] R. Rastogi, R. Kaushal, S.K. Tripathi, A.L. Sharma, I. Kaur, L.M. Bharadwaj, Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 328 (2008) 421–428.
- [30] C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T.W. Ebbessen, C. Mioskowski, Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes, *Science* 300 (2003) 775–778.
- [31] M.R. Ayatollahi, S. Shadlou, M.M. Shokrieh, M. Chitsazadeh, Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy based nanocomposites, *Polym. Test.* 30 (2011) 548–556.
- [32] M.P. Manoharan, A. Sharma, A.V. Desai, M.A. Haque, C.E. Bakis, K.W. Wang, The interfacial strength of carbon nanofiber epoxy composite using single fiber pullout experiments, *Nanotechnology* 20 (2009) 1–5.
- [33] W.J. Boo, I. Sun, G.L. Warren, E. Moghbelli, H. Pham, A. Clearfield, H.J. Sue, Effect of nanoplatelet aspect ratio on mechanical properties of epoxy nanocomposites, *Polymer* 48 (2007) 1075–1082.
- [34] T. Shiga, Deformation and viscoelastic behavior of polymer gels in electric fields, *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag, Berlin, 1997. 134.
- [35] K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes, Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: assessment of rheological and mechanical properties, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1756–1763.
- [36] G.A. Evingur, O. Pekcan, Temperature effect on elasticity of swollen composite formed from polyacrylamide (PAAm)-multiwall carbon nanotubes (MWNTs), *Engineering* 4 (2012) 619–624.
- [37] R. Kunanuraksapong, A. Sirivat, Poly(p-phenylene) and acrylic elastomer blends for electroactive application, *Mater. Sci. Eng. A* 454–455 (2007) 453–460.
- [38] A. Bigi, S. Panzavolta, K. Rubini, Relationship between triple-helix content and mechanical properties of gelatin films, *Biomaterials* 25 (2004) 5675–5680.
- [39] A.N. Fraga, R.J.J. Williams, Thermal properties of gelatin films, *Polymer* 26 (1985) 113–118.
- [40] S. Krause, K. Bohm, Electromechanical response of electrorheological fluids and poly(dimethylsiloxane) networks, *Macromolecules* 34 (2001) 7179–7189.
- [41] B. Liu, T.M. Shaw, Electrorheology of filled silicone elastomers, *J. Rheol.* 45 (2001) 641–657.
- [42] S. Niamlang, A. Sirivat, Dielectrophoresis force and deflection of electroactive poly(p-phenylenevinylene)/polydimethylsiloxane blends, *Smart Mater. Struct.* 17 (2008) 1–8.
- [43] W. Kunchornsup, A. Sirivat, Physically cross-linked cellulosic gel via 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid and its electromechanical responses, *Sensors Actuators A* 175 (2012) 155–164.
- [44] K. Petcharoen, A. Sirivat, Electrostrictive properties of thermoplastic polyurethane elastomer: effects of urethane type and soft-hard segment composition, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 1119–1127.

#### ส่วนที่ 4

- [1] Keleb, E.; Sharma, R. K.; B Mosa, E.; Z Aljahwi, A.-A. *Int. J. Adv. Pharm. Sci.* 2010, 1, 201–211.
- [2] Shingade, G. M.; Quazi, A.; Sabale, P. M.; Grampurohit, N. D.; Gadhawe, M. V.; Jashay, S. L.; Gaikwad, D. D. *J. Drug Delivery Ther.* 2012, 2, 66–75.

- [3] Latheeshlal, L.; Phanitejaswini, P.; Soujanya, Y.; Swapna, U.; Sarika, V.; Moulika, G. *Int. J. PharmTech Res.* 2011, 3, 2140–2148.
- [4] Dixit, N.; Bail, V.; Baboota, S.; Ahuja, A.; Ali, J. *Curr. Drug Delivery* 2007, 4, 1–10.
- [5] Zorec, B.; Preat, V.; Miklavcic, D.; Pavselj, N. *Pregledni Clanek* 2013, 82, 339–359.
- [6] Khan, A.; Yasir, M.; Asif, M.; Chauhan, I.; Singh, A. P.; Sharma, R.; Singh, P.; Rai, S. J. *Appl. Pharm. Sci.* 2011, 01, 11–24.
- [7] Green, R. A.; Baek, S.; Poole-Warren, L. A.; Martens, P. J. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2010, 11, 1–13.
- [8] Gupta, P.; Vermani, K.; Grag, S. *Drug Discovery Today* 2002, 7, 569–579.
- [9] Kim, S.-J.; Yoon, S.-G.; Lee, S.-M.; Lee, J.-H.; Kim, S. I. *Sens. Actuators, B* 2003, 96, 1–5.
- [10] Qiu, Y.; Park, K. *Adv. Drug Deliver. Rev.* 2001, 53, 321–339.
- [11] Kim, D.-H.; Abidian, M.; Martin, D. C. *J. Biomed. Mater. Res., Part A* 2004, 71, 577–585.
- [12] Luo, X.; Cui, X.-T. *Electrochem. Commun.* 2009, 11, 402–404.
- [13] Ge, J.; Neofytou, E.; Cahill, T. J.; Beygui, R. E.; Zare, R. N. *ACS Nano* 2012, 6, 227–233.
- [14] Oh, S.-G.; Im, S.-S. *Curr. Appl. Phys.* 2002, 2, 273–277.
- [15] Pasparakis, G.; Bouropoulos, N. *Int. J. Pharm.* 2006, 323, 34–42.
- [16] Paradee, N.; Sirivat, A.; Niamlang, S.; Prissanaroon-Ouajal, W. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2012, 23, 999–1010.
- [17] Peppas, N. A.; Wright, S. I. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 1998, 1, 15–29.
- [18] Wells, L. A.; Sheardown, H. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2011, 79, 304–313.
- [19] Canal, T.; Peppas, N. A. *J. Biomed. Mater. Res.* 1989, 23, 1183–1193.
- [20] Chan, A. W.; Neufeld, R. J. *Biomaterials* 2009, 30, 6119–6129.
- [21] Korsmeyer, R. W.; Gurny, R.; Doelker, E.; Buri, P.; Peppas, N. A. *Int. J. Pharm.* 1983, 15, 25–35.
- [22] Pradhan, R.; Budhathoki, U.; Thapa, P. *Kathmandu Univ. J. Sci., Eng. Technol.* 2008, 1, 55–67.
- [23] Higuchi, T. *J. Pharm. Sci.* 1963, 52, 1145–1149.
- [24] Reichling, J.; Landvatter, U.; Wagner, H.; Kostka, K.-H.; Schaefer, U. F. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2006, 64, 222–228.
- [25] Hayashi, S.; Kimura, N. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 1966, 335–340.
- [26] Paradee, N.; Sirivat, A. *Polym. Int.* 2014, 63, 106–113.
- [27] Yang, Y.; Jiang, Y.; Xu, J.; Yu, J. *Polymer* 2007, 48, 4459–4465.
- [28] Choi, J. W.; Han, M. G.; Kim, S. Y.; Oh, S. G.; Im, S. S. *Synthetic Metal* 2004, 141, 293–299.
- [29] Xiao-hong, G.; Guang-hao, C.; Chil, S. J. *Environ. Sci.* 2007, 19, 438–443.
- [30] Kowalewska, B.; Miecznikowski, K.; Makowski, O.; Palys, B.; Adamczyk, L.; Kulesza, P. J. *J. Solid State Electrochem.* 2007, 1023–1030.
- [31] Mueller, M.; Fabretto, M.; Evans, D.; Hojati-Talemi, P.; Gruber, C.; Murphy, P. *Polymer* 2012, 53, 2146–2151.
- [32] Dispenza, C.; Presti, C. L.; Belfiore, C.; Spadaro, G.; Piazza, S. *Polymer* 2006, 47, 961–971.
- [33] Hezaveh, H.; Muhamad, I.-I. *Carbohydr. Polym.* 2012, 89, 138–145.
- [34] Thakur, A.; Wanchoo, R. K.; Singh, P. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2011, 25, 471–482.
- [35] Huang, Y.; Zhang, B.; Xu, G.; Hao, W. *Compos. Sci. Technol.* 2013, 84, 15–22.
- [36] Niamlang, S.; Sirivat, A. *Int. J. Pharm.* 2009, 371, 126–133.
- [37] Murdan, S. J. *Controlled Release* 2003, 92, 1–7.
- [38] Kantaria, S.; Rees, G. D.; Lawrence, M. J. *J. Controlled Release* 1999, 60, 355–365.

- [39] Gordon, G. W.; Geoffrey, M. S.; Leon, A.P. K.; Peter, R. T. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2009; p 220.
- [40] Juntanon, K.; Niamlang, S.; Rujiravanit, R.; Sirivat, A. *Int. J. Pharm.* 2008, 356, 1–11.
- [41] Lira, L. M.; Cordoba de Torresi, S. I. *Electrochem. Commun.* 2005, 7, 717–723.
- [42] Li, Y.; Neoh, K. G.; Kang, E. T. *J. Biomed. Mater. Res., Part A* 2005, 73, 171–181.
- [43] Chansai, P.; Sirivat, A.; Niamlang, S.; Chotpattananont, D.; Viravaidya-Pasuwat, K. *Int. J. Pharm.* 2009, 381, 25–33.



## High proton conductivity ZSM-5/sulfonated poly(ether ketone ether sulfone) (S-PEKES) composite proton exchange membrane for using in direct methanol fuel cell



S. Changkhamchom, A. Sirivat <sup>\*</sup>

Limnic and Electrocative Polymer Research Unit, Thailand  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok 10330 (Thailand)

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 5 March 2014

Received in revised form 6 June 2014

Accepted 9 June 2014

Available online 26 June 2014

#### Keywords:

Sulfonated poly(ether ether sulfone)

ZSM-5

Proton exchange membrane (PEM)

Proton conductivity

### ABSTRACT

Composite proton exchange membrane (consisting of ZSM-5 embedded in sulfonated poly(ether ketone ether sulfone) (S-PEKES)) are fabricated by solvent casting technique in a dispersed zeolite polymer solution. Composite membranes with ZSM-5 content up to 10% v/v exhibit good mechanical properties. The influences of Si/Al and amount of the ZSM-5 on the proton conductivity, methanol permeability, physical properties, and thermal stability of the membranes are investigated. The composite membranes are characterized by FTIR, TGA, ICP, DSC, and GC techniques. The important properties of the composite membrane are compared with the pristine S-PEKES and Nafion 117 membranes. CM 2314-S-PEKES composite membrane with 2% v/v ZSM-5 content shows the highest selectivity  $\sim 2.12 \times 10^{-5}$  s cm<sup>-1</sup>.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Direct methanol fuel cell (DMFC) generally has distinct advantages over other proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) due to its low cost, and ease of handling and storage. Moreover, it does not require re-charging, the methanol can be fed directly to the anode and DMFC can produce electricity immediately. DMFC also possesses the advantage of a higher energy density per unit volume in comparison to other hydrogen-fed units [1]. It has attracted substantial interest as an alternative energy source for applications in various portable devices such as mobile phone, and laptop [2].

A polymer electrolyte membrane (PEM) is a solid polymer electrolyte membrane used in both PEMFC and DMFC. However, PEM requires some specific properties; it has to be an electrical insulator which allows only protons to pass through and acts as a barrier against the fuel crossover. Currently used PEM is Nafion produced by Dupont; it is a sulfonated tetrafluoroethylene ionomer carrying the sulfonic acid group along the polymer backbone. Nafion has excellent proton conductivity in the fully hydrated state. However, it still has high methanol permeability and cannot be used at high temperature between 80 and 100 °C. Furthermore, it is very expensive [2]. The challenges for further development of PEM are high proton

conductivity and thermal stability, low cost and low methanol permeability.

In recent years, there are many types of PEM developed: polybenzimidazole, polyphenylquinoxalines, poly(phenylene oxide), poly(phenylene sulfide), poly(aryl ether sulfone)s, poly(aryl ether ketone)s, polyphosphazenes, etc. There have been many routes to increase proton conductivity such as grafting functional groups that can conduct protons, direct polymerization of sulfonated monomer, polymer blends, and composite membranes [3]. Many research works focus on fabricating composite membrane with high proton conductivity by modifying the membrane composition through adding fillers. Adding an inorganic into the polymer matrix is expected to reduce methanol permeability, to increase proton conductivity, to maintain water at high temperatures, and to increase mechanical properties [4]. In this context, the incorporation of inorganic fillers such as zeolites, into the sulfonated polymer matrix, is one of many routes to form composite proton exchange membranes. The incorporation of a zeolite, in a suitable polymer matrix, can offer several advantages: proper mixing of fillers and polymer at a molecular level provides higher mechanical stability than a pristine polymer membrane; the proton conductor particles can provide pathway on the surface for proton transport. A high surface area of the filler also help to increase the proton conductivity [5].

In the previous work, the proton conductivity of the composite membranes based on zeolite fillers embedded in Nafion was fabricated. Two natural zeolites were selected as inorganic fillers: chabazite and clinoptilolite. The presence of these zeolites affected proton

<sup>\*</sup> Corresponding author at: The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand. Tel.: +66 2 218 6121, fax: +66 2 611 7223.  
E-mail address: sirivat.aph@chula.ac.th (A. Sirivat).

conductivity, methanol permeability, and selectivity of the membranes [6]. The self-humidifying polymer electrolyte membrane was fabricated by incorporating zeolite HY-supported Pt particles into Nafion, which was able to maintain the water level inside the membrane due to the zeolite hygroscopic property [7]. Furthermore, the series of zeolite A/Nafion 117 membranes were studied for DMFC toward decreasing methanol permeability as much as 86% [8]. The systems of zeolites 3A, 4A, 5A, 13X, mordenite, and HZSM-5 incorporated into chitosan matrix were also studied; the hydrophobic zeolites prevented the methanol diffusion, whereas the hydrophilic zeolites increase the methanol permeability [9]. Sulfonated poly(ether ether ketone) is one of the candidates for PEM, and the addition of zeolite beta has been shown to improve the proton conductivity of this system. The highest conductivity belonged to the zeolite beta/SPEEK composite membrane having a  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio of 50 at 10 wt.% loading [10].

The motivation of this work is to develop the novel proton exchange membrane which can compete with the commercial Nafion membrane by having higher proton conductivity, lower methanol permeability, high chemical and thermal stability, and lower cost than Nafion. In this work, the objective is to exploit the molecular sieving properties of the ZSM-5 zeolite to increase the proton conductivity. The effects of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio and zeolite content were investigated. The S-PEKES was used as the polymer matrix, where the synthesis process has been established elsewhere [11]. The S-PEKES with a sulfonation degree of 0.66 was chosen to prepare the composite membranes. The ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios were used as the inorganic fillers at various volume percentages. All composite membranes were fabricated by solvent casting. The influence of the molecular sieves on the water uptake [3], thermal and mechanical properties, proton conductivity, and methanol permeability of the membranes was characterized and compared with those of the pristine S-PEKES and Nafion 117 membranes.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Nafion 117 was purchased from ElectroChem, Inc. Bisphenol S or 4,4'-dichlorobenzophenone and 4,4'-sulfonylethylphenol (98–99%, Aldrich) were used as the monomers. Concentrated sulfuric acid (Univar, 98 wt.%), sodium chloride (Univar, 99.9%), and sodium hydroxide (Univar, 97%) were used as received. Toluene (Fisher-Scientific 99.993), potassium carbonate (Riedel-de-Haen, 98–100%) and dimethyl sulfoxide (Riedel-de-Haen, 99.5%) were used as received. Dimethyl sulfoxide was purchased from RCI Labscan Limited. ZSM-5 zeolites; CBV 2314, CBV 5524G, CBV 8014, and CBV 28014 which have Si/Al of 23, 50, 80, and 180, respectively, as the inorganic fillers were purchased from Zeolyst International. All of ZSM-5 zeolites are in the ammonium ion form, and the specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) of ZSM-5 zeolites are listed here: C 2314 is 425  $\text{m}^2/\text{g}$ , CBV 5524G is 425  $\text{m}^2/\text{g}$ , CBV 8014 is 425  $\text{m}^2/\text{g}$ , and CBV 28014 is 400  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### 2.2. Synthesis of poly(ether ketone ether sulfone) (PEKES) and sulfonated poly(ether ketone ether sulfone) (S-PEKES)

Both PEKES and S-PEKES at the degree of sulfonation of 0.66 were synthesized following the previously reported work [11]. S-PEKES was synthesized by using two starting monomers: 4,4'-dichlorobenzophenone and bisphenol S via the nucleophilic aromatic substitution reaction.

The sulfonation process was carried out to attach the sulfonic acid group into the PEKES backbone. Five grams of the PEKES powder was vigorously stirred in 50 ml concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%) at  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  for 84 h. Then, the polymer solution was precipitated on crushed ice. The white rubber-like solid was obtained. The suspension was left for 12 h

at room temperature. Then, the precipitate was filtered and washed several times with de-ionized water until a neutral pH was obtained. The obtained S-PEKES was dried under vacuum at  $60^\circ\text{C}$  for 24 h.

### 2.3. Membrane preparation

One gram of mixture was dissolved in 30 ml dimethyl sulfoxide (DMSO) with vigorous stirring for 12–18 h until the polymer solutions were homogeneous and the molecular sieve was dispersed evenly. Composite proton exchange membranes were prepared by solvent casting via the incorporation of 4% v/v of different Si/Al ZSM-5 zeolites: CBV 2314, CBV 5524G, CBV 8014, and CBV 28014 with the Si/Al ratios of 23, 50, 80, and 180, respectively, into the solution of the sulfonated poly(ether ketone ether sulfone) (S-PEKES) with the sulfonation degree of 0.66. Each solution was cast on a petri dish and kept at room temperature for 12 h, followed by drying at  $80^\circ\text{C}$  for 2 days under a vacuum. The composite membrane with the most suitable properties was selected to further study the effect of zeolite content varying from 2 to 10% v/v.

### 2.4. Polymer characterization

#### 2.4.1. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

The FTIR spectra of the pristine S-PEKES, 4% v/v of CBV 2314, CBV 5524G, CBV 8014, and CBV 28014/S-PEKES composite membranes were taken, using a Thermo Nicolet/Nexus 670 FTIR spectrometer, and the background material was spectronic-grade KBr. The operation condition covered the wavenumber range of  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  under the absorption mode with 32 scans at a resolution of  $\pm 4\text{ cm}^{-1}$  [12].

#### 2.4.2. Thermal behavior

A thermogravimetric analyzer (TGA) (Perkin Elmer TGA7) was used to investigate the degradation temperature of all composite proton exchange membranes: Nafion 117, pristine S-PEKES, 4% v/v of CBV 2314, CBV 5524G, CBV 8014, and CBV 28014/S-PEKES composite membranes. Between 5.0 and 10.0 mg samples were heated from 50 to  $800^\circ\text{C}$  at a rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under  $\text{N}_2$  atmosphere [12].

#### 2.4.3. Water uptake [3]

The 4% v/v of ZSM-5/S-PEKES composite membranes with various Si/Al ratios were dried in an oven at  $60^\circ\text{C}$  for 24 h. Then, the membranes were soaked in de-ionized water at room temperature for 24 h, removed from the water, quickly dry-wiped by an absorbent paper to remove any surface moisture, and immediately weighed to determine their wet masses ( $M_{\text{wet}}$ ). The polymer membranes were then dried at  $100^\circ\text{C}$  for 24 h and weighed again to determine their dry masses ( $M_{\text{dry}}$ ). The water uptakes were measured in triplicate and calculated by using the following equation [13]:

$$\text{water uptake (\%)} = \frac{(M_{\text{wet}} - M_{\text{dry}})}{M_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

Then, the composite membrane with the highest water uptake [1] was selected to further study the effect of zeolite content (3 v/v).

#### 2.4.4. Proton conductivity ( $\sigma$ )

The proton conductivity, one of the most important properties of PEM, the proton conductivity values of the pristine S-PEKES, Nafion 117 and all composite proton exchange membranes were measured by an Agilent E4080A LCR meter at a AC potential of 1 V and in the frequency range between 20 Hz and 2 MHz at  $27 \pm 1^\circ\text{C}$  and 50% RH. The impedances of all membranes were measured by a Dielectric Test Fixture (Agilent, 16451B); a two electrode probe. First, the membranes were soaked in water for 24 h, then wiped off the excess water with tissue paper and impedance measured at room temperature at 50% RH.

The direction of the two electrodes is along the membrane length. The water uptake ( $\lambda$ ) of the membranes was calculated from the method previously reported [14]. The conductivity values ( $\sigma$ ) of all samples were calculated from the impedance data using this equation:

$$\sigma = d/RS \quad (2)$$

where  $\sigma$  is the proton conductivity (S/cm),  $d$  is the membrane thickness (m),  $S$  is the membrane surface area in contact with electrode ( $\text{cm}^2$ ), and  $R$  is the resistance which can be derived from the low intersect of the high frequency semi-circle on a complex impedance plane with the  $\text{Re}(Z)$  or  $Z'$  axis [15]. The impedance of each sample was measured for 3 times to ensure data reproducibility. The proton conductivities of the 48 v/v of ZSM-5/S-PEKES composite membranes with various Si/Al ratios were compared with the pristine S-PEKES and Nafion 117 membrane. And the composite membrane with the highest proton conductivity was selected to further study the effect of zeolite content (% v/v).

#### 2.4.5. Methanol permeability ( $P$ )

The composite membrane methanol permeabilities were determined by using the two compartment diffusion cells as previously reported [16]. The compartment A ( $V_A = 250$  ml) was filled with a solution of methanol (2.5 mol/L). The compartment B ( $V_B = 250$  ml) was filled with de-ionized water. The membrane was clamped between the two compartments. The solutions in the two compartments were mechanically stirred during the permeation periods. The solutions in compartments A and B were sampled during these times where the methanol diffused passing through the membrane due to the methanol concentration difference between the compartment A and the compartment B [17]. The methanol permeation in the receiving compartment as a function of time was calculated by:

$$P (\text{cm}^2/\text{s}) = \frac{V_B \cdot V_A \cdot \lambda}{A \cdot L \cdot (C_A - C_B)} \quad (3)$$

where  $P$  is the methanol permeability,  $C_A$  and  $C_B$  are the methanol concentrations in the compartments A and B respectively,  $\lambda$  is the slope of the methanol concentration gradient in the compartment B,  $V_B$  is the volume of the solution in the compartment B,  $L$  and  $A$  are the thickness and the area of a membrane respectively. The methanol concentrations were measured by using a gas chromatography (Pr2100) fitted with a thermal conductivity detector (TCD); ethanol solution (1 mol/L) was used as an internal standard.

#### 2.4.6. Mechanical properties

Tensile strength, elongation at break, and Young's modulus were measured (Lloyd, UTM) for all composite membranes: the composite membranes between pristine S-PEKES with CBV 2314, CBV 5524G, CBV 8014, and CBV 28014. All membranes were previously equilibrated in water for 24 h and at room temperature as strips (60 mm × 10 mm × 0.2 mm). The gauge length was 30 mm and a crosshead speed of 100 mm/min was used. The measurements were run at room temperature and at 50% RH. For each reported data point, three samples were measured, and the average value was calculated and reported.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR spectra of the composite proton exchange membranes, consisting of 48 v/v of ZSM-5 with various Si/Al ratios (CBV 2314, CBV 5524G, CBV 8014, and CBV 28014 with the Si/Al ratios of 23, 50, 80 and 280, respectively) and the highest sulfonated S-PEKES (DS = 0.66) are shown in Fig. 1 and compared with that of the pristine S-PEKES. The FTIR spectra confirm the existence of the hydrogen

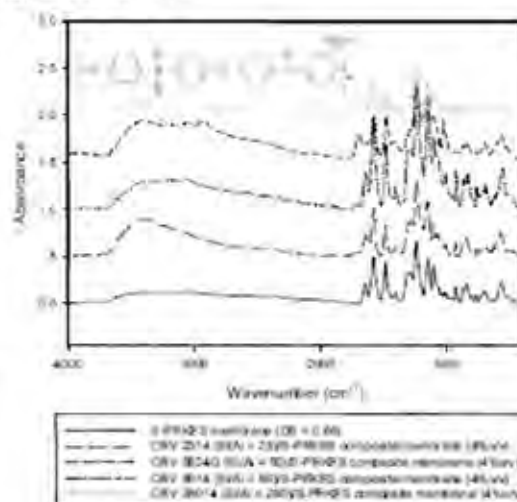


Fig. 1. FTIR spectra of composite proton exchange membrane (consisting with 48 v/v ZSM-5 zeolite (various Si/Al ratios) with the highest degree of sulfonation S-PEKES (DS = 0.66).

bonds formed between the S-PEKES molecules and ZSM-5 zeolites. The broad band of all composite membranes appears in the wavenumber range of 3700–3200  $\text{cm}^{-1}$  due to the stretching of the hydroxyl group. The other FTIR spectra peaks, appearing in the wavenumber range of 1800–400  $\text{cm}^{-1}$ , indicate various characteristic peaks of S-PEKES functional groups as reported in our previous work [11].

The intensity values of the hydroxyl characteristic peaks are in the order of CBV 2314/S-PEKES > CBV 8014/S-PEKES > CBV 5524G/S-PEKES > pristine S-PEKES > CBV 28014/S-PEKES which correspond to the Si/Al ratios of 23, 80, 50, 0 and 280, respectively. The incorporation of ZSM-5 zeolite into the S-PEKES matrix increases the hydrogen-bonding interactions between the hydroxyl groups on the surface of zeolite and the sulfonic acid group of the S-PEKES. Thus, all the composite membranes possess a higher intensity of the hydroxyl stretching peak relative to the pristine S-PEKES, with the exception of the CBV 28014/S-PEKES composite membrane due to the presence of silica-alumina in zeolite. The highest Si/Al ratio belongs to CBV 28014 (Si/Al = 280). The ZSM-5 shows the highest hydrophobicity as well. Thus, hydrogen-bonding interaction between the hydroxyl groups on the surface of zeolite and the sulfonic acid groups of the S-PEKES is decreased.

The acid intensity of the zeolite surface increases with the increment of Si/Al ratio, indicating the stronger hydrogen-bonding interaction [9]. Therefore, the hydroxyl group intensity of the composite membranes is higher than that of the S-PEKES membrane.

#### 3.2. Thermogravimetric analysis (TGA)

The thermograms of Nafion 117 and S-PEKES, the composite proton exchange membranes, consisting of 48 v/v of ZSM-5 with various Si/Al ratios (CBV 2314, CBV 5524G, CBV 8014, and CBV 28014 with the Si/Al ratios of 23, 50, 80, and 280, respectively) and the highest sulfonated S-PEKES (DS = 0.66) are shown in Fig. 2. The thermal stability of Nafion 117 membrane possesses the most inferior degradation temperature, its first degradation step occurs around 250–280 °C and the second step weight loss is at 400 °C. Whereas, the first step weight loss of the pristine S-PEKES membrane starts above 300 °C, representing the sulfonic acid group splitting-off. The second step weight loss occurs at 420–450 °C, representing the degradation temperatures of S-



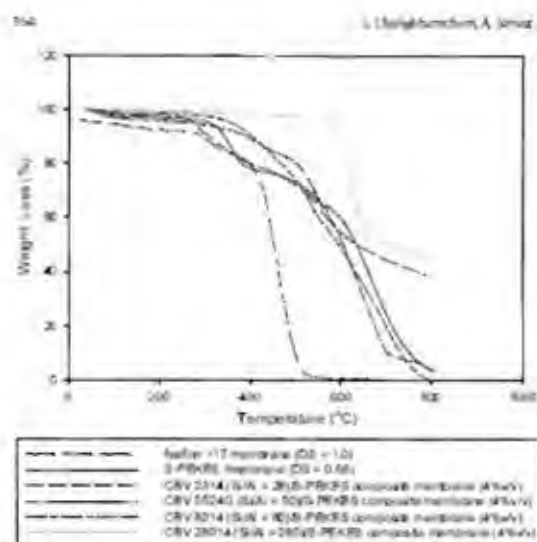


Fig. 2. Thermograms of Nafion 117, pristine S-PEKES, and 4% v/v ZSM-5/S-PEKES composite membranes (various Si/Al ratio).

PEKES backbone which are related with our previous work [16]. All ZSM-5/S-PEKES composite membranes show higher thermal stability than both Nafion 117 and pristine S-PEKES, the major weight loss stage of all composite membranes start over 400 °C which corresponds to the S-PEKES main chain degradation. Especially, the CBV 28014/S-PEKES composite membrane, with the highest Si/Al ratio, has an extremely high degradation temperature around 600 °C. The remaining 40 wt% of CBV 2314/S-PEKES and CBV 28014/S-PEKES composite membranes are the char formation of the sulfonated polymer membrane itself. In summary, all ZSM-5/S-PEKES composite membranes have high thermal stability over a temperature range of 25–120 °C, and thus are applicable for use in the DMFC application. This result is consistent with previous work which showed that the thermal stability can be enhanced by the intermolecular and intramolecular hydrogen-bondings [18].

### 3.3. Water uptake (%)

The water uptake (%) values of the pristine S-PEKES (DS = 0.66) and the 4% v/v of composite membranes consisting of S-PEKES (DS = 0.66) and CBV 2314 (Si/Al = 23), CBV 5524G (Si/Al = 50), CBV 8014 (Si/Al = 80), and CBV 28014 (Si/Al = 280) at room temperature (27 °C) are shown in Fig. 3. The water uptake (%) value of the pristine S-PEKES membranes at 0.66 DS is  $20.44 \pm 1.90\%$ . Whereas the ZSM-5/S-PEKES composite membranes possess the water uptake (%) values of  $43.28 \pm 2.31\%$ ,  $36.80 \pm 3.43\%$ ,  $31.28 \pm 2.91\%$ , and  $17.38 \pm 1.62\%$ , corresponding to the systems of CBV 2314, CBV 5524G, CBV 8014, and CBV 28014, respectively. The effect of zeolite on water uptake depends on the hydrophilicity of zeolite, in which a lower Si/Al ratio induces higher hydrophilicity. The addition of ZSM-5 with a low Si/Al ratio (23) facilitates the membrane to adsorb more water than the pristine S-PEKES, where the water cluster can be easily trapped in the zeolite pores. The higher Si/Al ratio in the composite membrane leads to a decrease in water uptake (%) because the membranes become more hydrophobic and do not preferentially adsorb water molecules.

Fig. 4 shows the effect of zeolite content (% v/v) on the water uptake (%) of the composite membranes. The composite membrane consisting of S-PEKES (DS = 0.66) and CBV 2314 (Si/Al = 23) is selected here for further study due to its highest water uptake (%)

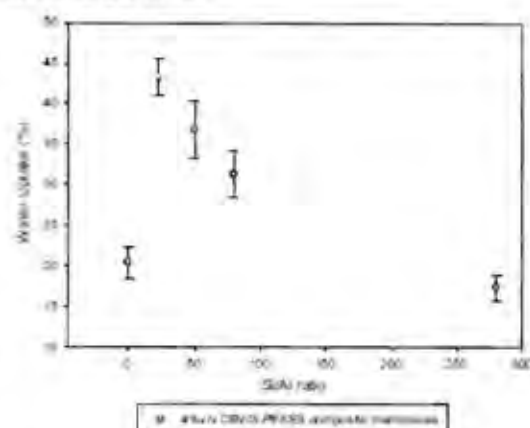


Fig. 3. The water uptake (%) of the pristine S-PEKES (DS = 0.66), and 4% v/v of composite membranes based on S-PEKES (DS = 0.66) with CBV 2314 (Si/Al = 23), CBV 5524G (Si/Al = 50), CBV 8014 (Si/Al = 80), and CBV 28014 (Si/Al = 280) at room temperature (27 °C).

among the composite membranes. At various ZSM-5 contents, the 2, 4, 6, 8, and 10% v/v CBV 2314/S-PEKES composite membranes possess the water uptake (%) values of  $40.77 \pm 1.86\%$ ,  $43.27 \pm 2.31\%$ ,  $34.54 \pm 0.95\%$ ,  $21.96 \pm 1.73\%$ , and  $17.45 \pm 1.22\%$ , respectively. Thus, the addition of ZSM-5 weakens the affinity toward water due to its hydrophobic properties.

### 3.4. Proton conductivity ( $\sigma$ )

Fig. 5 represents the proton conductivities of the pristine S-PEKES (DS = 0.66), the 4% v/v of composite membranes consisting of S-PEKES (DS = 0.66) and CBV 2314 (Si/Al = 23), CBV 5524G (Si/Al = 50), CBV 8014 (Si/Al = 80), and CBV 28014 (Si/Al = 280) at room temperature. They possess the values of  $8.45 \times 10^{-4} \pm 5.75 \times 10^{-4}$ ,  $1.35 \times 10^{-3} \pm 1.53 \times 10^{-4}$ ,  $1.31 \times 10^{-3} \pm 4.00 \times 10^{-4}$ ,  $1.07 \times 10^{-3} \pm 4.73 \times 10^{-4}$ , and  $7.61 \times 10^{-3} \pm 2.93 \times 10^{-4}$  S/cm<sup>-1</sup>, respectively. The CBV 2314/S-PEKES composite membrane possesses the

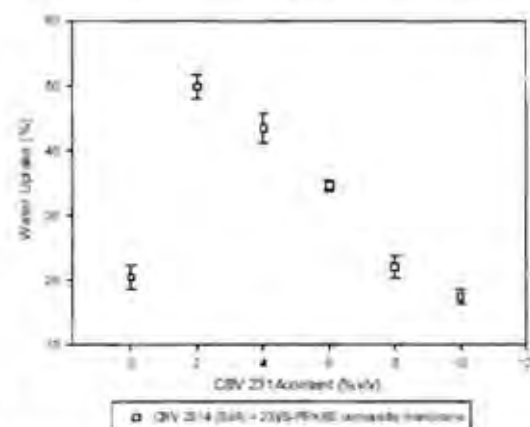


Fig. 4. The water uptake (%) of the pristine S-PEKES (DS = 0.66), and composite membranes based on S-PEKES (DS = 0.66) with CBV 2314 (Si/Al = 23) included at various volume contents: 2, 4, 6, 8, and 10% v/v, respectively, at room temperature (27 °C).

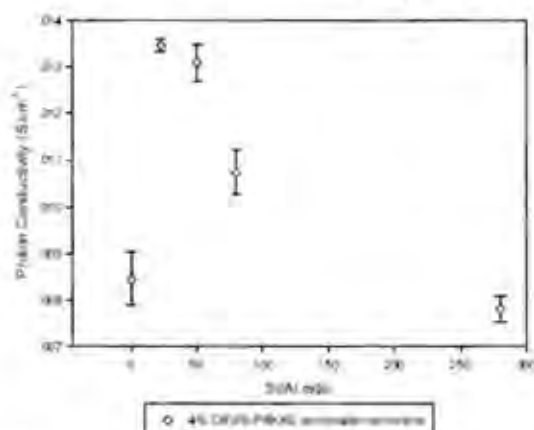


Fig. 3. The proton conductivities of the pristine S-PEKES (DS = 0.66) and 4% v/v of composite membranes based on S-PEKES (DS = 0.66) with CBV 2314 (Si/Al = 23), CBV 5524G (Si/Al = 50), CBV 8014 (Si/Al = 80), and CBV 28014 (Si/Al = 280) at room temperature (27 °C).

highest proton conductivity value which is 1.34 and 1.60 times higher than those of Nafion 117 and S-PEKES, respectively. The low Si/Al ratio ZSM-5 facilitates in increasing the proton conductivity. At a higher Si/Al ratio, a lower in proton conductivity is expected to be obtained due to the increment in hydrophobicity. This result is directly dependent on the water uptake ( $\lambda$ ) of the composite membranes; the membrane that can hold more water molecules will provide the better proton transport capability via the vehicle mechanism in the form of hydronium ion. Moreover, the proton can generally move via the hopping mechanism along the sulfonic groups of S-PEKES.

The effect of ZSM-5 amount (% v/v) within the composite proton exchange membranes on the proton conductivity is investigated next. Fig. 5 shows the proton conductivities of Nafion 117 and the pristine S-PEKES (DS = 0.66) which possess the values of  $1.09 \times$

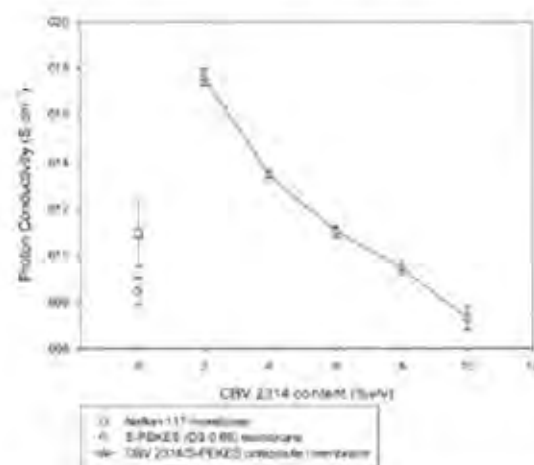


Fig. 4. The proton conductivities of Nafion 117, pristine S-PEKES (DS = 0.66), and composite membranes based on S-PEKES (DS = 0.66) with CBV 2314 (Si/Al = 23) at various zeolite contents: 2, 4, 6, 8, and 10% v/v, respectively, at room temperature.

$10^{-2} \pm 1.39 \times 10^{-3}$ ,  $8.45 \times 10^{-3} \pm 5.75 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>, respectively. For the composite membranes consisting of S-PEKES (DS = 0.66) and CBV 2314 (Si/Al = 23) at the ZSM-5 contents of 2, 4, 6, 8, and 10% v/v at room temperature, they possess the values of  $1.76 \times 10^{-2} \pm 3.61 \times 10^{-4}$ ,  $1.35 \times 10^{-2} \pm 1.52 \times 10^{-4}$ ,  $1.10 \times 10^{-2} \pm 2.52 \times 10^{-4}$ ,  $9.47 \times 10^{-3} \pm 3.06 \times 10^{-4}$ , and  $7.30 \times 10^{-3} \pm 5.15 \times 10^{-4}$ , respectively. The CBV 2314-S-PEKES composite membrane with 2% v/v zeolite content possesses the highest proton conductivity values which are 1.61 and 2.08 times higher than those Nafion 117 and S-PEKES, respectively. However, the proton conductivity decreases with a higher ZSM-5 content. This is consistent with the fact that the water uptake ( $\lambda$ ) of the composite membrane decreases with the increment of Si/Al ratio, as the membranes cannot hold much water due to their hydrophobicity. The proton transport preferably takes place within the S-PEKES bulk phase instead of the ZSM-5 phase and this phenomenon produces the reduction in the proton conductivity.

### 3.5. Methanol permeability

Methanol crossover is the major problem in the DMFC applications; methanol permeates easily through the electrolyte membrane from the anode and passes through the polymer electrolyte membrane to the cathode side of the DMFC. As a consequence, excessive methanol crossover of any PEM not only wastes the methanol fuel but also decrease the efficiency in fuel cell performance [2]. Table 1 shows the methanol permeabilities ( $P$ ) of all proton exchange membranes at the temperatures of 27 °C. The methanol permeabilities of Nafion 117, pristine S-PEKES (DS = 0.66), and the 4% v/v composite membranes consisting of S-PEKES (DS = 0.66) and CBV 2314 (Si/Al = 23), CBV 5524G (Si/Al = 50), CBV 8014 (Si/Al = 80), and CBV 28014 (Si/Al = 280) at room temperature possess the values of  $1.41 \times 10^{-6}$ ,  $1.03 \times 10^{-7}$ ,  $7.85 \times 10^{-6}$ ,  $7.73 \times 10^{-6}$ ,  $7.52 \times 10^{-6}$ ,  $6.34 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, respectively. All composite membranes show lower methanol permeabilities than the pristine S-PEKES and they are extremely lower than that of the Nafion 117 membrane. The lowest methanol permeability belongs to CBV 2314-S-PEKES composite membrane whose value is 1.32 times lower than that of S-PEKES and 18 times lower than that of Nafion 117. In summary, the methanol permeability monotonically decreases with increasing Si/Al ratio.

The effect of zeolite content (% v/v) within the composite proton exchange membranes on the methanol permeability is investigated next. The CBV 2314-S-PEKES composite membrane is selected to fabricate the membranes at the zeolite contents of 2, 4, 6, 8, and 10% v/v. They possess the methanol permeability values of  $8.32 \times 10^{-6}$ ,  $7.86 \times 10^{-6}$ ,  $7.27 \times 10^{-6}$ ,  $6.45 \times 10^{-6}$ , and  $5.26 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, respectively. Therefore, the methanol permeability decreases with the addition of ZSM-5 zeolite. The transport process of methanol is mainly based the methanol diffusivity. The methanol molecules are preferentially adsorbed and trapped within the zeolites during the diffusion through the membrane. The trapped molecules induce the delay in the methanol diffusion [9].

The membrane selectivity is the ratio between the proton conductivity and the methanol permeability, as shown in Table 1. The highest membrane selectivity belongs to the 2% v/v CBV 2314-S-PEKES composite membrane which has the value of  $2.12 \times 10^5$  s cm<sup>-1</sup>. This composite membrane is thus the most suitable for using in the actual DMFC applications due to its optimized fuel efficiency.

### 3.6. Mechanical properties

All mechanical properties of all composite membranes at room temperature (27 °C) and 50% RH are shown in Table 1. The tensile strength, elongation at break, and Young's modulus of all membranes were evaluated by means of the standard test in the same method with the previous work [16]. The tensile strengths of the composite membranes at 2, 4, 6, 8, and 10% v/v, for CBV 2314-S-PEKES composite membranes, are

**Table 1**  
Methanol permeability (P), proton conductivity ( $\sigma$ ), methanol selectivity ( $\sigma/P$ ), tensile strength, Young's modulus, and elongation at break of all proton exchange membranes at the temperature of 25 °C.

PEM composite	Si/Al	Zeolite (v/v)	Thickness (cm)	Methanol permeability ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	Proton conductivity ( $\text{S cm}^{-1}$ )	Membrane selectivity ( $\text{s cm}^{-1}$ )	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	Elongation at break (%)
Nafion 117 membrane ( $\text{DS} = 1.0$ )	0	0	0.0200	1.41E-06	1.08E-02	7.72E+03	284	100	29.2
S-PEKES membrane ( $\text{DS} = 0.96$ )	0	0	0.0228	1.03E-07	8.42E-03	8.16E+04	724 ± 0.25	16286.27 ± 95.94	6.91 ± 0.46
CBV 2314/S-PEKES composite membrane	23	2	0.0286	8.32E-08	1.70E-02	2.12E+05	172.4 ± 0.73	21338.25 ± 362.95	5.31 ± 0.22
CBV 2314/S-PEKES composite membrane	23	4	0.0314	7.86E-08	1.25E-02	1.71E+05	31.78 ± 0.35	28557.25 ± 233	4.82 ± 1.30
CBV 2314/S-PEKES composite membrane	23	6	0.0327	7.27E-08	1.10E-02	1.52E+05	515.2 ± 1.71	30324.91 ± 116	4.73 ± 0.48
CBV 2314/S-PEKES composite membrane	23	8	0.0329	6.45E-08	9.87E-03	1.47E+05	76.68 ± 0.90	41837 ± 234	3.87 ± 0.22
CBV 2314/S-PEKES composite membrane	23	10	0.0330	5.27E-08	7.20E-03	1.39E+05	83.69 ± 0.50	47644 ± 288	3.70 ± 0.74
CBV 5524G/S-PEKES composite membrane	30	4	0.0327	7.24E-08	1.21E-02	1.69E+05	284.4 ± 0.38	27311 ± 205	4.32 ± 0.17
CBV 28014/S-PEKES composite membrane	80	4	0.0328	7.52E-08	1.07E-02	1.43E+05	302.1 ± 0.59	20548 ± 319	4.95 ± 0.52
CBV 28014/S-PEKES composite membrane	280	4	0.0347	6.34E-08	7.87E-03	1.23E+05	332.2 ± 0.39	80884 ± 108	4.33 ± 0.17

17.24, 31.78, 53.52, 76.88, and 82.66 MPa, respectively. They are higher than the value of the pristine S-PEKES membrane by factors of 2, 4, 7, 9.3, and 10 times, respectively. All CBV 2314/S-PEKES composite membranes show much higher tensile strengths and Young's modulus, with the lower elongations at break than those of the pristine S-PEKES and Nafion 117 membranes. The composite membranes in all systems: CBV 214, CBV 5524G, CBV 014, and CBV 28014/S-PEKES with 4% v/v of ZSM-5 show the comparable mechanical properties, thus the Si/Al ratio does not affect the mechanical properties. All composite membranes are thus strong and of high strength; they flexible enough to be used as PEM in a DMFC. Thus, the addition of the ZSM-5 zeolite significantly improves the mechanical strength of the PEM. In the present work, all composite proton exchange membranes (PEEK/S-zeolite) show high tensile strengths in the range of 17.24–82.66 MPa and the Young's modulus in the range of 20,000–48,000 MPa, which are extremely higher than those of the sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(ether ether ketone-*alt*-benzimidazole) that Wang et al. reported in 2012 [19] that their membranes possessed the tensile strength of 21.5–34.6 MPa, and the Young's modulus of 624–753 MPa.

#### 4. Conclusions

The ZSM-5/S-PEKES composite membranes show high thermal stability, because the degradation temperature starts at above 400 °C. The water uptake (%) of the composite membrane first increases and then decreases with the increment of Si/Al ratio and the amount of zeolite due to its hydrophobicity. The ZSM-5 zeolite helps to increase the proton conductivity relative to the pristine S-PEKES and Nafion 117 membranes. For the effects of the Si/Al ratio and zeolite content on the proton conductivity, the same tendency occurs as with the water uptake (%). Moreover, the methanol permeabilities of all composite membranes investigated are much lower than the S-PEKES and Nafion 117 membrane, due to the hindered methanol diffusion. The 28 v/v CBV 2314/S-PEKES composite membrane is selected to be the proton

exchange membrane candidate due to its membrane selectivity and is the highest among all the composite membranes investigated.

#### Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial supports from the Conductive and Electromotive Research Unit of Chulalongkorn University, the Thailand Research Fund (TRF, TRF-RTA, PHD/0081/2549), and the Royal Thai Government.

#### References

- [1] P.L. Argyrakis, A.S. Argyrakis, P. Otero, C. Estroff, V. Argyrakis, *Solid State Ionics* 125 (1999) 411–427.
- [2] L. Goren, K.A. Trevino, D. Stromberg, *Int J Hydrog Energy* 37 (2012) 5–19.
- [3] J. Kuo, *Chem. Rev.* 101 (2001) 503–505.
- [4] J. Ramirez-Salgado, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 1766–1778.
- [5] B. Venkta, V. Srivastava, A.A. Khan, *J. Membr. Sci.* 229 (2003) 93–101.
- [6] V. Prasad, V. Narasimhan, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2625–2633.
- [7] D.H. Son, R.K. Sharma, V.L. Sub, H. Kim, *J. Power Sources* 165 (2007) 710–718.
- [8] R. Li, E.P.J. Roberts, S.M. Adams, V. Zolotarev, *Solid State Ionics* 178 (2005) 1249–1253.
- [9] J. Wang, X. Zheng, C. Wu, G. Zheng, Z. Jiang, X. Han, B. Wang, *J. Power Sources* 178 (2007) 9–13.
- [10] L. Song, H. Endrey, K.C. Nair, H. Yuan, N. Bai, J. Tang, H. J. Hydrog. Energy 34 (2009) 4647–4654.
- [11] S. Chorghasanchorn, A. Sriratt, *Polym. Bull.* 65 (2013) 261–281.
- [12] Z. Wang, H. Xu, C. Zhao, X. Li, T. Fu, H. Xu, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 44 (2006) 1967–1978.
- [13] S. Varde, R. Kulkarni, S. Kulkarni, S.P. Nair, *J. Membr. Sci.* 289 (2007) 183–190.
- [14] L. Chakravorty, S.K. Nayak, S. Mukherjee, C. Sarkar, *Polym. Bull.* 64 (2012) 1419–1427.
- [15] S.G. Mikhailenko, K. Wang, S. Karagorne, P. Sany, G.P. Bozhakov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 223 (2004) 83–94.
- [16] S. Chorghasanchorn, A. Sriratt, *Polym. Bull.* 65 (2013) 79–79.
- [17] P. Mukherjee, S.K. Nayak, H.C.M. Vaid, *J. Membr. Sci.* 241 (2004) 293–299.
- [18] P. Wang, K.A.M. Goh, S. Pappas, V.J. Bar, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 608–614.
- [19] J. Wang, J. Sun, G. Yang, S. Cheng, R. Huang, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 48 (2010) 644–651.

## Effect of Transition Metals on the Electrical Conductivity Response of dPPV/Zeolite Y Composites toward Ketone Vapors

JIRARAT KAMONSAWAS, ANUVAT SIRIVAT

The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

Correspondence to: A. Sirivat, e-mail: anuvat.sirivat@chula.ac.th

Received: May 27, 2014

Accepted: August 1, 2014

**ABSTRACT:** Doped poly(*p*-phenylene vinylene) (dPPV) is mixed with modified zeolite Y to improve the selective and sensitive response of zeolite Y toward three different ketone vapors (acetone, methyl ethyl ketone, and methyl iso-butyl ketone), which are known as the toxic components. Zeolite Y (Si/Al 5:1, Na<sup>+</sup>) or NaY is ion exchanged with transition cations, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>2+</sup>, at 80% cation exchanged to prepare 80CuNaY, 80NiNaY, and 80FeNaY. In this work, the effects of transition cations, ketone vapor type, and ketone vapor concentration are systematically investigated. The highest electrical conductivity response and sensitivity toward acetone vapor at the vapor concentration of 30,000 ppm is obtained with 80CuNaY, whereas 80FeNaY shows the lowest values due to the electrostatic interaction between the zeolite framework and the cation. dPPV is mixed with 80CuNaY and exposed to the three ketone vapors. The electrical conductivity response and sensitivity of the composites toward acetone exhibits the highest values, whereas with MIBK they show the lowest value. After mixing of 80CuNaY with dPPV, the minimum vapor concentration toward acetone vapor decreases from 9 to 5 ppm. The response of the composite is irreversible as evidenced by Fourier transform infrared and atomic force microscopy techniques. © 2014 Wiley Periodicals, Inc. *Adv Polym Technol* 2015, 34, 21473; View this article online at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com). DOI 10.1002/adv.21473

**KEY WORDS:** Conducting Materials, Ketones, Sensors, Zeolites

### Introduction

Air pollution mainly results from the usage of petroleum and petrochemical products. The concerned processes generate toxic gases and chemical vapors. Therefore, the development of toxic gas and vapor detection materials is always needed, which possess high response, good selectivity, fast recovery, and low cost. Many types of material have been explored and used as gas sensors: conducting polymers,<sup>1–4</sup> porous materials,<sup>5–9</sup> and metal oxides.<sup>10–12</sup>

Zeolite is one porous material, which is widely used as sensor materials such as faujasite (zeolite X and zeolite Y), ZSM-5, and mordenite because of its adsorption and separation properties. The structure of zeolite is the framework of hydrated aluminosilicates consisting of group I and II elements. The zeolite framework contains channels and interconnected voids, which

are occupied by water and cations. Zeolites are known to provide high chemical stability, high porosity, high surface area, high selectivity, and adsorption properties. Nevertheless, zeolites still possess low electrical conductivity. The processes for improving the electrical conductivity of a zeolite are through adjusting the Si/Al ratio of zeolite, the ion-exchange process, and blending with conductive polymers (CPs).<sup>13–15</sup> The ion-exchange processes with alkaline, alkaline earth, and transition metals are expected to change the response and selectivity properties of zeolites. The ion-exchange process combined with blending a CP into the zeolite matrix has been shown to effectively improve the electrical conductivity of the zeolite for detecting toxic gases and chemical vapors.<sup>16–18,24</sup>

CPs are the other type of materials, which can be used as gas-sensing materials as they show the high electrical conductivity, magnetic, and optical properties. One of the CPs, which has been widely used in the gas-sensing application, is poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) because it has a high electrical conductivity, good mechanical properties, good chemical stability, and ease in synthesizing.<sup>20,21</sup> A positive or negative response of doped PPV or dPPV depends on the electrophilic or nucleophilic nature of the gases or chemical vapors. Although dPPV exhibits a high electrical conductivity, its selectivity and adsorption properties

Contract grant sponsor: Conductive and Electromerive Polymers Research Unit of Chulalongkorn University

Contract grant sponsor: Thailand Research Fund

Contract grant number: TRF-BTA, TRF-BE2 (P.D./O.D./2557)

Contract grant sponsor: Royal Thai Government

## RESEARCH ARTICLE

are still poor toward a particular chemical vapor. Previous work has combined the best characteristics of zeolites and the high electrical properties of the CPs to improve the selective, adsorptive, and electronic properties toward gases and vapors.<sup>16,17</sup>

In this work, zeolite Y was an ion-exchanged process with the transition cations ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Fe}^{2+}$ ) to improve the electrical conductivity response of zeolite Y (Si/Al 5:1) toward acetone vapor under the effects of transition metal and vapor concentration. The electrical conductivity responses of the composites between zeolite Y and dPPV toward three different types of ketone vapors (acetone, methyl ethyl ketone (MEK), methyl iso-butyl ketone (MIBK)) were also investigated. The interaction between the active site of the sensing materials and the chemical vapors was investigated by Fourier transform infrared (FTIR) and atomic force microscopy (AFM) techniques and will be reported here.

## Experimental

### MATERIALS PREPARATION

#### Synthesis of PPV and Doping Process

The synthesis of PPV was prepared via the Wessling route.<sup>18</sup> The *o,o'*-dichloro-*p*-xylene (Aldrich, Steinheim, Germany) and tetrahydrothiophene (Aldrich) were used as raw materials to synthesize the *p*-xylene-bis(tetrahydrothio-phenium chloride) monomer. The polymerization step was induced by the base to form a precursor polymer. PPV was obtained by heating the precursor polymer in the vacuum oven at 180°C for 6 h.<sup>19</sup> Adding the solution of 18 M sulfuric acid at the mole ratio of 1:100 (PPV repeating units and sulfuric acid) to the polymer powder and the change in the polymer color from bright yellow to black brown was observed, which indicated the complete doping process.<sup>20</sup>

#### The Cation-Exchange Process

The ion-exchange process was carried out by using the zeolite Y (Si/Al = 5:1,  $\text{Na}^+$ ) or NaY purchased from Zeolyst. The preparations of the zeolite Y (Si/Al = 5:1, 20% mol of  $\text{Na}^+$  and 80% mol of  $\text{Cu}^{2+}$ ) or 80CuNaY, the zeolite Y (Si/Al = 5:1, 20% mol of  $\text{Na}^+$  and 80% mol of  $\text{Ni}^{2+}$ ) or 80NiNaY, and the zeolite Y (Si/Al = 5:1, 20% mol of  $\text{Na}^+$  and 80% mol of  $\text{Fe}^{2+}$ ) or 80FeNaY were carried out by adding the 0.1 M solution of  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ , and  $\text{FeSO}_4$  into 5 g of NaY and stirred at 25°C for 24 h. Then, the zeolite samples were filtered and washed with deionized water for five times.<sup>21,22</sup>

#### Preparation of dPPV Zeolite Y Pellet

dPPV was mixed with the zeolite Y matrix (80CuNaY, 80NiNaY, 80FeNaY, and NaY). The composites between zeolite Y and dPPV were prepared by physical blending at the percentage volume of dPPV of 10% v/v. The hydraulic press was used to form composite pellets at the pressure of 6 kN.

### CHARACTERIZATION OF PPV, dPPV, AND COMPOSITE

The surface area analysis (Sorptometric-1900) was used to determine the median pore sizes and the surface areas of the zeolite Y. The percentage of ion exchange was measured by an atomic adsorption spectrophotometer (Spectra A300, Varian). A FTIR spectrometer (Incolet, model FRA 106/S) was used to characterize functional groups of PPV and dPPV and the interaction between the chemical vapors and the active site of gas-sensing materials. The morphology of PPV, dPPV, zeolite Y, the 10% v/v of dPPV on the composites or dPPV/90CuNaY, and the dispersion of the CP particles in the zeolite Y were investigated using a scanning electron microscope (Hitachi, SU1510) at the magnifications of 1000 $\times$  and 5000 $\times$  and at 10 kV. The specific electrical conductivity was measured by a custom-made two-point probe with a linear geometric array connected to a voltage supplier (Keithley, 6517A). An atomic force microscope (Park Systems, XE-100) was used to characterize the phase changes during the acetone exposure.

### ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND THE FLOW GAS DETECTION SYSTEM

A voltage supplier (Keithley, 6517A) was connected to a custom-made two-point probe to measure the electrical conductivity of the gas-sensing materials under the condition of air,  $\text{N}_2$ , and chemical vapors where the voltage was varied, and the current was measured. The electrical conductivity was calculated using given below:

$$\sigma = (I/KVt) \quad (1)$$

where  $I$  is the measured current (A),  $V$  is the applied voltage (V),  $t$  is the thickness, and  $K$  is the geometric correction factor of the two-point probe, which was determined by calibrating the probe with a silicon wafer possessing a known resistivity value.

The flow system of a gas detection unit was connected to the custom-made two-point probe, and the voltage supplier (Keithley, 6517A) was used to monitor the change in the electrical conductivity during the chemical vapor exposure. The chemical vapors in this work used were acetone (dimethyl ketone or propan-2-one), MEK (methyl ethyl ketone or butan-2-one), and MIBK (methyl iso-butyl ketone or 4-methylpentan-2-one). All of chemicals were purchased from Labscan (AR grade). The chemical vapors were generated by the flow system at the vapor concentrations of 30,000 ppm (3% v/v), 3000 ppm (0.3% v/v), 300 ppm (0.03% v/v), 30 ppm (0.003% v/v), and 10 ppm (0.001% v/v) in  $\text{N}_2$  gas. The surface cleaning gas, which vaporized the chemical solvents, was nitrogen ( $\text{N}_2$ ; TIC). All chemicals were used without further purifications. Air and moisture were evacuated from the chemical chamber until the steady state was obtained, and nitrogen was injected as into the chemical chamber. When the electrical conductivity in  $\text{N}_2$  gas reached the steady state, the electrical conductivity was recorded as  $\sigma_{\text{N}_2, \text{steady exposure}}$ . Before injecting the chemical vapor into the chemical chamber, nitrogen gas was evacuated first and chemical vapor was later injected into the chamber. At the steady state, the electrical conductivity was recorded as  $\sigma_{\text{chemical vapor}}$ . The chemical vapor was removed by the vacuum pump, then  $\text{N}_2$  was injected into

## RESEARCH ARTICLE

**TABLE I**  
Analytical Data and Electrical Conductivity of Modified Zeolite Y

Sample	Sample Code	Percent Mole of Cation	EN	Cationic Radii (Å)	Median Pore Width (Å)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	$\sigma_{\text{sp}}$ (S/cm)
Zeolite Y (Si/Al = 5.1, Na <sup>+</sup> )	NaY	100% Na <sup>+</sup>	0.93 (Na <sup>+</sup> )	1.16 (Na <sup>+</sup> )	7.4875 ± 0.34	617.0 ± 7.0	2.50 × 10 <sup>3</sup> ± 2.51 × 10 <sup>3</sup>
Zeolite Y (Si/Al = 5.1, Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	80CuNaY	79% Cu <sup>2+</sup> , 21% Na <sup>+</sup>	0.93 (Na <sup>+</sup> ), 1.372 (Cu <sup>2+</sup> )	1.16 (Na <sup>+</sup> ), 0.87 (Cu <sup>2+</sup> )	7.090 ± 0.04	525.0 ± 2.0	5.67 × 10 <sup>3</sup> ± 7.08 × 10 <sup>3</sup>
Zeolite Y (Si/Al = 5.1, Na <sup>+</sup> , Ni <sup>2+</sup> )	80NiNaY	84% Ni <sup>2+</sup> , 16% Na <sup>+</sup>	0.93 (Na <sup>+</sup> ), 1.367 (Ni <sup>2+</sup> )	1.16 (Na <sup>+</sup> ), 0.83 (Ni <sup>2+</sup> )	7.656 ± 0.03	506.0 ± 6.0	3.51 × 10 <sup>3</sup> ± 1.15 × 10 <sup>3</sup>
Zeolite Y (Si/Al = 5.1, Na <sup>+</sup> , Fe <sup>3+</sup> )	80FeNaY	90% Fe <sup>3+</sup> , 10% Na <sup>+</sup>	0.93 (Na <sup>+</sup> ), 1.292 (Fe <sup>3+</sup> )	1.16 (Na <sup>+</sup> ), 0.75 (Fe <sup>3+</sup> )	7.326 ± 0.39	535.0 ± 4.0	2.44 × 10 <sup>3</sup> ± 1.66 × 10 <sup>3</sup>

the chamber, and the electrical conductivity was measured as  $\sigma_{\text{sp}}$  (S/cm). The electrical conductivity response and sensitivity of the composites were calculated by the following equations:

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{chemical vapor}} - \sigma_{\text{N}_2 \text{ exposure}} \quad (2)$$

$$\text{Sensitivity} = \Delta\sigma / \sigma_{\text{N}_2 \text{ exposure}} \quad (3)$$

where  $\Delta\sigma$  is the difference in the specific electrical conductivity (S/cm),  $\sigma_{\text{N}_2 \text{ exposure}}$  is the specific electrical conductivity in N<sub>2</sub> before exposure (S/cm), and  $\sigma_{\text{chemical vapor}}$  is the specific electrical conductivity under chemical vapor exposure (S/cm).<sup>32,37</sup>

## Results and Discussion

### CHARACTERIZATION OF dPPV, MODIFIED ZEOLITE Y, AND ITS COMPOSITE

Table I shows the analytical data and the electrical conductivity of the modified zeolite Y, which was ion exchanged with three different transition cations. Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na<sup>+</sup>) or NaY was ion exchanged with Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>3+</sup>. The amount of cation exchange was determined by an atomic adsorption spectrophotometer in terms of the cation mole percentage. From the previous work,<sup>27–29</sup> the cation mole percentage is defined as the ratio of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>3+</sup> divided by the sum of moles of individual cations and multiplied by 100. The cation mole percentage of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>3+</sup> is 79, 84, and 90, respectively, for the exchange time of 24 h as presented in Table I.<sup>27–29</sup>

Figure 1 shows the morphology of dPPV, 80CuNaY, and the composites. The morphology of dPPV and 80CuNaY is shown in Figs. 1a and 1b at the magnification of 5000× and 10 kV, respectively. Figure 1c shows the morphology of the composites between 10% v/v of dPPV and 80CuNaY or dPPV [90]80CuNaY at a magnification of 5000×. After mixing 10% v/v of dPPV with the 80CuNaY matrix, the morphology of the composite appears as a nearly homogeneous mixture.

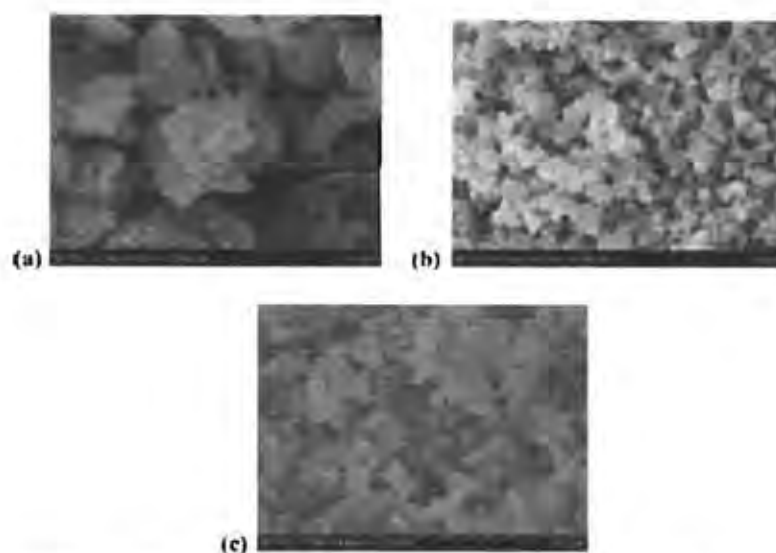
The values of electrical conductivity of 80CuNaY, 80NiNaY, NaY, and 80FeNaY under ambient conditions are 5.67 × 10<sup>3</sup> ± 7.08 × 10<sup>3</sup>, 3.51 × 10<sup>3</sup> ± 1.15 × 10<sup>3</sup>, 2.50 × 10<sup>3</sup> ± 2.51 × 10<sup>3</sup>, and 2.44 × 10<sup>3</sup> ± 1.66 × 10<sup>3</sup> S cm<sup>-1</sup>, respectively, as presented in I. The electrical conductivity of the zeolite de-

pends on the cationic radii. 80CuNaY shows a higher value of the electrical conductivity than 80NiNaY and 80FeNaY, respectively, because of the charge-balanced ion size. The size of Cu<sup>2+</sup> (0.87 Å) is larger than those of Ni<sup>2+</sup> (0.83 Å) and Fe<sup>3+</sup> (0.75 Å), respectively. The large cation size leads to a reduction in the electrostatic force of the zeolite framework and the increase in the proton mobility along the zeolite structure.<sup>27–29</sup> In addition, the electron orbitals of the cation in the zeolite framework are other factors affecting the electrical conductivity. Figure 2 shows the electron orbitals of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>3+</sup>. The electron orbital of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>3+</sup> is in the unfilled state in the 3d orbitals, and the unfilled electron state of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>3+</sup> is 1, 2, and 4, respectively, as shown in Fig. 2. Therefore, Cu<sup>2+</sup> is capable of rapidly accepting electrons and induces the highest electrical conductivity. In the case of Na<sup>+</sup>, which is an alkaline cation, the electrical conductivity of NaY is lower than those of 80CuNaY and 80NiNaY due to the void size within the zeolite. Typically, two Na<sup>+</sup> ions are replaced with one Cu<sup>2+</sup> ion where the ionic radius of Na<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> is 1.16 and 0.87 Å, respectively. After replacing Na<sup>+</sup> with Cu<sup>2+</sup>, this results in increasing the void within the zeolite framework and leads to the increase in the proton mobility along the zeolite framework.<sup>27,28</sup> The electrical conductivity sensitivity of dPPV, zeolite Y, and composites toward three different ketone vapors is presented and discussed next.

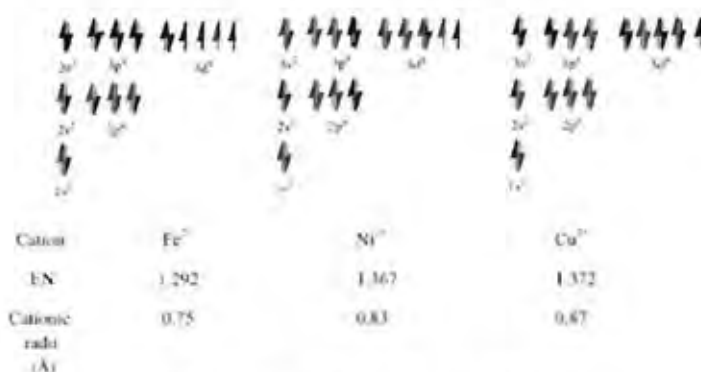
### THE TEMPORAL RESPONSE OF ZEOLITE Y AND COMPOSITES

Table II presents the induction time ( $T_i$ ) and recovery time ( $T_r$ ) of zeolite Y and the composites. The induction time of 80CuNaY, 80NiNaY, NaY, and 80FeNaY when exposed to acetone vapor at the vapor concentration of 30,000 ppm, 25°C, and 1 atm is 38 ± 1, 40 ± 1, 42 ± 2, and 45 ± 1 min, respectively. The recovery time is 31 ± 2, 32 ± 1, 27 ± 2, and 38 ± 1 min, respectively. Generally, the induction time is dependent on the cation type, which possesses different electronegativity (EN) values, cationic radii, and electron configuration properties.<sup>29–32</sup> Cu<sup>2+</sup> in the zeolite framework has the electron configuration that remains one electron unfilled state in the 3d orbital, resulting in an increase in the adsorption property, as shown in Fig. 2.<sup>28–32</sup> Therefore, 80CuNaY shows the shortest induction time. In the case of Na<sup>+</sup>, it is an alkaline cation, which has a lower EN value (0.93) than Cu<sup>2+</sup> (1.372) and Ni<sup>2+</sup> (1.367). Therefore, Na<sup>+</sup> also

## RESEARCH ARTICLE



**FIGURE 1.** Morphology of dPPV, 80CuNaY powders, and dPPV-[90]80CuNaY composites with 10% v/v of dPPV: (a) dPPV at a magnification of 5000 $\times$ , (b) 80CuNaY at a magnification 5000 $\times$ , and (c) dPPV-[90]80CuNaY at a magnification of 5000 $\times$ .



**FIGURE 2.** Electronic orbitals of Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup>.

shows the longer induction time than Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>. For the recovery time, NaY takes the shortest time due to its EN value. The EN value of Na<sup>+</sup> (0.93) is considerably lower than Cu<sup>2+</sup> (1.372), Ni<sup>2+</sup> (1.367), and Fe<sup>2+</sup> (1.292), respectively. The low EN value suggests a weaker interaction between the active site and the chemical vapor. Therefore, 80CuNaY is chosen for the further study under the effects of ketone type and dPPV. The induction and recovery times of 80CuNaY are investigated under the effect of ketone type. The induction time of 80CuNaY is 38  $\pm$  1.35  $\pm$  2, and 18  $\pm$  2 min, respectively, and the recovery time of this sample is 31  $\pm$  2, 13  $\pm$  1, and 12  $\pm$  2 min, respectively, under the exposure of acetone, MEK, and MIBK at the vapor concentration of 30,000 ppm. The induction and recovery times

depend on the ketone molecular size. A solvent molecule with a smaller size can easily penetrate into the zeolite framework and takes a longer time. The size of acetone is smaller than those of MEK and MIBK molecules. Hence, the 80CuNaY sample when exposed to acetone vapor takes the longer time to reach a steady state than MEK.<sup>27,31</sup>

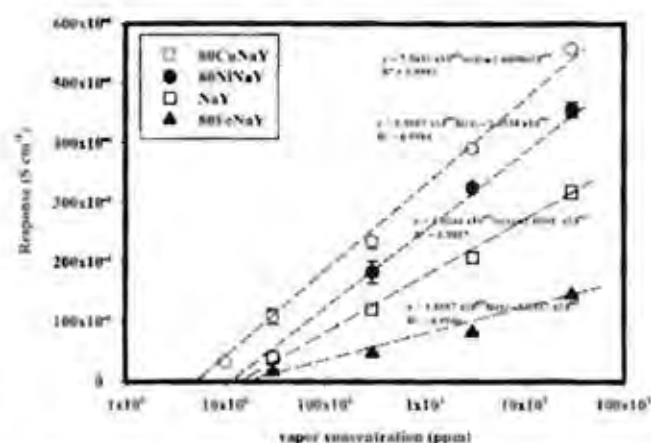
dPPV is mixed with 80CuNaY at the ratio of 10% dPPV and exposed to acetone vapor at the vapor concentration of 30,000 ppm, 25°C, and 1 atm. The induction time of dPPV-[90]80CuNaY is 36  $\pm$  1, and the recovery time is 26  $\pm$  1. After mixing of dPPV with the 80CuNaY matrix, the induction and the recovery time decrease due to the available active site property change in the composite system. Other ketone types show similar results.<sup>17,36,37,38</sup>

**TABLE II**  
**Induction and Recovery Times of Modified Zeolite Y, dPPV, and Composites**

Sample	Sample Code	Ketone Type	Induction Time, $T_i$ (min) at the Vapor Concentration of					Recovery Time, $T_r$ (min) at the Vapor Concentration of				
			10 ppm	30 ppm	300 ppm	3000 ppm	30,000 ppm	10 ppm	30 ppm	300 ppm	3000 ppm	30,000 ppm
			Doped PPV	dPPV	Acetone	15 ± 0.3	15 ± 0.6	18 ± 0.8	20 ± 0.5	35 ± 0.2	11 ± 0.1	11 ± 0.2
Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> )	NaY		–	22 ± 0.5	27 ± 1.0	34 ± 0.8	42 ± 2.0	–	10 ± 3.0	12 ± 2.0	20 ± 0.3	27 ± 2.0
Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	80CuNaY		19 ± 1.0	20 ± 1.0	21 ± 3.0	23 ± 2.0	28 ± 1.0	10 ± 4.0	15 ± 1.0	18 ± 2.0	23 ± 4.0	31 ± 2.0
Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Ni <sup>2+</sup> )	80NiNaY		–	21 ± 1.0	23 ± 1.0	29 ± 2.0	40 ± 1.0	–	16 ± 1.0	16 ± 2.0	23 ± 1.0	32 ± 1.0
Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Fe <sup>2+</sup> )	80FeNaY		–	24 ± 2.0	29 ± 2.0	36 ± 2.0	45 ± 1.0	–	19 ± 2.0	21 ± 1.0	25 ± 2.0	38 ± 1.0
10%v/v of dPPV_Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	dPPV_90] 80CuNaY		15 ± 2.0	16 ± 1.0	18 ± 0.8	18 ± 2.0	36 ± 1.0	10 ± 0.5	12 ± 1.0	12 ± 2.0	25 ± 1.0	26 ± 2.0
Doped PPV	dPPV	MEK	–	12 ± 1.0	13 ± 2.0	16 ± 1.0	32 ± 2.0	–	9 ± 1.0	9 ± 2.0	10 ± 1.0	11 ± 2.0
Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	80CuNaY		–	16 ± 1.0	17 ± 2.0	20 ± 1.0	35 ± 2.0	–	11 ± 1.0	11 ± 3.0	11 ± 1.0	13 ± 1.0
10%v/v of dPPV_Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	dPPV_90] 80CuNaY		–	13 ± 1.0	15 ± 2.0	16 ± 1.0	31 ± 1.0	–	9 ± 1.0	10 ± 0.5	10 ± 1.0	12 ± 2.0
Doped PPV	dPPV	MSK	–	9 ± 1.0	10 ± 1.0	10 ± 2.0	12 ± 0.5	–	6 ± 2.0	6 ± 1.0	9 ± 1.0	10 ± 1.0
Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	80CuNaY		–	16 ± 1.0	16 ± 2.0	17 ± 1.0	18 ± 2.0	–	9 ± 2.0	10 ± 1.0	12 ± 1.0	12 ± 1.0
10%v/v of dPPV_Zeolite Y (Si/Al 5.1, Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	dPPV_90] 80CuNaY		–	15 ± 0.5	15 ± 2.0	16 ± 2.0	17 ± 2.0	–	6 ± 0.7	9 ± 2.0	11 ± 1.0	11 ± 2.0



## RESEARCH ARTICLE



**FIGURE 3.** Electrical conductivity response of the NaY, 80CuNaY, 80NiNaY, and 80FeNaY under acetone exposure at 25°C, 1 atm, at vapor concentrations of 30,000, 3000, 300, 30, and 10 ppm.

**TABLE III**  
Response and Sensitivity of Modified Zeolite Y, dPPV, and Composites

Sample	Chemical Vapor	Response (S/cm) <sup>a</sup>	Sensitivity <sup>a</sup>	Minimum vapor Concentration (ppm)
80FeNaY	Acetone <sup>b</sup>	$1.49 \times 10^{-04} \pm 2.16 \times 10^{-06}$	$2.38 \times 10^{-01} \pm 1.66 \times 10^{-02}$	18
NaY	Acetone	$3.23 \times 10^{-04} \pm 9.95 \times 10^{-06}$	$2.64 \times 10^{-01} \pm 2.05 \times 10^{-02}$	14
80NiNaY	Acetone	$4.62 \times 10^{-04} \pm 8.06 \times 10^{-06}$	$3.53 \times 10^{-01} \pm 1.93 \times 10^{-02}$	12
80CuNaY	Acetone	$6.74 \times 10^{-04} \pm 2.04 \times 10^{-05}$	$5.00 \times 10^{-01} \pm 2.20 \times 10^{-02}$	9
80CuNaY	MEK	$1.56 \times 10^{-04} \pm 1.88 \times 10^{-05}$	$2.64 \times 10^{-01} \pm 5.25 \times 10^{-02}$	18
80CuNaY	MEK	$1.07 \times 10^{-04} \pm 2.75 \times 10^{-06}$	$1.88 \times 10^{-01} \pm 5.50 \times 10^{-04}$	20
dPPV	Acetone	$9.75 \times 10^{-02} \pm 2.05 \times 10^{-02}$	$4.41 \pm 8.02 \times 10^{-01}$	5
dPPV	MEK	$3.17 \times 10^{-02} \pm 8.68 \times 10^{-03}$	$1.96 \pm 1.83 \times 10^{-01}$	7
dPPV	MEK	$1.68 \times 10^{-02} \pm 1.47 \times 10^{-04}$	$1.00 \pm 9.95 \times 10^{-03}$	8
dPPV_9080CuNaY	Acetone	$1.16 \times 10^{-01} \pm 4.74 \times 10^{-03}$	$4.98 \pm 1.53 \times 10^{-02}$	5
dPPV_9080CuNaY	MEK	$4.97 \times 10^{-02} \pm 5.30 \times 10^{-04}$	$2.51 \pm 5.72 \times 10^{-02}$	7
dPPV_9080CuNaY	MEK	$2.41 \times 10^{-02} \pm 2.07 \times 10^{-04}$	$1.70 \pm 1.03 \times 10^{-02}$	10

<sup>a</sup>The response and sensitivity of gas sensing materials at vapor concentration of 30,000 ppm.

## THE RESPONSE OF ZEOLITE Y, dPPV, AND COMPOSITES

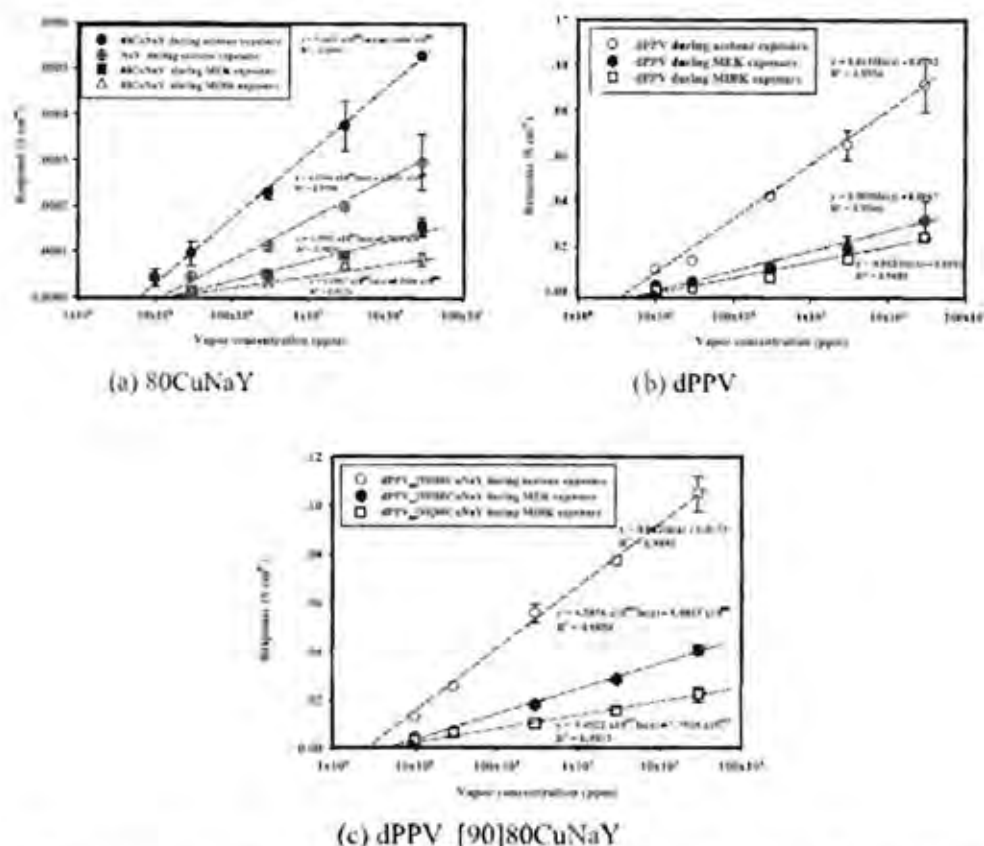
### Effect of Transition Cations

The electrical conductivity response and the sensitivity values of 80CuNaY, 80NiNaY, NaY, and 80FeNaY are shown in Fig. 3 and presented in Table III. Zeolite Y (Si/Al ratio 5:1, Na<sup>+</sup>) or NaY was ion exchanged with Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>2+</sup> at 80% mol to investigate the effect of transition metals toward acetone vapor at the vapor concentrations of 30,000, 3000, 300, 30, and 10 ppm.

The electrical conductivity response of 80FeNaY, NaY, 80NiNaY, and 80CuNaY in acetone exposure at the vapor concentration of 30,000 ppm is  $1.49 \times 10^{-04} \pm 2.16 \times 10^{-06}$ ,  $3.23 \times 10^{-04} \pm 9.95 \times 10^{-06}$ ,  $4.62 \times 10^{-04} \pm 8.06 \times 10^{-06}$ , and  $6.74 \times 10^{-04} \pm 2.04 \times 10^{-05}$  S cm<sup>-1</sup>, respectively. The electrical conductivity sensitivities are  $2.38 \times 10^{-01} \pm 1.66 \times 10^{-02}$ ,  $2.64 \times 10^{-01} \pm 2.05 \times 10^{-02}$ ,  $3.53 \times 10^{-01} \pm 1.93 \times 10^{-02}$ , and  $5.00 \times 10^{-01} \pm 2.20 \times 10^{-02}$ , respectively. The electrical conductivity response in-

creases with increasing cationic radii. The larger cation size decreases the electrostatic interaction between the cation and the zeolite framework and thus increases the proton mobility along the zeolite structure.<sup>27,30-32</sup> The cation radii of Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup> are 0.75, 0.83, and 0.87 Å, respectively.<sup>34</sup> Thus, 80CuNaY exhibits the highest response value toward the acetone vapor whereas 80FeNaY shows the lowest value. Moreover, another factor is the electron configuration of cation. Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>2+</sup> remain in the unfilled electron state in the 3d orbital; only Cu<sup>2+</sup> contains one unfilled electron state in the 3d orbital as shown in Fig. 2. Therefore, Cu<sup>2+</sup> is capable of rapidly accepting electrons, which results in the increase in the proton mobility along the zeolite structure. Therefore, 80CuNaY exhibits the highest response to acetone vapor at the concentration of 30,000 ppm relative to those of 80NiNaY and 80FeNaY, respectively. In the case of NaY, the electrical conductivity response and sensitivity of NaY are lower than those of 80CuNaY and 80NiNaY due to the coordination number. Generally, the ion-exchange process between the

## RESEARCH ARTICLE



**FIGURE 4.** Electrical conductivity response of (a) 80CuNaY, (b) dPPV, and (c) dPPV-[90]80CuNaY under acetone, MEK, and MIBK exposures at 25°C, 1 atm, at vapor concentrations of 30,000, 3000, 300, 30, and 10 ppm

monovalent and divalent electrons is that two units of monovalent cation are replaced with one unit of divalent cation. Hence, two units of  $\text{Na}^+$  are replaced with one unit of  $\text{Cu}^{2+}$  leading to the increase in the void size within 80CuNaY and the increase in the proton mobility.<sup>22,24,30,32</sup> In this work, 80CuNaY is used to further investigate the effects of dPPV and the ketone vapor concentration and will be discussed next.

#### The Effect of Ketone Type

Figure 4 shows the plot between response and vapor concentration (ppm) of 80CuNaY (Fig. 4a), dPPV (Fig. 4b), and dPPV-[90]80CuNaY (Fig. 4c) under acetone, MEK, and MIBK at 25°C, 1 atm, and at the vapor concentrations of 30,000, 3000, 300, 30, and 10 ppm.

The electrical conductivity response of 80CuNaY under acetone, MEK, and MIBK exposure at the vapor concentration of 30,000 ppm is  $6.74 \times 10^{-04} \pm 2.04 \times 10^{-08}$ ,  $1.56 \times 10^{-04} \pm 1.88 \times 10^{-08}$ , and  $1.07 \times 10^{-04} \pm 2.75 \times 10^{-08}$ , respectively. The electrical

conductivity sensitivity of 80CuNaY in acetone, MEK, and MIBK exposures at the vapor concentration of 30,000 ppm is  $5.00 \times 10^{-08} \pm 2.20 \times 10^{-09}$ ,  $2.64 \times 10^{-07} \pm 5.25 \times 10^{-09}$ , and  $1.88 \times 10^{-07} \pm 5.95 \times 10^{-09}$ , respectively as shown in Fig. 4a and presented in III. The electrical conductivity response and sensitivity of 80CuNaY depend on the solvent molecular size. For a large solvent molecular size, it is more difficult to penetrate into the zeolite framework. The size of acetone molecule is 0.524 nm, which is smaller than the molecular sizes of MEK (0.667 nm) and MIBK (0.828 nm). Thus, the electrical conductivity response and sensitivity of 80CuNaY show the highest values during the acetone exposure whereas during the MIBK exposure they show the lowest values.<sup>20,30,31</sup>

Figure 4b shows the plot of dPPV versus vapor concentration (ppm). The electrical conductivity response of dPPV toward acetone, MEK, and MIBK vapors at the vapor concentration of 30,000 ppm is  $9.76 \times 10^{-05} \pm 2.05 \times 10^{-09}$ ,  $3.17 \times 10^{-05} \pm 8.68 \times 10^{-09}$ , and  $1.66 \times 10^{-05} \pm 1.47 \times 10^{-09}$ , respectively. The values of electrical conductivity sensitivity of dPPV toward acetone,

## RESEARCH ARTICLE

MEK, and MIBK vapors are  $441 \pm 802 \times 10^{-10}$ ,  $1.96 \pm 1.85 \times 10^{-10}$ , and  $1.00 \pm 0.95 \times 10^{-10}$ , respectively, as presented in Table II. All values of the electrical conductivity response and sensitivity depend on the solvent molecular size, the same as 80CuNaY sample. When the dPPV sample is exposed to acetone vapor, it shows high electrical conductivity response and sensitivity when compared to those of MEK and MIBK vapors, respectively.<sup>17,30,31</sup>

Figure 4c shows the plot of the electrical conductivity response of dPPV/90/80CuNaY versus vapor concentration (ppm). The electrical conductivity response of composite under acetone, MEK, and MIBK vapors at the vapor concentration of 30,000 ppm is  $1.16 \times 10^{-10} \pm 4.74 \times 10^{-10}$ ,  $4.97 \times 10^{-10} \pm 5.30 \times 10^{-10}$ , and  $2.41 \times 10^{-10} \pm 2.07 \times 10^{-10}$ , respectively. The values of electrical conductivity sensitivity of the composite during acetone, MEK, and MIBK exposures at the vapor concentration of 30,000 ppm are  $4.98 \pm 1.53 \times 10^{-10}$ ,  $2.51 \pm 5.72 \times 10^{-10}$ , and  $1.70 \pm 1.03 \times 10^{-10}$ , respectively. The electrical conductivity response and sensitivity also depend on the solvent molecular size, the same as the 80CuNaY and dPPV samples. The electrical conductivity response and sensitivity depend on the proton transfer along the zeolite framework, however, dPPV has the conjugated double bond along the polymer chain, leading to more electrons to transfer along the polymer chain, resulting in the higher values of the electrical conductivity response and sensitivity than those of the pristine 80CuNaY. Thus, after mixing of dPPV with 80CuNaY matrix, the electrical conductivity response and sensitivity increase by an order magnitude as shown in Table III and Fig. 4c.<sup>17,30,31</sup>

### The Effect of Vapor Concentration

NaY, 80FeNaY, 80NiNaY, and 80CuNaY samples were investigated for the effect of the vapor concentration. Figure 3 shows the plot between electrical conductivity response versus vapor concentration (ppm) of zeolite Y with four different transition cations in the zeolite framework. When the vapor concentration decreases, the electrical conductivity response and sensitivity of all samples also decrease. The minimum vapor concentration of 80CuNaY during acetone vapor exposure is 9 ppm. 80NiNaY, NaY, and 80FeNaY can respond to the minimum vapor concentrations of 12, 14, and 18 ppm, respectively, as shown in III. This is because both the cationic radii and the electron configuration combine to have an effect on the ability of the zeolite to respond to acetone vapor.<sup>32,33,4</sup>

Figure 4a is the plot between the response versus vapor concentration of 80CuNaY and under the effect of ketone solvent type. The minimum vapor concentrations of acetone, MEK, and MIBK in which 80CuNaY is able to respond are 9, 18, and 20 ppm, respectively. This is because of the solvent molecular size. Figure 4b shows the response of dPPV versus vapor concentration. dPPV can respond to the acetone, MEK, and MIBK minimum vapor concentrations of 5, 7, and 9 ppm, respectively. This is again due to the solvent molecular size effect, same as the 80CuNaY sample.<sup>17,30,31,35,36</sup>

dPPV is mixed with the 80CuNaY matrix at the ratio of 10% v/v of dPPV. dPPV has been shown to enhance the response of 80CuNaY. The minimum vapor concentrations in which composites can respond are further reduced to 5 ppm (acetone),

**TABLE IV**  
Comparison with Other Materials

Material	Method	Vapor type	Minimum Vapor Concentration (ppm)	References
NaY	LCR meter	DMMP	20	Li and Dutta (2010)
CaNaY	TCL	n-Hexane	0.43	29
Cu-ZSM-5	QCM	DMMP	0.1	34
Co-BEA	LCR meter	Ethanol	66	35
Polyaniline	QCM	Methanol	9	11
dPPV/90/80CuNaY	2-Point probe	Acetone	5	This recent work

7 ppm (MEK), and 10 ppm (MIBK) as shown in Fig. 4c and shown in Table II.<sup>17,30,31</sup>

For comparing with other materials, NaY or zeolite Y (Na<sup>+</sup>, Si/Al 2.5) was exposed to dimethyl methane phosphonate (DMMP) vapor.<sup>21</sup> The minimum vapor concentration was 20 ppm. For the process of the ion-exchange process in zeolite such as Ca-NaY and Cu-ZSM-5, they showed the lower minimum vapor concentration than NaY.<sup>34,35</sup> Moreover, a CP such as polyaniline, as shown in Table IV, shows the high electrical conductivity response and a low vapor concentration toward methanol.<sup>11</sup> It can be concluded that the ion-exchange process and the effect of CP can have dramatic effects on the response toward chemical vapors.

## INVESTIGATING THE REACTIONS OF ADSORBED ACETONE VAPOR

### Investigating the Interaction by FTIR

The interaction of zeolite Y and acetone vapor is investigated by the FTIR technique. The FTIR spectra of 80CuNaY (Fig. 5) and dPPV/90/80CuNaY (Fig. 6) were taken in the 650–4000  $\text{cm}^{-1}$  region. The spectra were collected before, during exposure, and after the acetone exposure.

Figure 5 shows the FTIR spectrum of 80CuNaY sample before, during, and after the acetone exposure. Before the acetone exposure, the adsorption peak of the Si-OH group ( $\nu = 3640 \text{ cm}^{-1}$ ) appears as one of the zeolite characteristics.<sup>14,34,36–38</sup> The characteristics of the tetrahedral unit are identified at 790, 1010, 1150  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>14,37</sup> The OH stretching, which suggests the possibility of water in the zeolite structure, is identified with the peak of 1600  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>14,34,36–38</sup> During the acetone exposure, the new peaks at 3420, 1734, and 1210  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to the interaction between the carbonyl group of acetone molecule with 80CuNaY and the cation in the zeolite framework, as shown in Fig. 7a (see later).<sup>14,34,36–38,40</sup> After the acetone exposure, the IR spectrum peaks at 3420 and 1210  $\text{cm}^{-1}$  evidently decrease; this confirms that the interaction between 80CuNaY and acetone vapor is not reversible.

Figure 6 shows the FTIR spectrum of dPPV/90/80CuNaY. Before the acetone exposure, the adsorption peak appears at 1150  $\text{cm}^{-1}$  suggesting the quinoid structure, a characteristic of dPPV. The characteristics of the phenylene group appear at the peaks at 1514 and 2012  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>26,27,39,40</sup> The characteristic of the Si-OH

## RESEARCH ARTICLE

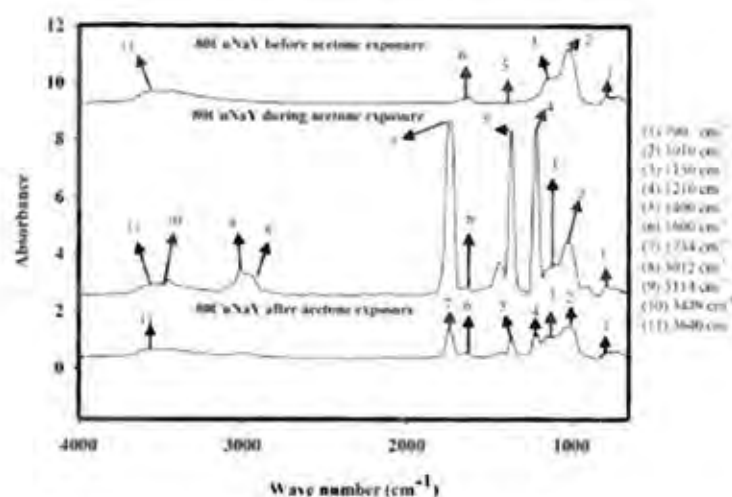


FIGURE 5. FTIR spectra of 80CuNaY exposed to acetone at the vapor concentration of 30,000 ppm (at the pressure of 1 atm and at  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).

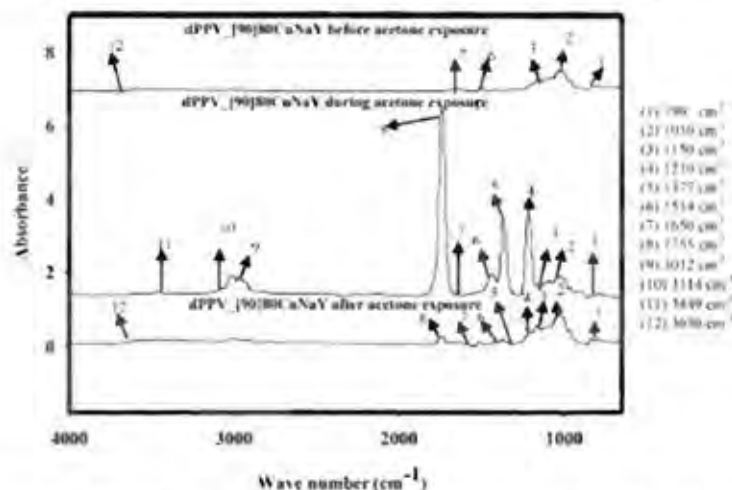


FIGURE 6. FTIR spectra of dPPV\_10[80CuNaY] exposed to acetone at the vapor concentration of 30,000 ppm (at the pressure of 1 atm and  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).

group appears at  $3650\text{ cm}^{-1}$ .<sup>14,24,30,32</sup> During the acetone exposure, the new peaks at  $3449$  and  $1377\text{ cm}^{-1}$  appear as the characteristic of Si-O-C, suggesting an interaction between acetone and 80CuNaY.<sup>14,24,30,32</sup> The new peak at  $1210\text{ cm}^{-1}$  indicates the characteristic of C-O; this also suggests an interaction between acetone and dPPV, as shown in Fig. 7b. During the acetone exposure, the intensity at  $1140\text{ cm}^{-1}$  increases due to the increase in the number of the quinoid structures of dPPV.<sup>26,27,30,32</sup> After the acetone exposure, the intensities at  $3012$  and  $1514\text{ cm}^{-1}$  decrease, suggesting that the acetone molecule acts as a secondary dopant leading to an increase in the number of the quinoid

structures in the dPPV chain.<sup>26,27,30,32</sup> The interaction is clearly irreversible.

The interaction of 80CuNaY with acetone vapor is shown in Fig. 7a. The electron-donating acetone molecule stabilizes the copper cation in the 80CuNaY. Thus, during the acetone exposure an electron on the acetone molecule can move along the 80CuNaY structure and increases the electrical conductivity.<sup>14,24,30,32</sup> When dPPV is mixed with the 80CuNaY matrix at the ratio of dPPV 10% v/v, acetone acts as an electron-donating species for the 80CuNaY and dPPV structures during the acetone exposure as shown in Fig. 7b. The lone pair

## RESEARCH ARTICLE

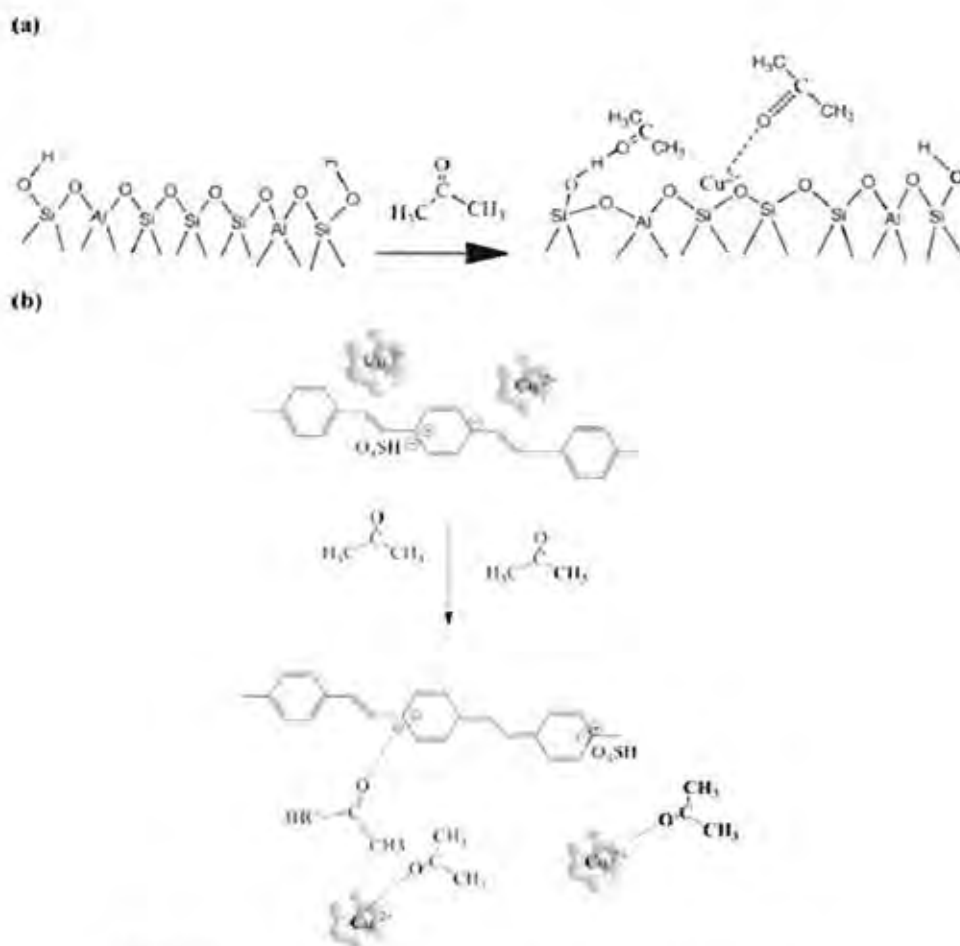


FIGURE 7. Interactions between acetone vapor and (a) 80CuNaY and (b) dPPV\_90]80CuNaY.

electron of the carbonyl group of the acetone molecule stabilizes the cation along the dPPV structure, resulting in greater negative charges corresponding to higher electrical conductivity when exposed to the acetone vapor.<sup>26,27,30,32</sup>

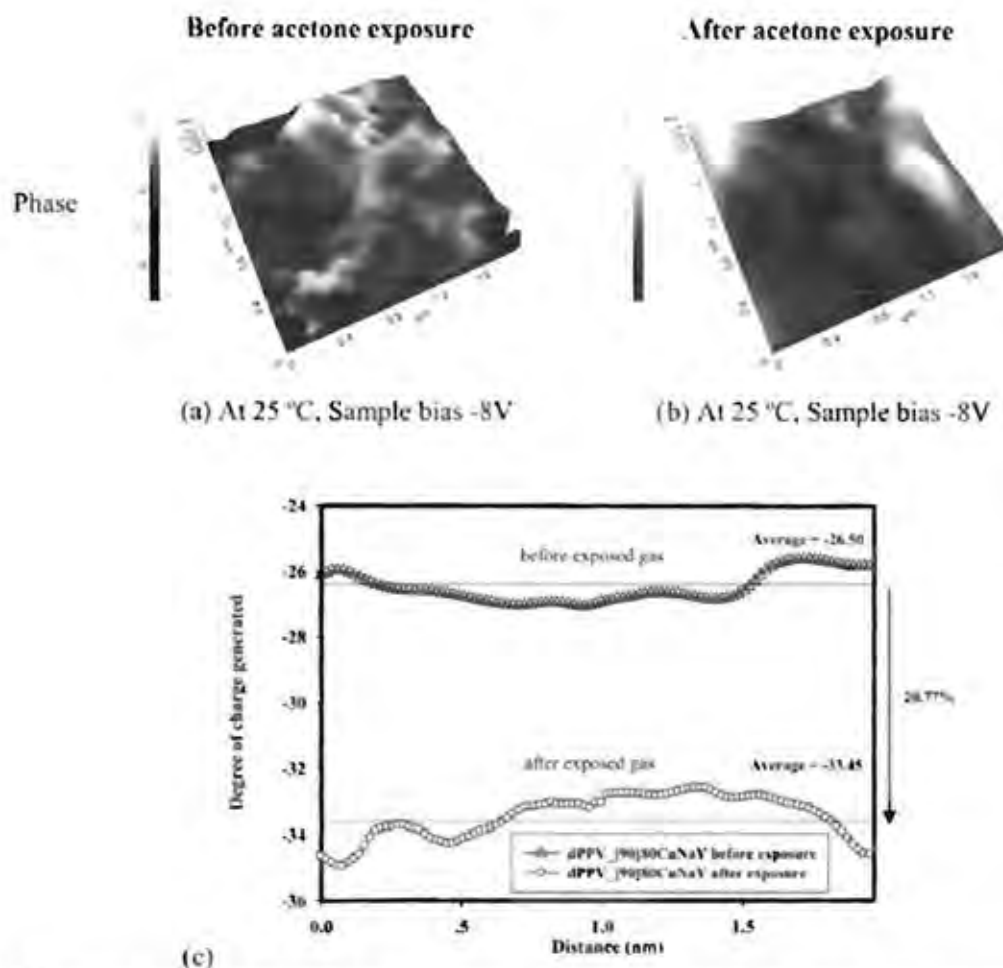
#### Investigating the Interaction by AFM

The interaction between dPPV[90]80CuNaY and acetone vapor is investigated by the phase changed by electrostatic force microscope (EFM) mode under applied voltage at  $-8$  V. When applying a negative voltage at the tip, the material has a positive charge and the bright area appears as shown because of the attractive force between the tip and the material. If the material has a negative charge, then it will show the dark area due to the repulsive force between the tip and the material. Before the

acetone exposure, the phase image shows the bright area, which suggests as the positive charge area as shown in Fig. 5a. Figure 8c shows the plot between the degree of charge generated versus distance. The attractive force between the tip and the dPPV[90]80CuNaY sample before acetone exposure indicates that the sample has a lot of positive charges from the cation in zeolite frameworks.

After the acetone exposure, the phase image is changed to the dark area and the degree of charge generated decreases due to the repulsive force between dPPV[90]80CuNaY and the tip because the active sites or positive charges react with the acetone vapor, as shown in Figs. 8b and 8c. Before and after the acetone exposure, it is shown here that the phase image changes from bright area to dark area and the degree of charges generated changes by 20.77%.

## RESEARCH ARTICLE



**FIGURE 8.** EFM phase images of (a) dPPV<sub>100</sub>/80CuNaY before exposure, (b) during acetone exposure, and (c) degree of charges generated on dPPV<sub>100</sub>/80CuNaY under -8 V of tip bias across the whole region.

## Conclusions

The  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ , and  $\text{FeCl}_2$  solutions are used for the ion-exchange NaY to prepare 80CuNaY, 80NiNaY, and 80FeNaY at 80% mol of cation. The highest electrical conductivity response and sensitivity when exposed to acetone vapor at the vapor concentration of 30,000 ppm belong to 80CuNaY in comparison to 80NiNaY, NaY, and 80FeNaY because of the proton mobility and electron configuration of cation in the zeolite structure. The large size of cation in the framework of zeolite leads to a reduction in the electrostatic force between the framework and the cation, and the ease in which a proton can move. For the effect of the vapor concentration, 80CuNaY can adsorb and re-

spond to acetone vapor at the minimum vapor concentration of 9 ppm. When dPPV is mixed with the 80CuNaY matrix, the ability to adsorb and response decreases the minimum value to 5 ppm. For the effect of ketone vapor types, dPPV<sub>100</sub>/80CuNaY exposed to three different ketone vapors (acetone, MEK, and MIBK) at 3% v/v in  $\text{N}_2$ , the highest value of electrical conductivity response and sensitivity is obtained in the acetone exposure, whereas MIBK shows the lowest values due to the ability of the acetone molecule to penetrate into the zeolite framework. Thus, dPPV has been shown that it can enhance the electrical conductivity response and sensitivity of the 80CuNaY matrix. Moreover, under the acetone exposure the composite can respond to the acetone vapor at the lowest vapor concentration of 5 ppm whereas in the MIBK exposure the lowest vapor concentration is

## RESEARCH ARTICLE

10 ppm. The irreversible interaction between the active site and the acetone vapors is evidenced by the FTIR spectrum and AFM technique.

## Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial supports from the Conductive and Electroactive Polymers Research Unit of Chulalongkorn University, the Thailand Research Fund (TRF-RTA, TRF-RGJ-PhD/0026/2553) and the Royal Thai Government.

## References

- Hauger, A.; Diaz-Crespo, M.A. *Solid State Mater Sci* 1998, 3, 16.
- Firsi, S.; Alizadeh, N. *Sens Actuatur B* 2012, 168, 303.
- Bavrechi, A. B. V.; Lu, R. W. C.; Gruber, I. *Sens Actuatur B* 2008, 136, 173.
- Yang, Y. S.; Jiang, W.; Talier, H. L.; Ross, C. A. *Nano Lett* 2008, 8, 3777.
- Vijaya, J. J.; Keraudy, F.; Sokanet, G.; Bayhan, M.; William, M. *Sens Actuatur B* 2008, 134, 405.
- Uthairatana, M. A.; Pookit, A.; Pallagun, I.; Sene, J.; Pina, M. P.; Dalnino, I.; Santamaria, I. *Sens Actuatur B* 2012, 171, 172, 822.
- Satsuma, A.; Yang, D.; Shimizu, K. I. *Microprocess Manuf* 2011, 141, 20.
- Vanari, P.; Alfano, A.; Williams, D. F.; Parkin, I.; Bassano, R. *Sens Actuatur B* 2011, 168, 175.
- Tang, L.; Lu, Y.; Xu, K.; Hou, X.; Lv, Y. *Sens Actuatur B* 2008, 132, 242.
- Gao, J. J.; Yao, D. X.; Huang, H. D.; Zeng, X. B.; Zhang, W. Q.; Lu, J. M. *J Polym Sci* 2011, 18, 2236.
- Ayad, M. M.; Hildrewy, C. B.; Hrad, N. J. *J Hazard Mater* 2004, 108, 85.
- Chang, C. J.; Lin, C. K.; Chen, C. C.; Chen, Y. C.; Kuo, E. H. *Thin Solid Films* 2011, 520, 1546.
- Huang, S. E.; Chang, C. J.; Hsu, C. H.; Chiu, B. H.; Lo, C. F.; Hsu, C. C.; Paoletti, S. I.; Holzworth, M. R. *Int J Hydrogen Energy* 2012, 37, 1378.
- Asenbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. *Hand Book of Zintl Systems and Technology*; CRC Press: Boca Raton, FL/Miami Dekker: New York, 2003.
- Ruangchaisri, L.; Siritat, A.; Schwarz, J. *Racet Funct Polym* 2008, 61, 11.
- Ruangchaisri, L.; Siritat, A.; Schwarz, J. *Racet Funct Polym* 2008, 60, 1656.
- Thongfai, N.; Karamanikapong, K.; Niamlang, S.; Wanasang, L.; Siritat, A.; Wongsawatani, S. *Materials* 2009, 2, 2254.
- Chandrasekar, P.; Siritat, A. *Polymers* 2012, 19, 1.
- Arvand, M.; Ansan, R.; Heydari, I. *Mater Sci Eng, C* 2011, 31, 1788.
- Shawyer, R. U. *Acta Crystallogr. Sect A: Cryst Phys, Diffr, Thin Gas Crystallogr* 1976, 32, 751.
- Lu, K.; Xue, D. *J Phys Chem A* 2006, 110, 11322.
- Li, X.; Yao, W.; Peng, J.; Ren, N.; Zhou, J.; Huang, Y. *Sens Actuatur B* 2012, 166, 167, 50.
- Yang, F.; Ye, X.; Liu, C.; Liu, X.; Liu, J. *Anal Chem* 2007, 79, 3425.
- Li, X.; Dima, P. K. *J Phys Chem C* 2012, 114, 7986.
- Wendling, R. A.; Zimmelman, R. G. U. S. *Patent* 1968, 3, 801.
- Abdskog, M.; Rygho, M.; Noyuchi, T.; Ohnishi, T. *Synth Met* 1997, 89, 11.
- Kammasawat, I.; Siritat, A.; Niamlang, S.; Horntanont, P. *Procedia Mater Sci* 2010, 10, 590.
- Thawachaisri, K.; Chotaramont, D.; Siritat, A.; Rajaravani, R.; Schwarz, J. *W Mater Sci Eng B* 2007, 143, 23.
- Somsriwongraj, B.; Wanasang, L.; Hattangaj, P.; Niamlang, S.; Chotaramont, D.; Siritat, A.; Schwarz, J. *Mater Sci Eng B* 2007, 15, 78.
- Kammasawat, I.; Siritat, A.; Horntanont, P. *Int J Polym Mater Polym Sci Mater* 2013, 62, 583.
- Kammasawat, I.; Siritat, A.; Horntanont, P. *J Polym Res* 2012, 19, 1.
- Vithanont, L.; Niamlang, S.; Chandrasekar, P.; Karamanikapong, K.; Changkhamseum, S.; Siritat, A. *Sens* 2011, 17, 637.
- McKoy, J. C.; Davis, M. E. *J Phys Chem C* 2009, 113, 9855.
- Wanasajarna, J. A. *Acta Soc Sci Farm* 1923, 1020, 1.
- Uthairatana, M. A.; Pallagun, I.; Uthairatana, M.; Sene, J.; Pina, M. P.; Dalnino, I.; Santamaria, I. *Sens Actuatur B* 2009, 137, 608.
- Fiorani, J.; Kubikova, L. *J Phys Chem* 1994, 98, 8734.
- Favre, A. G.; Pripat, J. J. *J Organomet* 1998, 14, 3788.
- Buglew, A. I.; Corio, E. J.; David, W. J. *J Phys Chem* 1995, 97, 7133.
- Martini, A. V. G.; Barfor, G.; Brui, C.; Colucci, S.; Paoletti, H. O.; Marchion, L. *J Phys Chem C* 2008, 112, 7138.
- Farneth, W. F.; Corio, E. J. *Chem Rev* 1995, 95, 615.
- Bokkri, B.; Panta, P.; Prasad, M.; Lamskal, J. *J Phys Chem, C* 2012, 114, 15831.
- Havel, T. J.; Labramose, K. A.; Otto, K. *Catal Lett* 1996, 57, 157.



## Electromechanical properties of multi-walled carbon nanotube/gelatin hydrogel composites: Effects of aspect ratios, electric field, and temperature



Thawatchai Tungkavet <sup>a</sup>, Nispa Seetapan <sup>b</sup>, Datchanee Pattavarakorn <sup>c</sup>, Anuvat Sirivat <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok 10310, Thailand

<sup>b</sup> National Metal and Materials Technology Center, Pathum Thani 12120, Thailand

<sup>c</sup> Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

### ARTICLE INFO

#### Article history

Received 16 January 2014

Received in revised form 15 September 2014

Accepted 23 October 2014

Available online 24 October 2014

#### Keywords

Electromechanical properties

Actuator

Hydrogel

Gelatin

Hydrogels

Multi-walled carbon nanotubes

### ABSTRACT

The effects of multi-walled carbon nanotube (MWNT) aspect ratios, electric field strength and temperature on the electromechanical properties of MWNT/gelatin hydrogel composites were investigated. The highest aspect ratio of MWNT provides the composites with the highest dynamic moduli under electric field. The MWNT/gelatin hydrogel composites of 0.01, 0.1, 0.5, and 1 vol.% and the pure gelatin hydrogel possess the storage modulus sensitivity values of 0.88, 1.23, 0.94, 0.81 and 0.47, respectively, at 800 V/cm. The results can be interpreted in terms of the enhanced polarizability between the carboxyl groups of gelatin under the presence of MWNT. The effect of temperature on the electromechanical properties of MWNT/gelatin hydrogel composites investigated between 30 °C and 90 °C shows three distinct regions of temperature-dependent storage modulus behavior. In the deflection testing, the effects of electric field on the deflection distance and the dielectrophoretic force of the MWNT/gelatin hydrogel composites were also investigated. MWNT/gelatin hydrogel composites suspended in the solution of between electrodes, respond rapidly with a deflection toward the anode site, indicating the attractive force between an anode and the polarized carboxyl group as the gelatin structure possesses negative charges.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Electroactive polymers (EAPs) have been continuously utilized and developed for several applications such as muscle-like actuator, compliant electrode, robotics and drug release. Hydrogel is a promising material structure for the development of EAPs since it possesses a reversible response subject to external stimuli such as temperature [1,2], pH [3], ionic strength [4,5], and electric fields [6–8]. Gelatin is one type of hydrogels or EAPs; it is a biopolymeric-protein derived from animal collagen by thermal and hydrolyzing processes with either acid or bases. It is stable as a film, a hydrogel, or a composite [9]. Because gelatin possesses non-immunogenicity, biodegradability, biocompatibility, bioactivity and commercial availability at relatively low cost, it has been widely used in the medical fields such as drug delivery, wound dressings, and artificial muscles [10]. Usually, gelatin is produced by denaturing a naturally derived collagen in a solution through either an acidic or basic process at high temperature in which the triple-helix structure is split to random

coil structure. During the gel forming process at the temperature around 40 °C, the gelatin random chain in a warm aqueous solution undergoes a disorder-order transition into the coil-helix structure when cooled [11]. However, gelatin exhibits poor water resistance and low mechanical properties when compared with synthetic polymers, these limit its possible application as an EAP [12]. Therefore gelatin needs to be reinforced either through chemical crosslinking or using some filler materials. Chemical crosslinking enhances thermal and mechanical properties through covalent bonds between the reactive side groups in gelatin molecules. However, this process presents the residual crosslinking agents that lead to toxic side effects, MWNTs are chosen to enhance the mechanical and electromechanical properties in the gelatin hydrogel because they can provide the biocompatibility and great mechanical properties. In the previous works, Fraczek et al. [13] reported that MWNTs induced rapid tissue regeneration process. Nevertheless, the biocompatibility of MWNTs depended on their size, shape, length, and chemical surface. Chlopek et al. [14] reported that MWNTs possessed good biocompatibility to the cells studied (fibroblasts and osteoblasts). The use of multiwall carbon-nanotube (MWNT) as a reinforcement in gelatin has been studied by Li et al. [15]. They studied gelatin with MWNTs that can be embedded as an additive to enhance the mechanical properties of the gelatin hydrogel. Haider et al. [16] investigated the swelling of MWNT/gelatin hydrogel composites. MWNT could maintain the stability

\* Corresponding author at: Conductive and Electroactive Polymers Research Unit, The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, 30 Chula 12, Phayathai Rd., Bangkok 10310, Thailand. Tel.: +662 256 4331; fax: +662 611 7221.  
E-mail address: anivat.4@chula.ac.th (A. Sirivat).  
URL: [http://www.aps.cmu.ac.th/ucis/A\\_Sirivat/](http://www.aps.cmu.ac.th/ucis/A_Sirivat/)



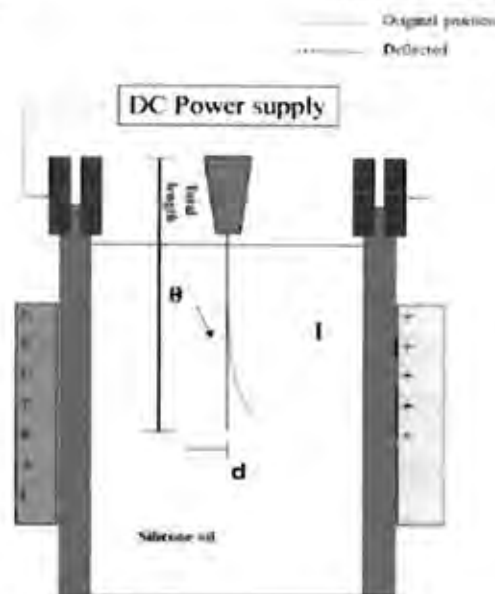


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus used to observe the electromechanical behavior of the hydrogel samples.

of the composites without crosslinking agent due to the hydrophobic effect of the MWNT. Carbon nanotubes (CNTs) are an attractive form of carbon, consisting of concentric cylinders of graphite layer to graphite cylinders. CNT diameters are smaller than conventional carbon or glass fibers about 1000 times. Usually, nanotube aspect ratios are over 1000. The structural characteristics of CNTs are high aspect ratio, high surface area, and excellent mechanical, electrical and thermal properties. The MWNTs, used to enhance the mechanical properties of other hydrogels, have been previously investigated [17,18]. Chatterjee et al. [17] studied the mechanical strength of chitosan hydrogels with carbon nanotubes (CS/CNT). The 0.01 wt% CS/CNT provided the greater mechanical strength than the crosslinked CS hydrogel. Tong et al. [18] investigated carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) hydrogel to enhance the mechanical properties of the hydrogel and found that the 0.5 wt% CNT/PVA hydrogel exhibited the improved tensile modulus, tensile strength and strain at break by 78.2%, 94.3% and 12.7%, respectively. Therefore MWNTs are excellent promising-reinforcing materials for biopolymers that have been developed to several applications such as biosensor [19], and bio-electronic materials [20].

The objective of our investigation is to determine the electromechanical properties of multi-walled carbon nanotube/gelatin hydrogel composites containing an anionic surfactant (i.e., sodium dodecylsulfate) as candidate materials for actuator in robot or micro-devices. The electrical properties, thermal properties, and electrorheological properties were

investigated in terms of MWNT concentration and aspect ratio, electric field strength, and temperature.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Gelatin (Type B, bovine skin) and sodium dodecyl sulfate (SDS) were purchased from Sigma-Aldrich (Singapore) and Ioba Chemie (India), respectively. Various multi-walled carbon nanotubes (MWNTs, >95 wt% purity), as purchased from Alphanano Technology Co., Ltd., China, have specified diameters of 3–10, 10–20, 20–30, and 30–50 nm.

### 2.2. Preparation of MWNT/gelatin hydrogel composites

The final volume fractions of MWNTs were 0.01, 0.1, 0.5, and 1 vol% in which MWNT volumes were compared with the volume of gelatin. The MWNTs (0.00063; 0.0063; 0.032; 0.063 g) were dispersed in 10 ml aqueous medium filled with SDS (~0.03 g) by a transonicator (Elma, S 70H, D 78224) at 30 °C, 50/60 Hz, 150 W, and 15 min. Then gelatin (~2.94 g) was dissolved in distilled water (20 ml; pH = 6.40) at 40 °C 2 h by magnetic stirring. Finally, two solutions were well-mixed at 40 °C overnight through magnetic stirring to obtain mixtures with various MWNT/gelatin volume fractions of 0.01, 0.1, 0.5, and 1 vol%. Then the solutions were poured into Petri dishes to obtain the MWNT/gelatin hydrogel composites through solvent casting. The hydrogel composites were allowed to settle in a sheet at 25 °C. The thickness of hydrogel composites was about 1.64 mm.

### 2.3. Characterization and testing of MWNT/gelatin hydrogel composites

True density of each multi-walled carbon nanotubes (MWNT) was measured by a gas pycnometer (Thermo Nicolet, Nexus 670) which was operated in He gas atmosphere (20 psi) at 25 °C with a purging gas time of 1 min. The true density of MWNT was measured repeatedly 20 times to obtain the average value and the standard deviation.

The electrical conductivity measurement (Keithley, Model 18009A) of the MWNT film samples was measured at 25 °C, and the fixture consisted of two probes that made contact with the surface of the MWNT film samples. The test fixture was connected to the power source (Keithley, Model 6517A) to supply a constant voltage source and for measuring the resultant current. The applied voltage and the resultant current were used to determine electrical conductivity of the MWNT film samples by the following Eq. (1):

$$\sigma = \frac{l}{V} \left( \frac{1}{R_s} - \frac{1}{KVl} \right) \quad (1)$$

where  $\sigma$  is the specific conductivity (S/cm),  $\rho$  is the specific resistivity ( $\Omega$  cm),  $l$  is the specimen thickness (cm),  $R_s$  is the sheet resistivity ( $\Omega$ ),  $I$  is the measured current (A),  $K$  is the geometric correction factor, and  $V$  is the applied voltage (V).

Scanning electron micrographs were taken with a scanning electron microscope (SEM; S-4800, Hitachi, Tokyo, Japan) to determine the morphology and sizes of the MWNT in a powder form, pristine gelatin, and MWNT/gelatin composites at various MWNT concentrations. The cross-section micrographs of gelatin and MWNT/gelatin composites were obtained by using an acceleration voltage of 10 kV with magnifications of 60,000 times. SEM imaging software (SEMARORE 5.21) was used to provide tube diameter.

The topology and phase images of specimens were obtained from the atomic force microscopy (AFM, Park System, XE-100) where images were taken in the non-contact mode with the cantilever (NSC-14-GrAu) tapping at a scan rate of 0.25 Hz. The electrostatic force microscope (EFM) was determined at signal amplitude of 5 V, and a scan size of  $125 \times 125 \mu\text{m}^2$ . Each sample was scanned at two height levels above

Table 1  
Determination of density, diameter, and conductivity of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs).

Samples	Quoted diameter of tube (nm)	Measured diameter of tube (nm)	Aspect ratio	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Average conductivity (S/cm)
MWNTs	3–10	9.87 $\pm$ 1.39	2100	2.102 $\pm$ 0.01	3207 $\pm$ 240
	10–20	16.36 $\pm$ 0.43	1200	2.170 $\pm$ 0.11	2163 $\pm$ 526
	20–30	27.09 $\pm$ 1.26	600	2.140 $\pm$ 0.06	1977 $\pm$ 195
	30–50	42.62 $\pm$ 1.87	430	2.142 $\pm$ 0.17	1683 $\pm$ 342

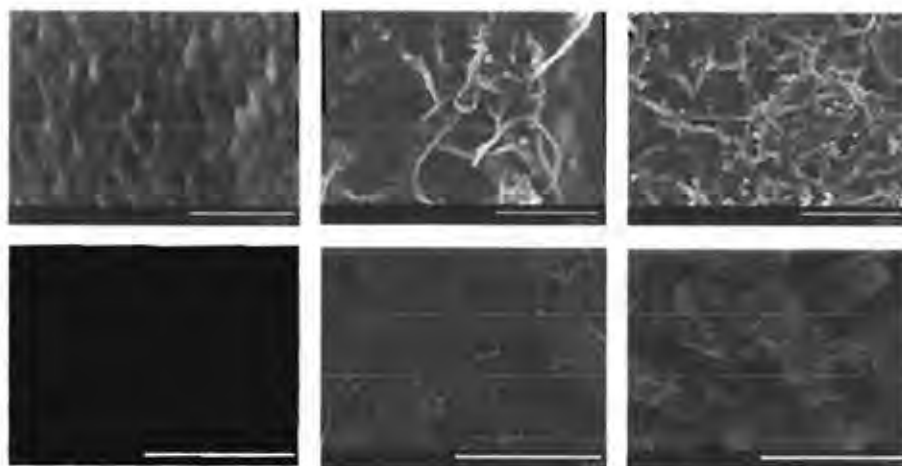


Fig. 2. SEM micrograph of cross-sections for pure gelatin and MWNT/gelatin hydrogels (magnification of 100 K and 10 K): (a) cross-sections of the pure gelatin hydrogel of 10 K; (b) cross-sections of the pure gelatin hydrogel of 30 K; (c) cross-sections of the pure gelatin hydrogel of 60 K; (d) cross-sections of the 1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel of 10 K; (e) cross-sections of the 1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel of 30 K; (f) cross-sections of the 1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel of 60 K.

the surface. In the first level, tip scanned the surface to obtain the topography images in the non-contact AFM mode in response to the van der Waals forces. The second scan was carried out by measuring the tip-surface distance as a result of the electrostatic force. The charge distribution and the degree of charge generated were obtained from the EFM technique.

A melt rheometer (Rheometric Scientific, ARS) was used to study the electromechanical properties of the MWNT/gelatin hydrogel composites. They were fitted with a custom-built copper parallel plate fixture of 30-mm diameter. A DC voltage was applied at the electric field strength of 800 V/mm using a DC power supply (Instek, GPG8216A). First, a strain sweep test was operated to determine the suitable strain for measuring storage modulus ( $G'$ ) in the linear viscoelastic regime. The appropriate strain was determined to be 0.10% for both pure gelatin hydrogel and the MWNT/gelatin hydrogel composites. Prior to the temporal sweep and the frequency sweep test, samples were preheated at a low frequency (0.039811 rad/s) and a low strain (0.10%) with the application of electric field (800 V/mm) for 15 min to ensure the formation of equilibrium polarization. In both experiments, the specimens were measured as functions of electric field strength (0–800 V/mm) and temperature (30–80 °C). The bending behavior and the dielectrophoretic force were investigated under applied electric field strengths between 0 and 600 V/mm. Samples were gripped between copper plates and immersed in a transparent chamber containing polydimethylsiloxane (PDMS, viscosity 100 cSt) (as shown in Fig. 1). The input electric field strength was provided by a DC power supply (Gold Sun 3000, GPS 3003D) connected to a high voltage power supply (Gamma High Voltage, UCS-30P), which can deliver various electric field strengths from 25 to 600 V/mm. The amount of deflection of the pure gelatin and MWNT/gelatin hydrogel composites at the specific electric field strength is described by the parameters ( $d$ ,  $l$ , and  $\theta$ ). A video recorder (Sony, Handicam HRT) was used to record the displacement of the pure gelatin and MWNT/gelatin hydrogel composites. The bending distances of the composites were measured from a Scion Image (Beta 4.0.3) program.

The dielectrophoretic force ( $F_D$ ) on the samples was calculated through the static horizontal force balance consisting of the elastic force ( $F_e$ ), the gravity force, and the buoyancy force as shown in Eq. (2)

$$F_D - F_e = mg(1 - \sin\theta) - \rho Vg(1 - \sin\theta) \quad (2)$$

where  $m$  is the mass of sample (kg),  $g$  is the gravity constant (9.8 m/s<sup>2</sup>),  $\theta$  is the deflection angle,  $\rho$  is the density of fluid,  $V$  is the volume of the displaced fluid, and  $F_D$  is the resisting elastic force (N). In our experiment, the elastic force can be calculated by the following Eq. (3) [21,22]:

$$F_e = \frac{dE}{l} \quad (3)$$

where  $E$  is the Young's modulus which is equal to  $2G/(1 + \nu)$  in which  $G$  is the shear modulus (taken to be  $G(\omega = 1 \text{ rad/s})$ ) and  $\nu$  is the Poisson's ratio, which is equal to 1/2 for an incompressible sample,  $I$  is the moment of inertia ( $\pi w^3/12$ ),  $t$  is the thickness of specimen,  $w$  is the width of specimen,  $d$  is the deflection distance, and  $l$  is the length of specimen.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)

Characteristics of MWNTs are summarized in Table 1. True densities of four MWNTs are  $2.143 \pm 0.15$ ,  $2.140 \pm 0.10$ ,  $2.170 \pm 0.13$ , and  $2.105 \pm 0.10 \text{ g/cm}^3$ , independent of different aspect ratio values. Our measured true density values are similar to the value ( $\sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ ) as reported by Lehman et al. [23].

The average diameters of the tubes at various aspect ratios as measured by SEM are  $9.47 \pm 1.59$ ,  $18.38 \pm 0.43$ ,  $27.09 \pm 0.10$ , and  $42.63 \pm 3.85 \text{ nm}$ , which are consistent with the supplier material specification.

The specific conductivity values of MWNTs are approximately 3237, 2161, 1977, and 1693 S/cm (with standard deviations of 240, 328, 195, and 142 S/cm), respectively as shown in Table 1. Thus, the electrical conductivity of the lowest aspect ratio possesses the smallest value because electrons cannot transfer well in the spacing between MWNTs [24,25]. The smaller diameter nanotube promotes better packing and enhances the electrical conductivity [26]. For typical single-walled carbon nanotubes, the specific electrical conductivity is of the order of  $10^3$ – $10^5 \text{ S/cm}$  [27]. Dai et al. [28] reported that the electrical conductivity of MWNTs at ambient temperature is between 1250 and 8333 S/cm.

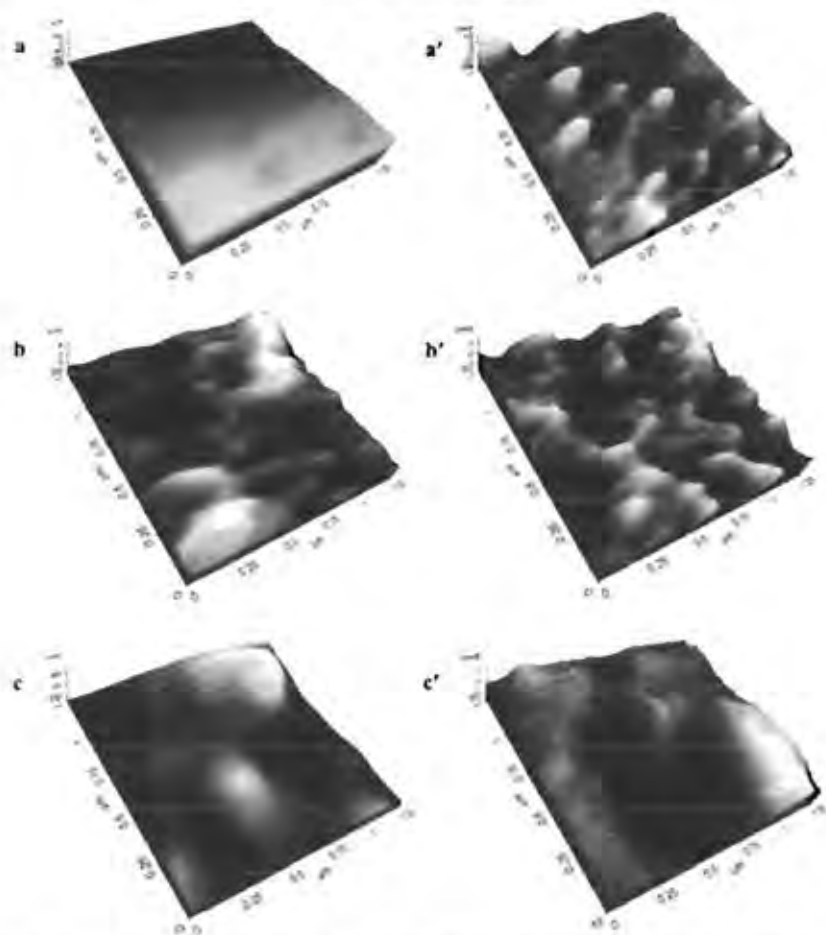


Fig. 1. (a) Topography image of pure gelatin hydrogel; (a') DM image under 5 V of sample voltage bias of pure gelatin hydrogel; (b) topography image of 0.1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel; (b') DM image under 5 V of sample voltage bias of 0.1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel; (c) topography image of 1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel; (c') DM image under 5 V of sample voltage bias of 1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel.

### 3.2. Morphology of gelatin hydrogel and MWNT/gelatin hydrogel composites

The representative MWNT used was MWNT (3–10 nm), providing the aspect ratio of 2100 for observing its dispersion in a gelatin hydrogel. The MWNT has the highest aspect ratio which can induce the highest entanglement and bundling through strong van der Waals [29]. Cross-sectioned scanning electron micrographs of the gelatin hydrogel and composites are shown in Fig. 2 at 0.1 and 1 vol.% MWNT at the magnifications of 60 K and 10 K. It can be seen that the MWNT shows a moderately uniform dispersion in the gelatin hydrogel at low MWNT concentration (0.1 vol.%) with the aid of the surfactant, owing to the attraction of hydrophobic chain of SDS molecule around the surface of MWNTs [30]. In Fig. 3a and c, the dispersion of MWNT at high concentration (1 vol.%) is relatively poor because of the difficulty in obtaining homogeneous dispersion of 1 vol.% MWNT in gelatin solution due to the large van der Waals attraction forces between MWNT molecules.

The topology and the phase charged surface of the MWNT/gelatin hydrogel composites were also investigated by the EFM phase

measurement as shown in Fig. 3. The topology of the pure gelatin hydrogel and the 0.1 and 1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel composites without electrical charge are shown in Fig. 3a–c. Fig. 3a shows the smooth surface of the pure gelatin hydrogel at a nanoscale. A micrograph of the 0.1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel composite shows a well-distributed and randomly-aligned MWNT by the mechanical stirring force as shown in Fig. 3b. On the contrary, Fig. 3c demonstrates the agglomerated topology of 1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel composites. Fig. 3a'–c' shows the phase charged image of the pure gelatin hydrogel and the MWNT/gelatin hydrogel composites. The images exhibit the charge distributions within the materials where the light areas indicate the presence of the attractive charge generated between the probe tip and the materials. The degree of attractive charge generated on the pure gelatin hydrogel and the MWNT/gelatin hydrogel composites is shown in Fig. 4. Both of 0.1 and 1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel composites possess the degrees of attractive charge generated of 101 and 106%, respectively, values which are greater than that of the pure gelatin hydrogel.

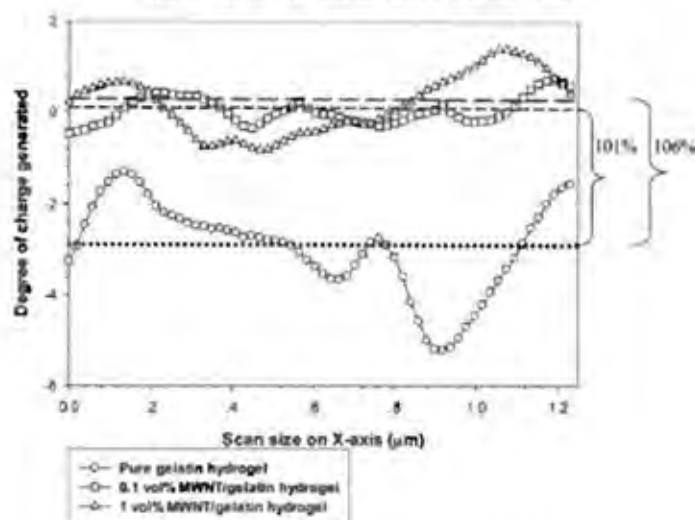


Fig. 4. Degree of charge generated on MWNT/gelatin hydrogel under 1 V of tip size at 10 kHz repeats.

### 3.3. Electrochemical properties

#### 3.3.1. Time dependence of the electrochemical response

The temporal response of the pure gelatin and the MWNT/gelatin hydrogel composites (0.1 vol% and 1 vol% MWNT) was investigated under the applied electric field strength of 800 V/mm as the electric field was switched on and off alternately. The temporal characteristics of materials were measured in the linear viscoelastic regime at a strain of 0.10%, and frequency of 100 rad/s. Fig. 5 shows the storage modulus ( $G'$ ) of the pure gelatin and of the MWNT/gelatin hydrogel composites during the time sweep tests under the electric field. For the pure gelatin hydrogel when the electric field is switched on at 800 V/mm,  $G'$  immediately increases and rapidly reaches a steady-state value as the dipole moments within the materials are induced. As the electric field is switched off,  $G'$  decreases instantaneously close to its original value

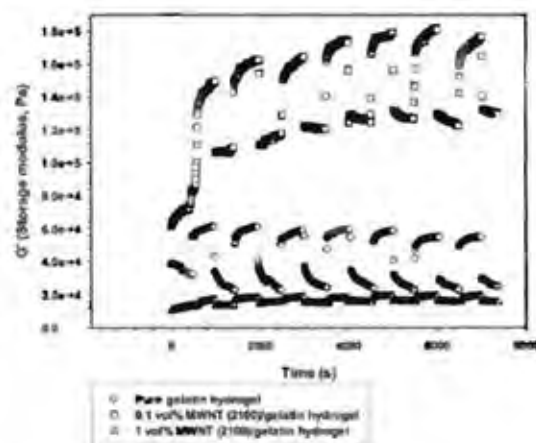


Fig. 5. Temporal responses of the storage modulus ( $G'$ ) of the pure gelatin hydrogel and the MWNT/gelatin hydrogels (sample diameter: 30 mm, gel thickness: 1.543 mm, at 90% strain, frequency of 100 rad/s, 800 V/mm, 30 °C) (pure gelatin hydrogel) (○), 0.1 vol% MWNT/gelatin hydrogel (□), 1 vol% MWNT/gelatin hydrogel (△).

which can be referred to a reversible material. In contrast, for both MWNT/gelatin hydrogel composites (0.1 vol% and 1 vol% MWNT),  $G'$  decreases after switching off the electric field but it does not recover to their original values. These characteristics indicate that there are some residue dipole moments due to the agglomerations of the MWNT.

#### 3.3.2. Effects of electric field strength and aspect ratio on electromechanical properties of MWNT/gelatin hydrogel composites

Effect of MWNT aspect ratios (470, 740, 1200, and 2100) on the electromechanical properties of 0.1 vol% MWNT/gelatin hydrogel composites was first investigated in the range of 0 to 800 V/mm. Fig. 6 shows the storage modulus response ( $\Delta G'$ ) and the storage modulus sensitivity ( $\Delta G'/G'$ ) of the composites vs. electric field strength at a

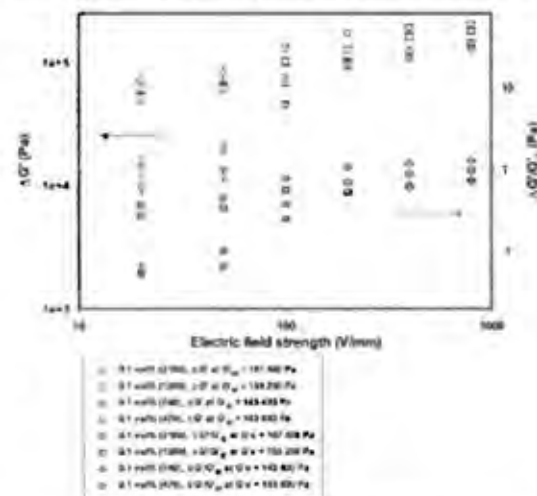


Fig. 6. Effect of aspect ratio of MWNT on the storage modulus response ( $\Delta G'$ ) and storage modulus sensitivity ( $\Delta G'/G'$ ) at various electric field strengths (sample diameter: 30 mm, gel thickness: 1.644 mm, 0.10% strain, frequency of 100 rad/s, 30 °C).

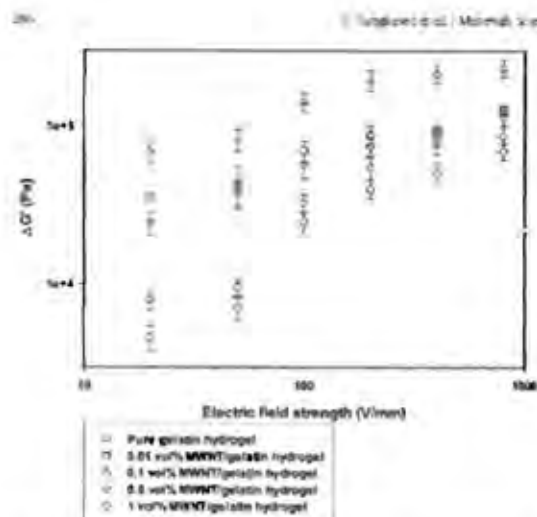


Fig. 7. Effect of concentration of MWNT (2100) on the storage modulus response ( $\Delta G'$ ) at various electric field strength (sample diameter: 30 mm, gel thickness: 1.640 mm,  $\omega = 100$  rad/s, frequency of 100 rad/s, 30 °C).

frequency of 100 rad/s, a strain of 0.03, and at a temperature of 30 °C. It can be seen that  $\Delta G'$  and  $\Delta G'/G_0$  of 0.1 vol% MWNT/gelatin hydrogel composites increase with increasing aspect ratio of MWNT and with increasing of electric field strength as the polarization is generated on carboxyl groups on the gelatin side chain, the dipole moment, leading to intermolecular interactions [12]. The main reason is the higher response with increase of MWNT aspect ratio is due to the stronger interfacial force between the nanotube and the matrix due to a higher surface area [31], or the nanotube-matrix interaction [32].

Ayatollahi et al. [31] reported the mechanical properties of epoxy/0.5 wt% MWNT at various aspect ratios (455, 555, 715, and 1000). Both of the modulus of elasticity and the tensile strength of the samples increased with increasing of aspect ratio. Mantharan et al. [32] reported that MWNT with a smaller diameter enhanced a stronger interface with the polymer matrix due to the higher surface area of the nanotube. Boo et al. [33] studied the effect of nanoplatelet structure on mechanical properties of epoxy nanocomposites. They found that the larger surface area increased the modulus of epoxy/ZrP-1000 relative to than that of epoxy/ZrP-100.

### 3.3.3. Effect of concentration on electromechanical properties of MWNT/gelatin hydrogel composites

The effect of MWNT concentration on the electromechanical properties of MWNT/gelatin hydrogel composites was studied at 30 °C with the electric field strength varying between 0 and 800 V/mm. Fig. 7 shows the storage modulus response ( $\Delta G'$ ,  $\omega = 100$  rad/s) of the gelatins at various MWNT contents of 0, 0.01, 0.1, 0.5 and 1 vol%.  $\Delta G'$  increases nonlinearly with increasing electric field strength. With increasing MWNT concentration from 0 to 0.1 vol%,  $\Delta G'$  increases from 82–507

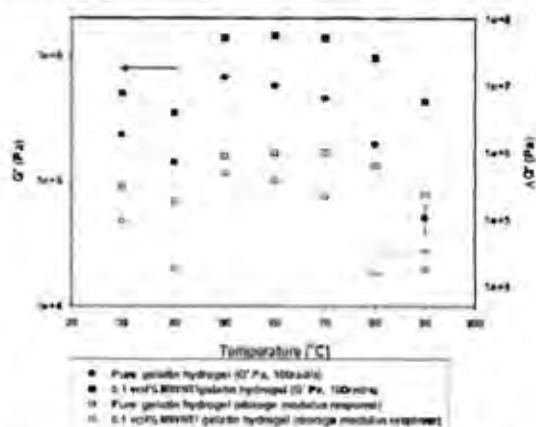


Fig. 8. Effect of concentration of MWNT (2100) on the storage modulus ( $G'$ ) and storage modulus response ( $\Delta G'$ ) at various temperature (sample diameter: 30 mm, gel thickness: 1.640 mm, 0.103 strain, frequency of 100 rad/s, 800 V/mm).

to 223,600 Pa at an applied electric field strength of 800 V/mm. Further increase in the MWNT concentration (at 0.5 and 1 vol%) leads to a reduction of  $\Delta G'$ . Interestingly,  $\Delta G'$  of the 1 vol% MWNT/gelatin hydrogel composite is inferior when compared to the pure gelatin hydrogel. Table 2 lists the storage modulus sensitivity ( $\Delta G'/G_0$ ) values of these materials at various MWNT contents. As MWNT concentration increases, the induced dipole moment increases under the applied electric field strength [34] due to the enhanced polarizability of the carboxyl groups of gelatin chains under the presence of MWNT. The maximum  $\Delta G'$  and  $\Delta G'/G_0$  are found in the 0.1 vol% MWNT/gelatin hydrogel composite. However, as the MWNT content is higher than 0.1 vol%,  $\Delta G'$  decreases. As the highest MWNT concentration of 1 vol%,  $\Delta G'$  under the applied electric field diminishes since the material presumably consists of the phase separation between the hydrogel and the MWNT agglomeration as previously observed in the SEM image and topology surface (see Figs. 3c and 3d).

Ayatollahi et al. [31] found the similar behavior in that the Young's modulus and the tensile strength of epoxy/MWNT composites increased with increasing of MWNT. However at the higher MWNT concentration of 0.5 wt%, the mechanical properties decreased due to the effect of agglomeration. Prashantha et al. [35] reported the optimum mechanical properties of multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposite, 2 wt% MWNT was the optimum concentration to enhance the modulus of the composite due to the dispersion and the distribution of individual nanotubes in the matrix. Evinger and Polcan [36] studied the elasticity modulus of polyacrylamide (PAAm)/multi-walled carbon nanotube (MWNT). The elastic modulus of PAAm/MWNT increased with increasing of MWNT concentration. Kunararakapong and Sirivat [37] reported a similar effect for poly(*p*-phenylene)/acrylic elastomer blended. The storage modulus response ( $\Delta G'$ ) of poly(*p*-phenylene)/acrylic elastomer blended increased with increasing poly(*p*-phenylene) concentration.

Table 2  
Sensitivity of storage modulus of the pure gelatin hydrogel and the MWNT (2100)/gelatin hydrogels (0.103 strain, electric field strength 800 V/mm, frequency 100 rad/s, 30 °C).

Materials (MWNT diameter: 2100 nm)	Storage modulus ( $G'$ ) (Pa)	Original storage modulus ( $G_0$ ) (Pa)	Sensitivity of storage modulus ( $\Delta G'/G_0$ )
Pure gelatin hydrogel	$4.00 \times 10^4$	$1.76 \times 10^4$	0.42
0.01 vol% MWNT (2100)/gelatin hydrogel	$1.08 \times 10^5$	$1.81 \times 10^4$	0.70
0.1 vol% MWNT (2100)/gelatin hydrogel	$4.21 \times 10^5$	$1.87 \times 10^4$	1.25
0.5 vol% MWNT (2100)/gelatin hydrogel	$2.32 \times 10^5$	$1.20 \times 10^4$	0.84
1 vol% MWNT (2100)/gelatin hydrogel	$1.01 \times 10^5$	$8.70 \times 10^3$	0.81

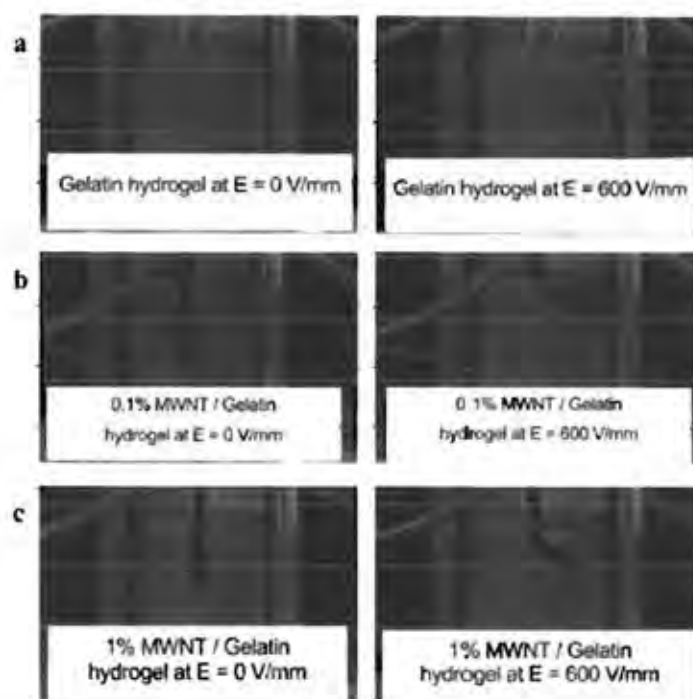


Fig. 9. Deflection of the gelatin hydrogels at  $E = 0$  and 600 V/mm: (a) pure gelatin hydrogel; (b) 0.1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel; (c) 1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel. (Note that the polarity of the electrode on the right-hand side is positive.)

### 3.3.4. Effect of the operating temperature

The electromechanical properties of the pure gelatin and the MWNT/gelatin hydrogel composites were investigated at the temperature range between 30 and 90 °C. The result shows that storage modulus at 800 V/mm ( $G'$ ) and storage modulus response ( $\Delta G'$ ) of the composites exhibit three response regimes as shown in Fig. 8. With increasing temperature from 30 to 40 °C,  $G'$  of the pure gelatin hydrogel decreases because the triple-helix structure is split to the random coil structure [38]. At the temperature range of 40–50 °C,  $G'$  increases again with temperature. According to the classical network theory [22], as temperature increases, the entropy of gel increases that leading to more retractive force. However, further increase in temperature (from 60 to 90 °C) leads to a decrease in  $G'$  since  $\alpha$ -amino acid block of the gelatin chain is isolated as a temperature close to the low-temperature glass transition of 120 °C [39]. Similar electromechanical properties are observed during the same temperature range for the

0.1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel composite, the level of triple-helix structure denaturation (30–40 °C) and the lower temperature glass transition temperature (-60–80 °C) of the composite could be retarded due to the enhanced polarizability of the carbonyl groups in the gelatin chains. The obtained result indicates that the electromechanical responses of the MWNT/gelatin hydrogel composites are largely improved in term of  $\Delta G'$  due to the presence of MWNT. At any temperatures studied,  $G'_{800\text{V/mm}}$  and  $\Delta G'$  are higher than those of the pure gelatin hydrogel because MWNT acts as reinforced particles and enhances the polarizability in the gelatin chains under the electric field.

### 3.4. Deflection of MWNT/gelatin hydrogel composites

The bending behavior of the pure gelatin and all MWNT/gelatin hydrogel composites is shown in Fig. 9a–c. Results show that all of the samples bend toward the anode side (positive charge) under the influence of the electric field strength of 600 V/mm due to the attractive force between the polarized carbonyl group of hydrogel and the anode side. The polarization of the carbonyl groups can be referred to as the electrophilic behavior which generates the negative charges on their groups. As higher electric field strength is applied, stronger dipole moments are generated leading to a higher degree of deflection. The pure gelatin, 0.1 vol.% MWNT/gelatin, and 1 vol.% MWNT/gelatin hydrogels start to deflect at lower critical electric field strengths of 100 V/mm, 100 V/mm, and 250 V/mm, respectively. The 0.1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel composite exhibits the greatest deflection values relative to other samples. The degree of deflection ( $\theta$ ) of 0.1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel composite is higher than the pure gelatin hydrogel due to the higher amount of polarizability from MWNT. In contrast, the 1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel composite shows a lesser deflection

Table 3  
Deflection angle of MWNT/gelatin hydrogel at various electric field strengths from deflection measurement: (a) pure gelatin hydrogel; (b) 0.1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel; (c) 1 vol.% MWNT/gelatin hydrogel.

Material	Deflection angle ( $\theta$ ) at various electric field strengths (V/mm)							
	25	50	100	200	400	500	600	
Pure gelatin hydrogel			10	8	7	7	6	6
0.1 vol.% MWNT (3–10 sec)/gelatin hydrogel			4	5	4	3	2	1
1 vol.% MWNT (2–10 sec)/gelatin hydrogel			7	6	6	4	3	2

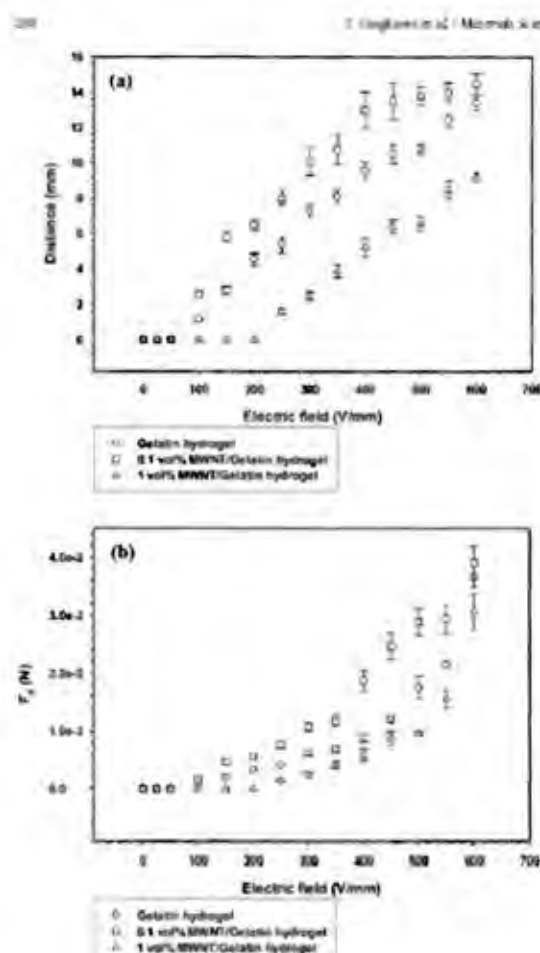


Fig. 10. Deflection distance of the pure gelatin hydrogel, the 0.1 vol% MWNT/gelatin hydrogel, and the 1 vol% MWNT/gelatin hydrogel at various electric field strengths (a) Dielectrophoresis force calculated through the Water Deflection Theory.

response than the other two samples due to too high particle contents [40]. The induction times of these samples of deflection response are tabulated in Table 3. The induction time is the time which is required for the sample to deflect toward the maximum distance in the influence of applied electric field strength. All of the samples studied exhibit fast deflection response which is one of the important factors for actuator application. Fig. 10(a–b) shows the deflection distance and the dielectrophoresis forces ( $F_d$ ) of the pure gelatin and the MWNT/gelatin hydrogel composites under electric field strength. The deflection distances and the dielectrophoresis forces of these materials become larger with increasing electric field strength. At electric field strength of 600 V/mm,  $F_d$  of the pure gelatin hydrogel, 0.1 vol% MWNT/gelatin, and 1.0 vol% MWNT/gelatin hydrogel composites are 0.036, 0.039, and 0.031 N, respectively. The  $F_d$  of 0.1 vol% MWNT/gelatin hydrogel composites is the highest since such a composite has a higher amount of polarized nanotube content that creates a stronger attractive with the anode side. However, the 1 vol% MWNT/gelatin hydrogel composite shows a lower  $F_d$  than the pure gelatin and 0.1 vol% MWNT/gelatin hydrogel composite due to the particle steric hindrance [41].

In the previous works, Namdang and Sirivat [42] investigated dielectrophoresis force and deflection of poly(*p*-phenylenevinylene)/polydimethylsiloxane blends (PPV/PDMS). The dielectrophoresis force and the degree of deflection of the PPV/PDMS films increased with increasing electric field strength. Kunchornsup and Sirivat [43] reported the dielectrophoresis force of cellulose gel under the electric field strength between 0 and 500 V/mm. At 500 V/mm, the cellulose gel showed the dielectrophoresis force of 4.6 N and deflection angle at  $44^\circ$ , respectively. Tungkavert et al. [8] reported the dielectrophoresis forces at  $E = 500$  V/mm of 0.1 vol% and 1 vol% nanowire-Ppy gelatin hydrogels to be 6.60 and 1.60 mN, respectively since the 1 vol% nanowire-Ppy has strong positive charges that counteract those of negative charges in gelatin structure and the effect of steric hindrance. Prittharoen and Sirivat [44] studied the dielectrophoresis force of thermoplastic polyurethane elastomer (TPE-PU). TPE-PU generated the highest dielectrophoresis force (43  $\mu$ N) and deflection distance (10 mm) at electric field strength of 500 V/mm. In this work, 0.1 vol% MWNT/gelatin hydrogel composite provide the greatest deflection distance at 14.50 mm and the maximum dielectrophoresis force of 0.039 N.

#### 4. Conclusions

This work presents the electromechanical properties, the dynamic storage modulus ( $G'$ ) and the bending measurement of pure gelatin and MWNT/gelatin hydrogel composites as functions of electric field strength and temperature. When the electric field was applied, the polarization generated in gelatin chain was further enhanced by the presence of MWNT and induced greater electrostatic interaction. Both of the storage modulus response ( $\Delta G'$ ) and the storage modulus sensitivity ( $\Delta G'/G_0$ ) increased with increasing electric field strength up to 800 V/mm. The maximum  $\Delta G'$  and  $\Delta G'/G_0$  were  $2.34 \times 10^6$  Pa and 1.25, respectively, for the 0.1 vol% MWNT/gelatin hydrogel composite. For the effect of temperature, both  $G'$  and  $\Delta G'$  exhibited three behavior between 30 and 90  $^\circ$ C. From the deflection measurement, the deflection distance and the dielectrophoresis force ( $F_d$ ) of the pure gelatin and 0.1 vol% and 1 vol% MWNT/gelatin hydrogel composites increased with increasing electric field strength. The 0.1 vol% MWNT/gelatin hydrogel composite exhibited the greatest deflection response, whereas the 1 vol% MWNT/gelatin hydrogel composite showed the lowest deflection distance and  $F_d$  due to the particle steric hindrance.

#### Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial supports from the Conductive and Electroactive Polymers Research Unit of Chulalongkorn University; the Thailand Research Fund (TRF); the Royal Thai Government; the 50th Anniversary of Chulalongkorn University Fund (Ratchadaphiseksomphorn Endowment Fund); The Petroleum and Petrochemical College (PPC); Chulalongkorn University; and the Doctoral Scholarship from the Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) (TG-33-09-33-003D).

#### References

- [1] Y. Okuno, Y. Li, M. S. Gillis, S. W. Kim, Chemically modified swelling polymer for drug delivery and release, *J. Control. Release* 11 (1990) 233–240.
- [2] R.M. Carter, E.V. Rulman, A.J. Gohring, A.S. Hoffman, I. Prins, V.J. Morris, Nanoposition of stimuli-responsive copolymer by atomic force microscopy, *Protoplast* 40 (2000) 6722–6727.
- [3] T.C. Park, A.S. Hoffman, synthesis and characterization of pH- and/or temperature-sensitive hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.* 46 (1992) 1079–1111.
- [4] S.Y. Kim, H.S. Shin, J.M. Lee, C.H. Jeong, Properties of electroresponsive poly(vinyl alcohol)-poly(acrylic acid) (PVAA) hydrogels under an electric stimulus, *J. Appl. Polym. Sci.* 71 (1999) 1671–1680.
- [5] S.J. Kim, K.J. Kim, S.J. Kim, Y.M. Ahn, J.D. Chung, S.H. Lee, Electrochemical behavior of an interpenetrating polymer network hydrogel composed of poly(vinylalcohol) and poly(acrylic acid), *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003) 2301–2305.

- [6] A. Karimzadeh, G. Bousmina, Electrical response characterization of poly(ethylene glycol) macromer (PEGM) (chlorous hydrogen in NaCl solution), *Int. Polym. J.* 42 (2006) 3009–3016.
- [7] S.J. Kim, S.J. Park, J.Y. Kim, M.S. Choi, S.J. Kim, Electric thermal response to poly(vinyl alcohol)/chlorous interpenetrating polymer network hydrogels (NaCl solution), *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (2007) 2205–2209.
- [8] T. Toghiani, N. Serajzadeh, D. Patakarzadeh, A. Sirvat, Interpenetration of electrochromic dyes and properties of gelatin hydrogels by blending with nanoscale poly(vinyl alcohol) of electric field and temperature, *Polym. Int.* 91 (2012) 925–933.
- [9] X.J. Yang, P.J. Cheng, Z.D. Gu, N.Q. Zhao, Y.Z. Wang, K.D. Yao, Swelling behavior of epoxy prepolymer of gelatin gels, *Polym. Int.* 44 (1997) 449–452.
- [10] T.H. Nguyen, B.C. Lee, Fabrication and characterization of epoxy-inked gelatin electro-optic assemblies, *J. Biomed. Sci. Eng.* 7 (2010) 1117–1124.
- [11] S.R. Bhow, Morphology, Structure and Rheology of gelatin gels: recent progress, *Polymer* 33 (1992) 2623–2627.
- [12] T. Toghiani, D. Patakarzadeh, A. Sirvat, In situ compatible gelatin (Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-L-Hydroxy-Pro- $\beta$ ), *J. Polym. Res.* 19 (2012) 1979–1.
- [13] A. Traczek, E. Matuszek, C. Paluszynski, M. Blaszczak, Comparative in vitro biocompatibility study of single and multi-wall carbon nanotubes, *Acta Biomater.* 4 (2008) 1000–1002.
- [14] J. Cholewiak, B. Czaplewicz, G. Staszczak, C. Wadzinski, K. Jurek, J. Begun, In vitro studies of carbon nanotubes biocompatibility, *Carbon* 44 (2006) 1999–1913.
- [15] H. Li, D.Q. Wang, H.L. Chen, B.L. Gu, L.Z. Guo, A novel gelatin-carbon nanotubes hybrid hydrogel, *Macromol. Biosci.* 3 (2003) 720–724.
- [16] S. Hinder, S.T. Park, K. Suresh, B.L. Farmer, Swelling and electroresponsive characterization of gelatin crosslinked with multi-walled carbon nanotubes, *Sensory Actuators B Chem.* 124 (2007) 513–520.
- [17] J. Chatterjee, M.W. Tan, S.H. Woo, Behavioral/mechanical strength of collagen hydrogel based by impregnation with carbon nanotubes, *Carbon* 47 (2009) 2933–2938.
- [18] X. Tang, J. Zheng, Y. Lu, Z. Zhang, H. Cheng, Swelling and mechanical behaviors of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) hybrid hydrogels, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1958–1960.
- [19] Z. Guo, P.J. Saller, S.L. Tang, Immobilization and visualization of DNA and protein on carbon nanotubes, *Adv. Mater.* 10 (1998) 701–703.
- [20] R.A. Mastromarino, E.J. Lawrence, L. Viswanathan, P.M. Ajayan, J.P. Meyers, Collagen-carbon nanotube composite materials as scaffolds in tissue engineering, *J. Biomed. Mater. Res. A* 74 (2005) 489–496.
- [21] J. Sato, H. Watanabe, K. Oishi, Rheological and dielectric behavior of a glycerol-co-poly(vinyl alcohol) copolymer in a tetrahydrofuran, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 36 (1998) 6211–6219.
- [22] S.P. Timoshenko, J.N. Goodier, *Theory of Elasticity*, McGraw-Hill, Auckland, 1970.
- [23] J.R. Lintner, M. Termonia, C. Mandel, K.E. Hunt, V. Meunier, Evaluating the characteristics of multi-walled carbon nanotubes, *Carbon* 49 (2011) 2381–2402.
- [24] Q. Li, Y. Li, X. Zhang, S.R. Datta, S. Suresh, Y. Zhang, A.M. Gajjar, L. Cheng, S.R. Datta, Q. Li, D.E. Peterson, P.N. Annam, Y. Zhou, Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube films, *Adv. Mater.* 18 (2007) 3306–3309.
- [25] C. Dai, N. Fan, Carbon nanotube based supercapacitors, *NR* 4 (2007) 569–576.
- [26] D.C. Subramanian, J. Galinco, T. Papatizopoulos, A route for bulk separation of semiconducting from metallic single-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1179–1175.
- [27] P.K. Bhowmik, Electrical properties and applications of carbon nanotube structures, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 1–29.
- [28] H. Dai, W. Wang, C.M. Gates, Probing electrical transport in nanoscale carbon nanotubes, *Science* 272 (1996) 523–526.
- [29] K. Nakagaki, R. Kawakami, S.K. Tripathi, A.L. Shalunov, I. Klotz, L.M. Whymber, Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 328 (2008) 421–426.
- [30] E. Richard, F. Barriere, P. Schmitt, T.W. Hübner, C. Monnerat, Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes, *Chem. Commun.* 300 (2002) 775–776.
- [31] M.R. Ayoubi, S. Ghadiri, M.M. Bostani, M. Chaharabadi, Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites, *Polym. Test.* 30 (2011) 546–556.
- [32] M.P. Manoharan, A. Sharma, A.V. Desai, M.K. Haque, C.L. Baker, K.W. Wang, The interfacial strength of carbon nanotube epoxy composite using single fiber pull-out experiments, *Nanotechnology* 20 (2009) 1–5.
- [33] W.J. Bao, L. Liu, G.L. Warren, C. Migheli, H. Pham, A. Clearfield, H.J. Lee, Effect of nanotube aspect ratio on mechanical properties of epoxy nanocomposites, *Polymer* 48 (2007) 3075–3082.
- [34] J. Singh, Deformation and viscoelastic behavior of polymer gels in electric field, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1397–1404.
- [35] K. Prabhakar, J. Kowalik, M.J. Saccoccio, P. Krawczak, G. Digirolamo, M. Ciani, Mechanical behavior of multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: assessment of rheological and mechanical properties, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1766–1768.
- [36] G.A. Evringir, O. Pelican, Temperature effect on elasticity of flexible composite formed from polyacrylamide (PAAm) multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), *Eng. Science* 4 (2012) 619–624.
- [37] E. Kutaniraprasong, A. Sirvat, Poly(p-phenylene) and acrylic elastomer blend via electroactive application, *Mater. Sci. Eng. A* 454–455 (2007) 493–497.
- [38] A. Rigi, C. Ruzsaszka, S. Böhm, Rheological behavior of hydrogels: viscoelastic and mechanical properties of gelatin films, *Biomaterials* 25 (2004) 5675–5680.
- [39] A.N. Fraji, K.H. Williams, Thermal properties of gelatin films, *Polymer* 26 (1985) 113–116.
- [40] S. Khatibi, S. Böhm, Electroviscoelastic response of electrothermally fluid and poly(diallylamine) networks, *Macromolecules* 34 (2001) 7179–7186.
- [41] B. Liu, J.M. Shaw, Electro-rheology of filled silicone elastomers, *J. Rheol.* 41 (1997) 643–657.
- [42] S. Maniung, A. Sirvat, Electroviscoelastic flow and deflection of electroactive poly(p-phenylene vinylene) poly(methylsiloxane) blends, *Smart Mater. Struct.* 17 (2008) 1–8.
- [43] W. Rindfleisch, A. Sirvat, Physically cross-linked (cellulose gel via 1-(2-hydroxyethyl)-3-(3-dimethylammonium chloride)ethyl) and to electroviscoelastic responses, *Sensory Actuators A* 175 (2012) 125–134.
- [44] E. Pechauer, A. Sirvat, Electroviscoelastic properties of thermoplastic polyurethane elastomer: effect of urethane type and soft-hard segment composition, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 1119–1127.

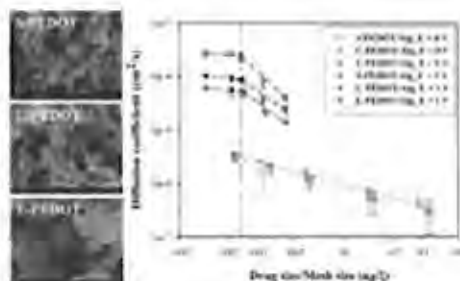


## Electrically Controlled Release of Benzoic Acid from Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Alginate Matrix: Effect of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Morphology

Nophawan Paradee and Aruvat Sirivat\*

Conductivity and Electroactive Polymer Research Unit, The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

**ABSTRACT:** A drug-loaded conductive polymer/hydrogel blend, benzoic acid-loaded poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/alginate (BA-loaded PEDOT/Alg) hydrogel, was used as a carrier/matrix for an electrical stimuli transdermal drug delivery system (TDDS). The effects of cross-linking ratio, PEDOT particle size, and electric field strength on the release mechanism and the diffusion coefficient ( $D$ ) of BA were examined by using a modified Franz-diffusion cell. The diffusion scaling exponent value of BA is close to 0.5 which refers to the diffusion controlled mechanism, or the Fickian diffusion as the BA release mechanism. The  $D$  increased when there was a decrease in the cross-linking ratio due to the mesh size-hindering effect. When increasing electric field strength, the  $D$  of BA-loaded PEDOT/Alg hydrogel increased because the cathode-BA<sup>-</sup> electro-repulsion, electroinduced alginate expansion, and PEDOT electroneutralization simultaneously occurred. The highest  $D$  belonged to a blend with the smallest PEDOT particle and highest electrical conductivity. The  $D$  of BA was a function of the matrix mesh size except when drug size/mesh size was lower than  $2.38 \times 10^{-3}$ , where  $D$  of BA became mesh size independent as the matrix mesh size was extremely large. Thus, the fabricated conductive polymer hydrogel blends have a great potential to be used in TDDS under electrical stimulation.



### INTRODUCTION

Transdermal drug delivery system (TDDS) is a route for transporting drugs through the skin and into the circulatory system. There are many advantages for using TDDS such as by passing the first pass metabolism, decreasing in concentrations of drug in blood, decreasing side effects, as well as reducing fluctuations of drug in blood. However, the delivery of drugs via the skin is restricted due to lipophilic nature of skin and molecular drug size.<sup>1–3</sup> Iontophoresis is one of the methods used to enhance drug penetration across the skin by applying an electrical potential. This is especially true for both ionized and unionized drugs, including high molecular weight such as peptides, proteins, and oligonucleotides.<sup>4–6</sup>

Hydrogel is one class of polymer-based controlled drug release matrices. The physical and chemical crosslinking process can produce a hydrophilic polymer as hydrogel by converting the soluble polymer chains into an insoluble polymer networks.<sup>7,8</sup> Besides exhibiting swelling behavior in water, other environmental conditions may still affect hydrogel volume changes: temperature, pH, ionic concentration, solvent composition, and external electrical stimuli.<sup>9,10</sup> However, hydrogel is not an excellent material for response under electrical stimuli due to the relatively low electrical conductivity of the polymer matrix.<sup>11</sup>

Stimulus-responsive hydrogels or smart hydrogels can potentially be used for the development of controlled drug

release under applied electric field because the change in the structure of the polymer can change the drug release ability in response to the electrical potential. Electrochemically controlled drug release, using a conductive polymer, has been used in drug release systems.<sup>12</sup> A conducting polymer is composed of a conjugated polymer chain, which can promote  $\pi$ -electron delocalizing along the polymer backbone and contributes to electrical conductivity. Conductive polymers combined with drugs are prepared with ease on conductive substrates to form various patterns and shapes, and drug release is precisely controlled under applied electrical current or potential stimuli.<sup>13</sup> Ge et al.<sup>14</sup> prepared a stimuli-responsive material for electrical drug delivery. Poly((D,L-lactic acid)-co-(glycolic acid))-b-poly(ethylene oxide)-b-poly(D,L-lactic acid)-co-(glycolic acid) was used as the hydrogel matrix combined with polypyrrole (PPy) nanoparticles loaded with fluorescein or dexamethasone as the model drugs. The chemical synthesis produced negatively charged fluorescein or positively charged dexamethasone incorporated into the PPy nanoparticles. The drugs in PPy nanoparticles were able to prevent the unwanted release from the hydrogel without an applied electric field. Under applied electric field, the fluorescein was released upon

Received: December 24, 2013

Revised: June 19, 2014

Published: July 16, 2014

reduction, while the oxidation reaction could promote the release of doxorubicin. The amount of drug released increased with increasing electrical potential.<sup>13</sup>

In this work, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) was selected as the conductive polymer for a drug substrate and blended with a hydrogel because of high conductivity in the doped state.<sup>14</sup> Alginate (Alg), which has biocompatibility, conductivity, and transparency, was used as the hydrogel matrix.<sup>15</sup> The objective of this work was to study the release mechanism of a combined conductive polymer/hydrogel system as PEDOT/alginate (PEDOT/Alg) hydrogel for controlled release of benzoic acid under applied electric field. The release profile and release kinetics of benzoic acid from blend films were investigated based on the effects of the matrix mesh size, PEDOT particle size, and electric field strength.

### EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** Alginate acid sodium salt (Na-Alg) from brown algae, 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT), benzoic acid (BA), and 2-(*N*-morpholino) ethanesulfonic acid (MES) monohydrate were purchased from Sigma-Aldrich to act as a matrix, monomer, model drug, and buffer solution, respectively. Calcium chloride dihydrate (CaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) was used as a cross-linking agent and purchased from Ajax Finechem. Ammonium persulfate (APS) was purchased from Qrec and used as an oxidizing initiator. Acetone, methanol, and dimethyl sulfoxide (DMSO) were purchased from Labscan.

**Synthesis of Benzoic Acid-Loaded Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (BA-Loaded PEDOT).** BA-loaded PEDOT was prepared by dropping EDOT monomers into a solution that consisted of APS and BA dissolved in distilled water, then it was stirred for 72 h. The preparation of PEDOT particles without BA was similar to the preparation of BA-loaded PEDOT except that the solution before doping EDOT monomer only consisted of APS. The color of solution transformed from yellow to green, then blue to dark blue during that time. The product was separated from the solution by using centrifugal separation and washed with methanol and acetone solution (methanol:acetone = 20:3). Lastly, the product was dried in a vacuum oven at 60 °C for 24 h. The BA-loaded PEDOT particles, at various doping levels (molar of EDOT/molar of APS), were synthesized by various amounts of APS as noted in Table 1.

**Table 1.** Condition of Synthesis BA-Loaded PEDOT at 0.15 M of EDOT and 0.45 M of BA

Doping level (molar of EDOT/molar of APS)	APS (M)
1.1	0.35
1.2	0.50
1.3	0.65

**Preparation of Benzoic Acid-Loaded Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Alginate Hydrogel (BA-Loaded PEDOT/Alg).** Na-Alg solution with 0.4% w/v was prepared by dissolving Na-Alg powder in distilled water. Then BA-loaded PEDOT powder (25 mg) was added to the Na-Alg solution under constant stirring. In order to cross-link, CaCl<sub>2</sub> was added to the solution under constant stirring at various cross-linking ratios (molar of cross-linking agent/molar of anionic acid monomer unit): 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, and 1.3. Each solution was cast into a mold and dried at 40 °C for 72 h to obtain the

homogeneous BA-loaded PEDOT/Alg hydrogel films of various cross-linking ratios with a film thickness of ~0.3 mm.<sup>16</sup>

**BA-Loaded PEDOT Characterization.** The functional groups of the BA-loaded PEDOT particle were identified using a Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR; Thermo Nicolet, Nexus670). The spectrometer was set up in absorption mode using KBr as the background material with 64 scans, a resolution of 24 cm<sup>-1</sup>, and covering the wavenumber range of 400–4000 cm<sup>-1</sup>.

The thermal behavior of BA-loaded PEDOT particles was examined using a thermogravimetric analyzer (TGA; PerkinElmer, TGA7). An aluminum pan was loaded with samples (5–10 mg). The change of mass was investigated under nitrogen atmosphere from 30 to 500 °C at a heating rate of 10 °C/min.

The morphology of BA-loaded PEDOT was studied using a scanning electron microscopy (SEM; Hitachi, S4800) which was operated in an acceleration voltage of 5 kV and a magnification of 100 k.

Electrical conductivity of the BA-loaded PEDOT was measured by using a custom-built two-point probe connected with an electrometer (Keithley, Model 6517A), which supplied the voltage and recorded the current. The Van der Pauw method was used to estimate the current to find the linear Ohmic regime. The linear Ohmic regime, which consisted of applied voltage and resultant current, was transformed to the electrical conductivity of BA-loaded PEDOT using eq 1:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_s \times t} = \frac{I}{K \times V \times t} \quad (1)$$

where  $\sigma$  is the specific conductivity (S/cm),  $\rho$  is the specific resistivity ( $\Omega$  cm),  $R_s$  is the sheet resistivity ( $\Omega$ ),  $I$  is the measured current (A),  $K$  is the geometric correction factor ( $1.55 \times 10^{-3}$ ),  $V$  is the applied voltage (V), and  $t$  is the pellet thickness (cm).

**PEDOT/Alginate Hydrogel (PEDOT/Alg Hydrogel) Characterization.** The molecular weight between cross-links ( $M_c$ ) and the mesh size ( $\xi$ ) correlates to the release behavior of the drug and the physical properties of hydrogel were determined. A hydrogel sample was immersed in MES buffer solution (pH 5.5) after it was weighed in air and heptanes. After the hydrogel sample was swollen to equilibrium for 5 day, it was weighed in air and heptanes again. Lastly, the sample was dried at 40 °C in vacuum oven for 5 days, then weighed in air and heptanes one more time. Various weights were used to determine the polymer volume fraction.<sup>17</sup>

The  $M_c$  was calculated by the Flory–Rehner equation as follows in eq 2:<sup>17,18</sup>

$$\frac{1}{M_c} = \frac{2}{M_n} - \frac{\left(\frac{v_2}{V_1}\right) [\ln(v_2) - v_{2,3}] + v_{2,3} + \chi(v_{2,3})^2]}{v_{2,3} (v_{2,3}/v_{2,2})^{1/3} - 0.5(v_{2,3}/v_{2,2})} \quad (2)$$

where  $M_n$  is the number-averaged molecular weight of the polymer before cross-linking ( $M_n = 450,000$  g/mol),  $v_2$  is the specific volume of Alg ( $v_2 = 0.60$  cm<sup>3</sup>/g of Alg),<sup>19</sup>  $V_1$  is the molar volume of the water ( $V_1 = 18$  mol/cm<sup>3</sup>),<sup>20</sup>  $v_{2,3}$  is the volume fraction of the polymer in a relaxed state, and the Flory polymer–solvent interaction parameter ( $\chi$ ) for Alg is 0.473.<sup>21</sup> The  $\xi$  was determined using eq 3:<sup>19,20</sup>

$$\xi = \alpha_{\text{CL}}^{1/2} \left[ C_2 \left( \frac{2M_c}{M_1} \right) \right]^{1/2} \quad (3)$$

where  $C_2$  is the Flory characteristic ratio ( $C_2 = 27.33$ )<sup>29</sup>  $l$  is the carbon-carbon bond length of the monomer unit ( $l = 5.15 \text{ \AA}$ ),<sup>29</sup>  $M_c$  is monomer molecular weight ( $M_c = 198 \text{ g/mol}$ ),<sup>30</sup> and  $M_1$  is the molecular weight between cross-links.

**Preparation of MES Buffer pH 5.5.** A MES buffer solution was selected to simulate human skin. MES solution 0.1 M (at pH 5.5) was prepared and poured into the receptor chamber of a modified Franz-Diffusion cell.

**Spectrophotometric Analysis of Drug.** The maximum absorption wavelength of BA was investigated using a UV/Visible spectrophotometer (UV-TECAN infinite M200). The absorbance value at the peak wavelength of BA corresponded to the BA concentration, thus BA calibration curves were created.

**Actual Drug Content.** The actual amount of BA in the BA-loaded PEDOT was determined by dissolving the BA-loaded PEDOT (0.6 g) in 4 mL of DMSO. Next, the solution (0.5 mL) of BA-loaded PEDOT in DMSO was added to the MES buffer solution (0.8 mL). The amount of BA in the solution was determined by the UV/Visible spectrum peaks (at the wavelength of 232 nm), which were associated with the calibration curves in order to determine the actual drug content.

**Drug Release Studies.** Modified Franz-diffusion cells were used to study the diffusion of BA from BA-loaded PEDOT/Alg hydrogels as shown in Figure 1. A diffusion cell is composed of

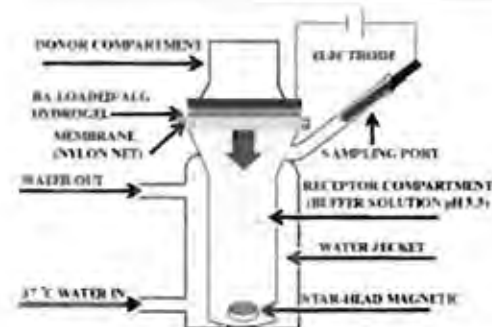


Figure 1. Modified Franz Diffusion cell experiment set-up.

two component chambers as receptor and donor chambers. The receptor chamber was filled with MES buffer solution (pH 5.5) and kept at  $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  via a circulating water bath. The donor component was exposed to ambient conditions. The BA-loaded PEDOT/Alg hydrogel sample was placed over a nylon net (mesh size =  $2.25 \text{ mm}^2$ ), which was on top of the receptor chamber. The area available for BA diffusion was  $2.51 \text{ cm}^2$ . The MES buffer solution was stirred throughout the experiment for 48 h and came into contact in the receptor chamber. An electric field (various electrical voltages of 0, 0.01, 0.05, 0.5, 0.8, and 1.0 V) was applied on the surface of the hydrogel, nylon net, and buffer solution via an aluminum cathode electrode that was connected to a power supply (KEITHLEY 1100 V Source Meter). The diffusion of BA occurred when it passed through the polymer matrix and nylon net into the solution. A sample (0.1 mL) was taken out at specific times and replaced with fresh

buffer solution at an equal volume. The drug amount was determined by a UV/Visible spectrophotometer.<sup>30</sup>

**Release Characteristics of BA from BA-Loaded PEDOT/Alg Hydrogel.** The release mechanism of BA was studied by the Korsmeyer-Peppas model as shown in eq 4,<sup>21,22</sup> which explains the drug release from the polymer system. The amount of drug released was fitted with the Korsmeyer-Peppas model,<sup>21,22</sup> a power law in time:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (4)$$

where  $M_t/M_\infty$  is the fraction of the drug released at time  $t$ ,  $k$  is the kinetic constant (unit of  $\text{T}^{-n}$ ), and  $n$  is the diffusion scaling exponent for drug release, which is used to characterize different release mechanisms. Furthermore, Higuchi's equation as shown in eq 5<sup>23,24</sup> includes the fraction of drug release from the matrix and is proportional to the square root of time:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_H t^{1/2} \quad (5)$$

where  $M_t$  and  $M_\infty$  are the masses of drug released at the times equal to  $t$  and infinite time, respectively, and  $k_H$  is the Higuchi constant (unit of  $\text{T}^{-1/2}$ ). The Higuchi equation corresponds to a particular case of eq 4 when  $n$  is precisely equal to 0.5. If the Higuchi drug release (i.e., Fickian diffusion) is obeyed, then a plot of  $M_t/M_\infty$  versus  $t^{1/2}$  will be a straight line with a slope of  $k_H$ .

The diffusion coefficient of the BA from the PEDOT/Alg hydrogels was calculated from a slope of plot between drug accumulation and the square root of time according to the Higuchi equation as in eq 6:<sup>23,24</sup>

$$M_t = 2CA \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (6)$$

where  $M_t$  is the amount of drug released (g),  $A$  is the diffusion area ( $\text{cm}^2$ ),  $C_0$  is the initial drug concentration in the hydrogel ( $\text{g/cm}^3$ ), and  $D$  is the diffusion coefficient of the drug ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

## RESULTS AND DISCUSSION

**BA-loaded PEDOT Characterization.** Figure 2a shows the FTIR spectra of BA, PEDOT, and BA-loaded PEDOT. The peaks of BA at  $2835$  and  $1700 \text{ cm}^{-1}$  can be referred to as the O-H and C=O bonds. The benzene ring peak appears at  $900$ – $1000 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>25</sup> For the PEDOT particle synthesized without BA, stretching of quinoidal structure in the thiophene ring and stretching of the thiophene ring are presented as peaks at  $1519$  and  $1356 \text{ cm}^{-1}$ , which originated from the C-C or C=C respectively. The peaks at  $1206$  and  $1098 \text{ cm}^{-1}$  refer to the stretching vibration of the C-O-C bond in the EDOT. The peaks at  $980$ ,  $843$ , and  $700 \text{ cm}^{-1}$  can be referred to as the C-S bond in the thiophene ring.<sup>26,27</sup> The absorption peaks of BA-loaded PEDOT are similar to those of PEDOT except a peak at  $1682 \text{ cm}^{-1}$  appears, which indicates benzoate anion loaded PEDOT. This peak is referred to as the carboxylate group (COO<sup>-</sup>) of BA, which interacts with PEDOT. Furthermore, the thermal stability of BA-loaded PEDOT was examined using TGA. The thermogram is shown in Figure 2b. The decomposition temperature of BA showed up at  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ . The PEDOT showed a decomposition temperature of  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  as the dopant degradation of  $\text{SO}_4^{2-}$  from APS, and in the region between  $310$  to  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  the polymer backbone degradation occurred.<sup>28</sup> The decomposition temperature of

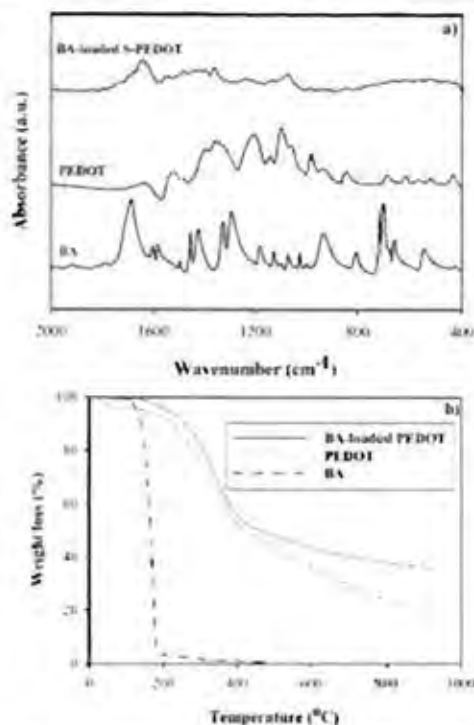


Figure 2. (a) Absorption infrared spectra and (b) thermogravimetric thermograms of BA, PEDOT, and BA-loaded PEDOT.

BA-loaded PEDOT shifted to 215 °C for the dopant and 320–460 for the polymer backbone. Furthermore, the observed changes in thermal stability were accompanied by increasing char residue, showing that existing BA with PEDOT as BA-loaded PEDOT offered higher thermal resistance. This resulted from the electrostatic interaction between the carboxylate group of BA and the positively charged PEDOT sites as shown by FTIR at 1682 cm<sup>-1</sup>.<sup>29,30</sup>

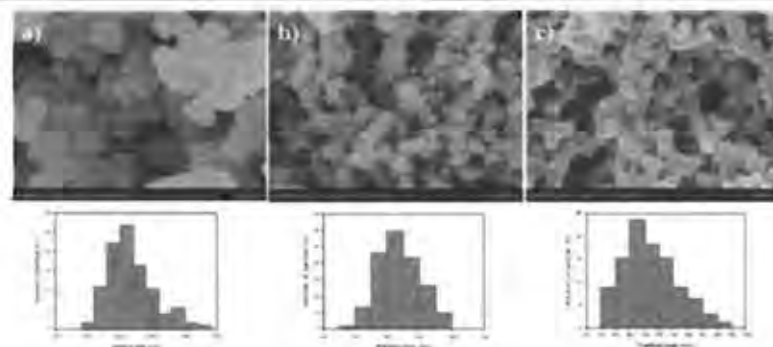


Figure 3. Morphologies and size distributions of BA-loaded PEDOT at various APS concentrations: (a) 0.15 M, (b) 0.30 M, and (c) 0.45 M.

The BA-loaded PEDOT nanoparticles at various APS concentrations show various particle sizes and shapes, as shown in Figure 3. The particle sizes of BA-loaded PEDOT are 220 nm irregular shape (L-PEDOT), 71 nm raspberry agglomerate shape (S-PEDOT), and 108 nm coral-like shape (C-PEDOT). They were synthesized by 0.15, 0.30, and 0.45 M of APS concentrations, respectively. The BA-loaded PEDOT particle sizes and shapes vary a great deal with APS concentration, in which it acted as an oxidizing initiator affecting the rate of polymerization and PEDOT polymerization amount as shown in Figure 4. In the first step, EDOT is

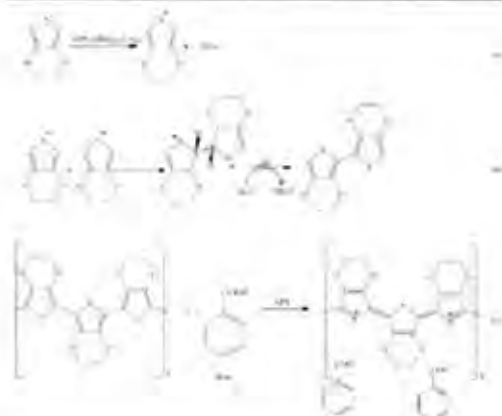


Figure 4. Proposed polymerization mechanism of BA-loaded PEDOT. (a) EDOT as a monomer is oxidized by APS to a cation radical, (b) EDOT cation radicals form dimers that subsequently are deprotonated, and (c) PEDOT polymer is doped by benzenesulfonate ion.

oxidized by APS to become EDOT cation radical, which forms EDOT dimers via protonation and deprotonation, respectively. The process is duplicated to polymerize and to obtain PEDOT. Finally, the polymerized PEDOT is doped by the counterions as the benzenesulfonate ions.<sup>30,31</sup> The structure was confirmed by FTIR and TGA (Figures 2a,b).

A greater amount of PEDOT polymeric cations is due to a higher APS concentration creating a stronger electrostatic

force between PEDOT polymeric cation radicals leading to a smaller particle size. On the other hand, a higher APS concentration ( $>0.3$  M) enhances the sulfate concentrations of APS, which generates the screening effect of the electro-repulsive reaction. This is the cause of the agglomeration of PEDOT particles resulting in a larger particle size as the coraliform shape.<sup>16</sup>

Table 2 shows the relationship between electrical conductivity and BA-loaded PEDOT particle size. The electrical

**Table 2. Particle Size and Electrical Conductivity of BA-Loaded PEDOT and Actual Amount of Benzoic Acid in PEDOT**

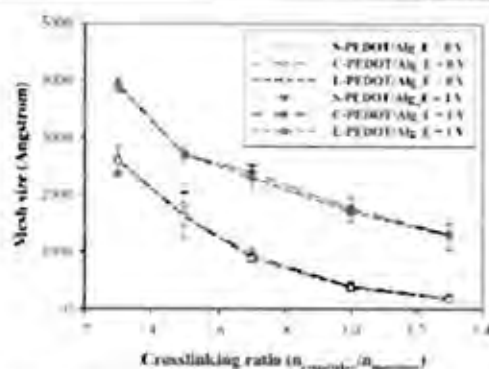
BA-loaded PEDOT	particle size (nm)	electrical conductivity (S/cm)
BA-loaded S-PEDOT	71 $\pm$ 43	95.64 $\pm$ 5.52
BA-loaded C-PEDOT	108 $\pm$ 43	10.65 $\pm$ 0.86
BA-loaded L-PEDOT	220 $\pm$ 57	2.78 $\pm$ 4.93

conductivity values are 95.64, 10.65, and 2.78 S/cm for BA loaded S-PEDOT, C-PEDOT, and L-PEDOT, respectively. Electrical conductivity increases as the particle size decreases because the smaller particle size has a higher surface area for electron to transfer, and thus higher electrical conductivity.<sup>26,27</sup>

Moreover, the electrical conductivity of BA-loaded C-PEDOT is lower than that of BA-loaded S-PEDOT because the coraliform shape is a result from PEDOT particles aggregation which possesses a lower surface area and greater free space for electron to transfer, thus reducing electron mobility.<sup>28</sup>

**PEDOT/Alg Hydrogel Characterization.** The PEDOT/Alg hydrogels were prepared at various cross-linking ratios (0.3, 0.5, 0.7, 1.0, and 1.3) and various PEDOT particle sizes and shapes (S-PEDOT, C-PEDOT, and L-PEDOT). The  $M_c$  and  $\zeta$  of the PEDOT/Alg hydrogels were investigated to characterize the porous structure of the hydrogels with and without applied electric field. The  $M_c$  and  $\zeta$  are larger at a lower cross-linking ratio because there is a longer Alg strand between cross-links and easier more relaxed swelling behavior, which is produced via a lower cross-linker resulting in larger  $M_c$  and  $\zeta$ .<sup>14</sup> The  $M_c$  and  $\zeta$  without electric field decrease when PEDOT particles are added to the Alg hydrogel in the preparation of the PEDOT/Alg hydrogel because the PEDOT/Alg hydrogel is more rigid than the Alg hydrogel due to the existing PEDOT particles restricting chain movement and relaxation; thus, the PEDOT/Alg hydrogel exhibits less swelling, and a smaller mesh size results.<sup>24,25</sup> The  $\zeta$  of the Alg hydrogel varies between 641 and 3313 Å at an electric field strength of 0 V and between 1277 and 3887 Å at an electric field strength of 1 V as shown in Figure 5. The  $\zeta$  of PEDOT/Alg hydrogel varies between 171 and 2626 Å at an electric field strength of 0 V and between 1282 and 3930 Å at an electric field strength of 1 V. Thus,  $\zeta$  under applied electric field is larger than that with no electric field applied. The electric field affects Alg chain expansion through the resultant electrorepulsive force between the negatively charged electrode and negatively charged carboxylate group in the Alg structure, so-called "electroinduced Alg expansion".<sup>16</sup> The  $\zeta$  of the PEDOT/Alg hydrogel increases with decreasing PEDOT particle size, due to more free volume for water adsorption.

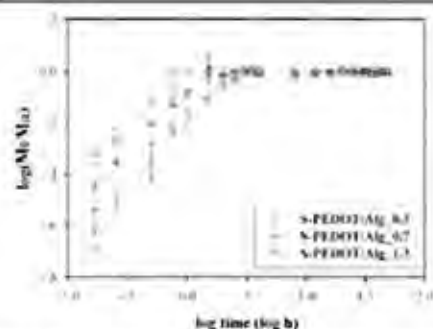
**Release Characteristics of BA from BA-Loaded PEDOT/Alg Hydrogel.** In order to study the release mechanism of BA from the BA-loaded PEDOT/Alg hydrogel, the actual amount of BA within the hydrogel sample was



**Figure 5.** Mesh size of PEDOT/Alg hydrogel at various cross-linking ratios under electric field strength of 0 and 1 V.

determined as a percentage of the BA amount presents relative to the amount actually loaded in the BA-loaded PEDOT/Alg samples. The actual amounts of BA in the samples were 95.4  $\pm$  5.1, 93.8  $\pm$  7.8, and 94.1  $\pm$  6.3% for the BA-loaded S-PEDOT, C-PEDOT, and L-PEDOT/Alg hydrogels, respectively.

**Effect of Electric Field Strength.** The release mechanism of BA from the BA-loaded PEDOT/Alg hydrogel was analyzed using the diffusion scaling exponent ( $n$ ) from eq 3. The  $n$  value is the slope of the curve of the plot between  $\log(M_t/M_\infty)$  and  $\log$  time, (Figure 6). The  $n$  values of the BA-loaded PEDOT/



**Figure 6.** Plot of  $\log(M_t/M_\infty)$  versus  $\log$  time of benzoic acid released from various cross-linked S-PEDOT/Alg hydrogels at electric field strength of 1 V.

Alg hydrogels are tabulated in Tables 3 and 4 at electric field strength of 0 and 1 V, respectively. The  $n$  values are between 0.41 and 0.58, which are quite close to 0.5 in both cases, thus the release of BA is the diffusion controlled mechanism or the Fickian diffusion.<sup>23</sup> The PEDOT/Alg hydrogels act as a diffusion barrier, and BA is released mainly by the diffusion mechanism as supported by the swelling behavior.<sup>24,25</sup>

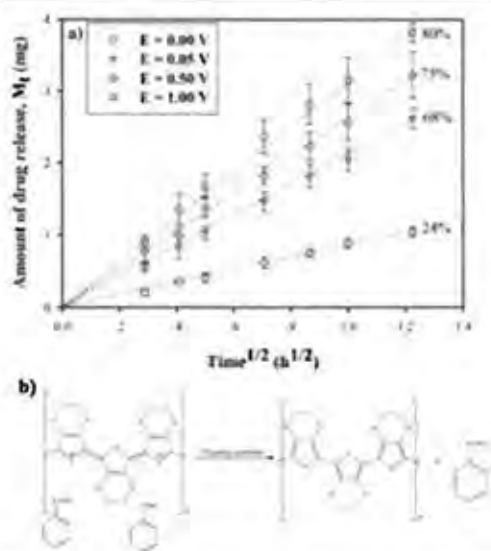
The amount of BA released from the BA-loaded PEDOT/Alg hydrogel increases steadily up to 1 h after that it approaches equilibrium. Plotting the release of BA as a function of the square root of time shows a linear relationship in the first 1 h. In Figure 7A, with the absence of an electric field, the BA molecules are gradually released from the BA-loaded S-PEDOT/Alg hydrogel until the amount of BA released reaches

**Table 3.** Release Kinetic Parameters and the Linear Regression Values Obtained from Fitting the Drug Release Experimental Data

crosslinking ratio of Ca-Alg	release kinetic								
	S-PEDOT			C-PEDOT			L-PEDOT		
	n	$k_d(\text{h}^{-n})$	$r^2$	n	$k_d(\text{h}^{-n})$	$r^2$	n	$k_d(\text{h}^{-n})$	$r^2$
0.3	0.49	0.98	0.9534	0.47	1.04	0.9756	0.48	0.9912	0.9943
0.5	0.44	0.92	0.9922	0.45	1.07	0.9876	0.46	0.9874	0.9874
0.7	0.44	0.86	0.9833	0.42	1.00	0.9833	0.42	0.9718	0.9914
1.0	0.42	0.84	0.9785	0.41	0.98	0.9678	0.41	0.9585	0.9882
1.3	0.42	0.79	0.9876	0.41	0.96	0.9832	0.41	0.9312	0.9798

**Table 4.** Release Kinetic Parameters and the Linear Regression Values Obtained from Fitting the Drug Release Experimental Data at an Electric Field Strength of 1 V

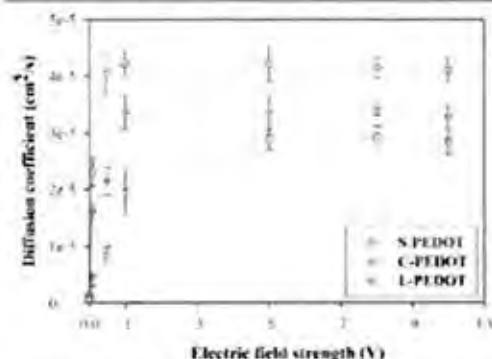
crosslinking ratio of Ca-Alg	release kinetic								
	S-PEDOT			G-PEDOT			L-PEDOT		
	n	$k_d(\text{h}^{-n})$	$r^2$	n	$k_d(\text{h}^{-n})$	$r^2$	n	$k_d(\text{h}^{-n})$	$r^2$
0.3	0.58	1.00	0.9089	0.59	1.06	0.9094	0.52	0.99	0.9716
0.5	0.55	0.90	0.9461	0.58	1.03	0.9082	0.52	0.98	0.9533
0.7	0.53	0.92	0.9588	0.56	1.02	0.9659	0.52	0.97	0.9327
1.0	0.54	0.88	0.9833	0.55	0.92	0.9847	0.51	0.95	0.9761
1.3	0.50	0.75	0.9288	0.54	0.85	0.9499	0.50	0.82	0.9609

**Figure 7.** (a) Amount of benzoic acid released from S-PEDOT/Alg 0.7 hydrogels at various electric field strengths. (b) Release reaction of benzoic acid from BA-loaded PEDOT/Alg hydrogel under applied electric field.

equilibrium. Moreover, the amount of BA released from the BA-loaded S-PEDOT/Alg hydrogel is higher with an increase in electric field strength (cathode in a donor part represents a negatively charged electrode). The electric field generates the driving force to enhance the BA diffusion from the electro-repulsive force between the negatively charged BA and the negatively charged electrode, so-called "cathode-BA" electro-repulsion", as shown in Figure 4b.<sup>38,39</sup> In addition, the electric field also creates electroinduced Alg expansion, which produces

the expansion of hydrogel matrix, a larger mesh size, and a corresponding increase in the BA diffusion.<sup>38</sup> Lastly, the electric field strength enhances the release of BA as it provides a stronger reduction reaction of the BA-loaded S-PEDOT as shown in Figure 7b. The PEDOT chain in the reduced form is produced and contracted via electron injection under electric field, this causes squeezing BA<sup>-</sup> out of neutralized PEDOT with lesser electrostatic binding interaction, inducing higher drug release, so-called "PEDOT deprotonation".<sup>36,40</sup>

The  $D$  of each system was calculated from the slope of the Higuchi's equation, which is the plot between  $M_t$  and  $t^{1/2}$ . Figure 8 shows the  $D$  of BA increases with increasing electric

**Figure 8.** Diffusion coefficient of benzoic acid from PEDOT/Alg 0.7 of various PEDOT particle sizes versus electric field strength.

field strength ( $E = 0-1$  V at the current of  $0-0.25$   $\mu\text{A}$ ) under cathode as an electrode (negative charge) in the donor part. Increasing electric field strength produces greater cathode-BA<sup>-</sup> electro-repulsion, facilitating the diffusion of BA from the polymer matrix.<sup>36,40</sup> Furthermore, the particle size of PEDOT affects the  $D$  of BA under applied electric field. The  $D$  at a given

applied electric field strength of BA loaded S-PEDOT has the highest value, followed by the BA-loaded C-PEDOT, and the BA-loaded L-PEDOT, respectively. The smaller PEDOT particle size exhibits higher electrical conductivity than the larger particle size; this induces electron to transfer more easily as an electric field is applied. Safranin dye was studied for its release characteristics under applied electric field ( $E = -0.1$  V) from a semi-interpenetrating poly(amine)-polyacrylamide (PANI-PAAM) network by Lin and Torres.<sup>41</sup> The safranin release under electric field was greater than without an electric field because the reduced PANI chains created more free volume within the hydrogel; therefore, safranin diffusion increased.<sup>41</sup> Furthermore, heparin was investigated for release from polypyrrole-poly(styryl alcohol) with applied electric field ( $E = 1$  mA) by Li et al.<sup>42</sup> The amount of heparin released was greater than with no applied electric field. There were several factors in which electric field controls releasing charged drug: electrophoresis reactions, drug doped conductive polymer reduction reactions, mesh size expansion, and increased or decreased pH due to  $H^+$  migration toward the cathode.<sup>42</sup>

**Effect of Cross-Linking Ratio.** The amount of BA released decreases with increasing cross-linking ratio (as shown in Figure 6) because smaller mesh size at a higher cross-linking ratio results in a smaller pathway for BA to diffuse, the so-called "mesh size hindering effect".<sup>14</sup>

In Figure 9, the cross-linking ratio and mesh size at the electric field strengths of 0 and 1 V affect the  $D$  of BA from the

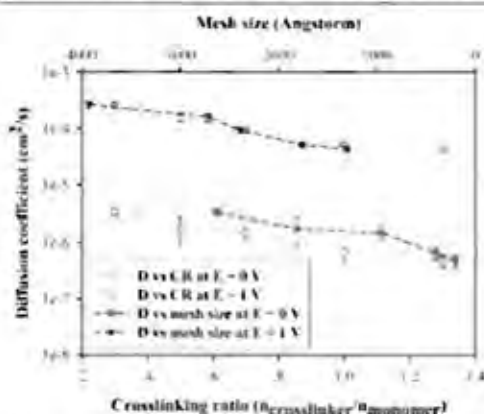


Figure 9. Diffusion coefficient of benzoic acid from S-PEDOT/Alg as a function of cross-linking ratio and mesh size at electric field strengths of 0 and 1 V.

BA-loaded S-PEDOT/Alg hydrogels. The  $D$  of BA decreases with increasing cross-linking ratio because the mesh size hindering effect retards BA diffusion. In addition, the  $D$  of BA under electric field is higher than that without electric field because the cathode-BA<sup>-</sup> electrorepulsion, electroinduced Alg expansion, and PEDOT electroneutralization are created as an electric field is applied.<sup>14,39-40</sup>

**Effect of Electrode Polarity.** The amount of BA release and the  $D$  under cathode are greater than that of no applied electric field, and under anode (positive charge) as electrode in the donor part, as shown in Figure 10. Thus, the electric field under cathode placed on hydrogel generates the cathode-BA<sup>-</sup>

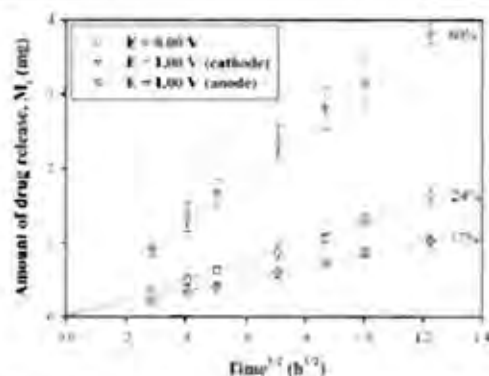


Figure 10. Amounts of benzoic acid released from S-PEDOT/Alg 0.7 hydrogels at electric field strengths of 0 and 1 V with hydrogel samples attached to anode or cathode.

electrorepulsion, which enhances BA diffusion from the BA-loaded PEDOT/Alg hydrogel. On the other hand, the diffusion of BA is retarded when the anode electrode is placed on the hydrogel because it creates an electroattractive force between the positively charged electrode and the negatively charged BA resulting in restricted BA diffusion.<sup>14,40</sup>

The log-log plot of the  $D$  as a function of the ratio of drug size over mesh size of hydrogel under the electric field strengths of 0 and 1 V at 37 °C is shown in Figure 11. The scaling exponent,  $m$ , can be determined from eq 7:

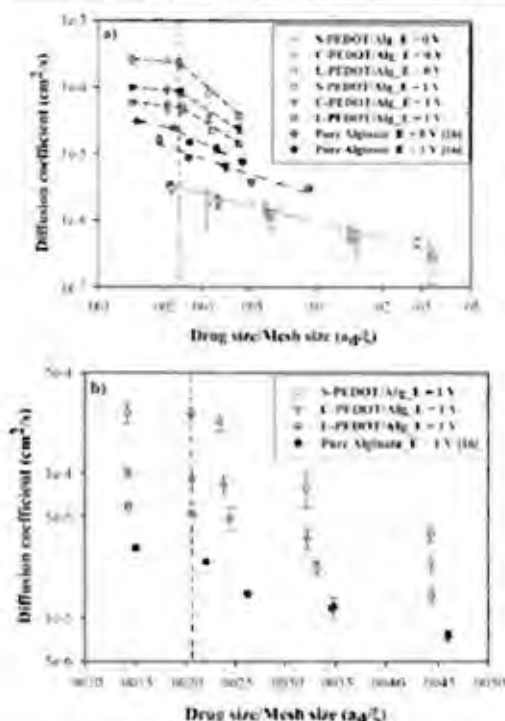
$$D = D_0(a_d/\xi)^m \quad (7)$$

where  $D$  is the diffusion coefficient of the drug;  $D_0$  is the diffusion coefficient at a very small drug size;  $a_d$  is the drug size (5.58 Å);  $\xi$  is the apparent mesh size of the hydrogel and  $m$  is the scaling exponent.<sup>14,40</sup>

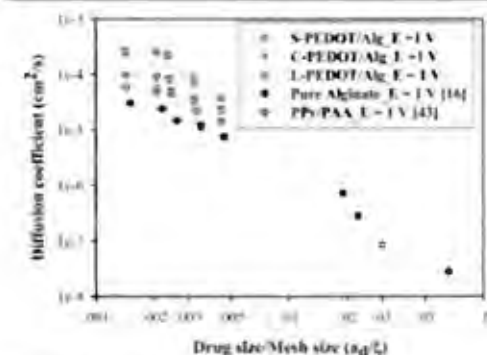
The  $m$  values for the BA diffusion through the Alg matrix and the PEDOT/Alg matrix without electric field are 1.06<sup>14</sup> and 1.95, respectively, and the  $D_0$  values are  $2.01 \times 10^{-7}$  and  $1.02 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s, respectively. The  $m$  values under applied electric field ( $E = 1$  V) of Alg, S-PEDOT/Alg, C-PEDOT/Alg, and the L-PEDOT/Alg hydrogels are 1.28,<sup>14</sup> 1.13, 1.05, and 1.31, respectively and the  $D_0$  values are  $2.08 \times 10^{-8}$ ,<sup>14</sup>  $1.89 \times 10^{-7}$ ,  $1.97 \times 10^{-8}$ ,  $6.57 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s, respectively.

Figure 11a,b shows decreasing diffusion when  $a_d/\xi$  increases due to the mesh size hindering effect. In all cases of applied electric field (cathode in the donor part), the  $D$  can be divided into two regimes, when  $a_d/\xi$  is below and above  $2.38 \times 10^{-1}$ . Below  $2.38 \times 10^{-1}$ , the diffusion is  $a_d/\xi$  independent because this  $a_d/\xi$  range also provides easy drug penetration. Above  $2.38 \times 10^{-1}$ ,  $D$  decreases monotonically.

Furthermore, Figure 12 shows the comparison of the values of the drug from the Alg, S-PEDOT/Alg, C-PEDOT/Alg, L-PEDOT/Alg, and the polypyrrole/poly(acrylic acid) (PPy/PAA) hydrogels at various conditions. The higher  $D$  values of the drugs under these conditions are due to lower cross-linking ratios and smaller drug sizes. In addition, the  $D$  increases under applied electric field due to cathode-BA<sup>-</sup> electrorepulsion, a larger mesh size, inducing easier drug mobility through the hydrogels. Nevertheless, the  $D$  of BA from the Alg hydrogel is higher than that of the BA-loaded PEDOT/Alg hydrogel without electric field because the free volume or pathway for



**Figure 11.** Diffusion coefficient of (a) benzoic acid from alginate and PEDOT/Alg hydrogel at electric field strengths of 0 and 1 V and (b) benzoic acid from PEDOT/Alg hydrogel at electric field strength of 1 V.



**Figure 12.** Diffusion coefficient of drug from alginate, PEDOT/Alg, and PPY/PAA hydrogel at electric field strength of 1 V.

drug diffusion is reduced by the presence of PEDOT particles. In addition, the  $D$  under applied electric field of the BA-loaded PEDOT is higher than that of BA-loaded Alg hydrogel. The  $D$  of the BA-loaded S-PEDOT/Alg hydrogel is the highest because it has the greatest electrical conductivity, resulting in easier electron transfer for the reduction reaction of BA-loaded PEDOT. On the other hand, Charua et al.<sup>43</sup> studied the  $D$  of

sulfosalicylic acid (SSA) from the PPY/PAA hydrogel under electric field.<sup>43</sup> SSA was loaded on the PPY structure by chemical oxidation reaction using ammonium persulfate as an initiator. The PPY/PAA blend film was prepared by dispersing SSA-loaded PPY powder in the acrylic solution and cast on mold to obtain the film. In Figure 12, the  $D$  of BA from the PEDOT/Alg hydrogel is higher than that of SSA diffusion from PPY/PAA hydrogel because of the larger mesh size of PEDOT/Alg hydrogel, greater electrical conductivity of PEDOT (electrical conductivity of SSA-doped PPY = 51.836 S/cm), and a smaller drug size.

Thus, the diffusion of BA and SSA as anionic drugs through the Alg, PEDOT/Alg, and the PPY/PAA hydrogel occur through the concentration gradient under no applied electric field, and by the electrophoresis of negatively charged drugs under applied electric field. The PEDOT/Alg hydrogel as this study is available for TDDS application because many available PEDOT size critically affect specific controlled release conditions, especially under applied electric field. In addition, the presence of PEDOT allows electrical triggering for drug release to exist in the matrix system.

## CONCLUSIONS

Polyethylenedioxythiophene/alginate hydrogel acted as a carrier/matrix for the controlled release of benzoic acid. The release behavior and the diffusion coefficient were studied for the effect of cross-linking ratio, PEDOT particle size, electric field strength, and electrode polarity. The release mechanism of BA was the diffusion controlled mechanism or the Fickian diffusion because the diffusion scaling exponent is close to 0.5. The  $D$  of BA increased with decreasing cross-linking ratio due to the mesh size hindering effect. When electric field was applied under cathode placed on the hydrogel, the  $D$  was greater than that of no electric field because the electric field induced cathode-BA<sup>-</sup> electrorepulsion, electroinduced Alg expansion, and PEDOT electroneutralization. The  $D$  of BA loaded S-PEDOT was the greater under applied electric field at the PEDOT particle size was smallest resulting in the highest electrical conductivity. The  $D$  of BA depended on the electrode polarity, under cathode placed on the hydrogel, the  $D$  of BA was higher than that of no electric field and anode placed on the hydrogel because cathode-BA<sup>-</sup> electrorepulsion was generated. Thus, the  $D$  of BA was critically dependent on the mesh size except when the drug size/mesh size was lower than  $2.38 \times 10^{-5}$ ; the mesh size had no effect toward BA diffusion because the matrix provided a too large pathway relative to the drug size. Hence, the fabricated conductive polymer hydrogel blends is potentially applicable in TDDS under electrical stimulation.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*Tel: 662 218 4131, Fax: 662 611 7221, E-mail: anant.nit@chula.ac.th

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge the financial support provided by the Thailand Research Fund (TRF-RTA, RG) PHD/0285/2551; the Royal Thai Government; the Conductive and Electroactive Polymer Research Unit; the



Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University; and the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund of Chulalongkorn University.

## REFERENCES

- (1) Kelleb, E.; Sharma, R. K.; B. Mena, E.; Z. Abilwit, A. A. *Int. J. Adv. Pharm. Sci.* **2010**, *1*, 204–211.
- (2) Shingde, G. M.; Qureshi, A.; Sahale, P. M.; Grampatol, N. D.; Gadgil, M. V.; Jadhav, S. L.; Garibadi, D. D. *J. Drug Delivery Ther.* **2012**, *2*, 66–75.
- (3) Lathrasakul, L.; Phattanasawan, P.; Sujanya, Y.; Suvanna, U.; Srikul, V.; Moolthak, G. *Int. J. PharmTech Res.* **2011**, *3*, 2140–2146.
- (4) Dutt, N.; Bala, V.; Baboota, S.; Ahluwalia, A.; Ali, J. *Cont. Drug Delivery* **2007**, *4*, 1–10.
- (5) Zanic, B.; Prust, V.; Mihaljevic, D.; Pataci, N. *Progrbi (Czech)* **2013**, *82*, 339–359.
- (6) Khan, A.; Yasin, M.; Aul, M.; Chaudhri, I.; Singh, A. P.; Sharma, R.; Singh, P.; Rai, S. *J. Appl. Pharm. Sci.* **2011**, *01*, 11–24.
- (7) Green, R. A.; Bask, S.; Poole-Warren, L. A.; Masters, P. J. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2010**, *11*, 1–13.
- (8) Gupta, P.; Verma, K.; Guag, S. *Drug Discovery Today* **2002**, *7*, 569–579.
- (9) Kim, S. J.; Yoon, S. G.; Lee, S. M.; Lee, J. H.; Kim, S. I. *Sens. Actuators, B* **2003**, *98*, 1–5.
- (10) Qiu, Y.; Piek, N. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2001**, *53*, 321–339.
- (11) Kim, D. H.; Abilwit, M.; Martin, D. C. *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2004**, *71*, 577–585.
- (12) Luo, X.; Cai, X. T. *Electrochim. Commun.* **2009**, *11*, 402–408.
- (13) Ge, J.; Neofytou, E.; Cabil, T. J.; Peppas, N. A.; Zare, R. N. *ACS Nano* **2012**, *6*, 227–233.
- (14) Oh, S. G.; Im, S. S. *Curr. Appl. Phys.* **2002**, *2*, 271–277.
- (15) Papatkias, G.; Poutropoulos, N. *Int. J. Pharm.* **2006**, *323*, 38–42.
- (16) Parasole, N.; Srivat, A.; Nuanlang, S.; Privanaratan-Oatjai, W. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **2012**, *23*, 999–1010.
- (17) Peppas, N. A.; Wright, S. I. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **1998**, *1*, 15–28.
- (18) Wells, L. A.; Sheardown, H. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2011**, *79*, 304–313.
- (19) Canal, T.; Peppas, N. A. *J. Biomed. Mater. Res.* **1989**, *23*, 1183–1193.
- (20) Chan, A. W.; Newkild, B. J. *Biomaterials* **2009**, *30*, 6119–6128.
- (21) Korusmeyer, R. W.; Gurny, R.; Dostker, E.; Bora, P.; Peppas, N. A. *Int. J. Pharm.* **1983**, *15*, 25–35.
- (22) Pradhan, R.; Baidyathok, U.; Thapa, P. *Kathmandu Univ. J. Sci., Eng. Technol.* **2008**, *1*, 55–67.
- (23) Higuchi, T. *J. Pharm. Sci.* **1963**, *52*, 1145–1149.
- (24) Reischling, J.; Landratner, U.; Wagner, H.; Kovacs, R. H.; Scharfer, U. F. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2006**, *64*, 222–228.
- (25) Hayashi, S.; Kamata, N. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* **1966**, *335*–340.
- (26) Parasole, N.; Srivat, A. *Polym. Int.* **2014**, *63*, 106–113.
- (27) Yang, Y.; Jiang, Y.; Xu, J.; Yu, J. *Polymer* **2007**, *48*, 6650–6665.
- (28) Choi, J. W.; Han, M. G.; Kim, S. Y.; Oh, S. G.; Im, S. S. *Synthetic Metal* **2004**, *141*, 293–299.
- (29) Xiao-hong, G.; Guang-hui, C.; Chai, S. *J. Inorg. Sci.* **2007**, *19*, 438–443.
- (30) Kowalska, B.; Mucznikowska, R.; Makowska, O.; Polys, B.; Adamski, L.; Kulasa, P. *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *1023*–1030.
- (31) Muellet, M.; Fabretto, M.; Evans, D.; Horati Tadeia, P.; Corbett, C.; Murphy, P. *Polymer* **2012**, *53*, 2146–2151.
- (32) Dipina, C.; Presti, C. L.; Belfiore, C.; Spadaro, G.; Pizzit, S. *Polymer* **2006**, *47*, 961–971.
- (33) Heneish, H.; Mubarek, L. I. *Catalysts Polym.* **2012**, *39*, 138–145.
- (34) Thakur, A.; Wadhwa, R. K.; Singh, P. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **2011**, *25*, 471–482.
- (35) Huang, Y.; Zhang, B.; Xu, G.; Hao, W. *Comput. Sci. Technol.* **2013**, *64*, 15–22.
- (36) Nuanlang, S.; Srivat, A. *Int. J. Pharm.* **2009**, *371*, 128–133.
- (37) Maslan, S. J. *Controlled Release* **2003**, *92*, 1–7.
- (38) Kantana, S.; Ross, G. D.; Lawrence, M. J. *J. Controlled Release* **1999**, *60*, 355–365.
- (39) Gordon, G. W.; Godfrey, M. S.; Leim, A. P. K.; Peter, R. T. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2009; p 220.
- (40) Juntanon, K.; Nuanlang, S.; Rattasarak, R.; Srivat, A. *Int. J. Pharm.* **2008**, *336*, 1–11.
- (41) Lira, L. M.; Cordoba de Torres, S. I. *Electrochim. Commun.* **2005**, *7*, 717–723.
- (42) Li, Y.; Neoh, K. G.; Kang, E. T. *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2005**, *73*, 171–181.
- (43) Chantua, P.; Srivat, A.; Nuanlang, S.; Chotpatanasont, D.; Vizzavada-Panuwat, K. *Int. J. Pharm.* **2009**, *381*, 25–33.

## ประวัตินักวิจัยและคณะ

## หัวหน้าโครงการวิจัย

1. ชื่อ - สกุล (ภาษาไทย) นาย อนวัฒน์ สิริวัฒน์  
(ภาษาอังกฤษ) Mr.Anuvat Sirivat
2. รหัสประจำตัวนักวิจัยแห่งชาติ
3. ตำแหน่งปัจจุบัน ศาสตราจารย์ระดับ 10
4. หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ E-mail  
วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
พญาไท ปทุมวัน กทม 10330  
โทรศัพท์ 02-218-4131, 01 480 0478 โทรสาร 02-611-7221  
E-mail: [anuvat.s@chula.ac.th](mailto:anuvat.s@chula.ac.th)

## 5. ประวัติการศึกษา

ปริญญา	สาขาวิชา	มหาวิทยาลัย	ปี พ.ศ. ที่ได้รับ
B.S.	Mechanical Engineering	Cornell University	๒๕๒๐
M.E.	Mechanical Engineering	Cornell University	๒๕๒๓
Ph.D.	Mechanical Engineering	Cornell University	๒๕๒๖
Post Doctoral	Chemical Engineering	Johns Hopkins University	๒๕๒๘

## 6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

Conductive and Electroactive Polymers  
Stability Transition and Turbulence of Complex Fluids  
Light Scattering

7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย เป็นต้น

ผลงานวิจัย (ย้อนหลัง 5 ปี)

## 7.1 International Refereed Publications

- 1) Hiamtup, P., Sirivat\*, A., Jamieson A.M. (2010)  
Strain-hardening in the oscillatory shear deformation of a dedoped polyaniline electrorheological fluid. *Journal of Materials Science*, 45, 1972-1976. (ISI Impact Factor: 2.305)
- 2) Thongsak, K., Kunanuraksapong R., Sirivat\*, A., Lerdwijitjarud W. (2010)  
Electroactive styrene-isoprene-styrene triblock copolymer: Effects of morphology and electric field. *Materials Science and Engineering A*, Volume 527, Issues 10-11, 2504-2509. (ISI Impact Factor: 2.409)

- 3) Thanpitcha, T., Sirivat, A., Jamieson, A.M., Rujiravanit\*, R. (2010)  
Fabrication and properties of solution-cast polyaniline/carboxymethylchitin blend films. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 116, Issue 3, 1626-1634. (ISI Impact Factor: 1.640)
- 4) Tangboriboon, N., Uttanawanit, N., Longtong, M., Wongpinthong, P., Sirivat\*, A., Kunanuruksapong, R. (2010) Electrical and electrorheological properties of alumina/natural rubber (STR XL) composites. *Materials*, 3, 656-671. (ISI Impact Factor: 1.879)
- 5) Kamonsawas, J., Sirivat\*, A., Niamlang S., Hormnirun, P., Prissanaroon, W. (2010) Electrical conductivity response of poly(Phenylene-vinylene)/ zeolite composites exposed to ammonium nitrate. *Sensors*, 10(6), 5590-5603. (ISI Impact Factor: 2.048)
- 6) Changkhamchom, S., Sirivat\*, A. (2010)  
Synthesis and properties of sulfonated poly(ether ketone ether sulfone) (S-PEKES) via bisphenol S: effect of sulfonation. *Polymer Bulletin*, Volume 65, 265-281. (ISI Impact Factor: 1.491)
- 7) Ludeelard, P., Niamlang, S., Kunanuruksapong, R., Sirivat\*, A. (2010)  
Effect of elastomer matrix type on electromechanical response of conductive polypyrrole/elastomer blends. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, Issue 9, 1243-1250. (ISI Impact Factor: 1.594)
- 8) Kunchornsup, W., Sirivat\*, A. (2010)  
Effects of crosslinking ratio and aging time on properties of physical and chemical cellulose gels via 1-butyl-3-methylimidazolium chloride solvent. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Volume 56, 19-26. (ISI Impact Factor: 1.547)
- 9) Tangboriboon, N., Wongkasemjit, S., Kunanuruksapong, R., Sirivat\*, A. (2011)  
An innovative synthesis of calcium zeolite type A catalysts from eggshells via the sol-gel process. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 21, 50-60. (ISI Impact Factor: 1.077)
- 10) Tangboriboon, N., Khongnakhon, T., Kittikul, S., Kunanuruksapong, R., Sirivat\*, A. (2011)  
An innovative CaSiO<sub>3</sub> dielectric material from eggshells by sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Volume 58, Number 1, 33-41. (ISI Impact Factor: 1.547)
- 11) Kunanuruksapong, R., Sirivat\*, A. (2011)  
Effect of dielectric constant and electric field strength on dielectrophoresis force of acrylic elastomers and styrene copolymers. *Current Applied Physics*, 11, 393-401. (ISI Impact Factor: 2.026)
- 12) Tangboriboon, N., Wongpinthong, P., Sirivat\*, A., Kunanuruksapong, R. (2011)  
Electroactive alumina particles embedded in an acrylic elastomer. *Polymer Composites*, Volume 32, Issue 1, 44-51. (ISI Impact Factor: 1.455)

- 13) Thongsak, K., Kunanuraksapong, R., Sirivat\*, A., Lerdwijitjarud, W. (2011)  
Electroactive polydiphenylamine/poly(styrene-block-isoprene-block-styrene) (SIS) blends: Effects of particle concentration and electric field. *Materials Science and Engineering: C*, Volume 31, Issue 2, 206-214. (ISI Impact Factor: 2.736)
- 14) Sirivat\*, A., Patako, S., Niamlang, S., Lerdwijitjarud, W. (2011)  
Drop deformation and breakup in polystyrene/high-density polyethylene blends under oscillatory shear flow. *Physics of Fluids*, 23,1, 1-12. (ISI Impact Factor: 2.040)
- 15) Intanoo, P., Sirivat\*, A., Kunanuraksapong, R., Lerdwijitjarud, W. (2011)  
Electromechanical properties of ethylene propylene diene elastomers: Effect of ethylene norbornene content. *Materials Sciences and Applications*, 2, 307-313. (ISI Impact Factor: )
- 16) Tangboriboon, N., Longtong, M., Sirivat\*, A., Kunanuraksapong, R. (2011)  
Electrical and electromechanical properties of alumina/natural rubber STR 5L composites. *Materials Technology*, Volume 26, Issue 2, 100-106. (ISI Impact Factor: 0.746)
- 17) Yimlamal, I., Niamlang, S., Chanthaanont, P., Kunanuraksapong, R., Changkhamchom, S., Sirivat\*, A. (2011) Electrical conductivity response and sensitivity of ZSM-5, Y, and mordenite zeolites towards ethanol vapor. *Ionics*, Volume 17, 607-615. (ISI Impact Factor: 1.836)
- 18) Thanpitcha, T., Li, Z., Rujiravanit, R., Sirivat, A., Jamieson\*, A.M. (2011)  
Anomalous rheology of polypyrrole nanoparticle/alginate suspensions: effect of solids volume fraction, particle size, and electronic state. *Rheologica Acta*, Volume 50, 809-823. (ISI Impact Factor: 1.781)
- 19) Aulmviriyavat, J., Changkhamchom, S., Sirivat\*, A. (2011)  
Development of poly(ether ether ketone) (peek) with inorganic filler for direct methanol fuel Cells (DMFCs). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Volume 50, Issue 22, 12527-12533 (ISI Impact Factor: 2.235)
- 20) Tangboriboon, N., Phudkrachang, P., Kunanuraksapong, R., Sirivat\*, A. (2011)  
Removing extractable proteins in natural rubber latex by calcium chloride from chicken eggshells. *Rubber Chemistry and Technology*, Volume 84 Issue 4. 543-564 (ISI Impact Factor: 1.200)
- 21) Tangboriboon, N., Phudkrachang, P., Kasemsumran, S., Kunanuraksapong, R., Sirivat\*, A. (2012) An innovative measurement of extractable proteins from concentrated latex containing eggshell calcium oxide compounds by near infrared spectroscopy. *Spectroscopy Letter*, Volume 45, 29-39. (ISI Impact Factor: 0.718)
- 22) Tangboriboon, N., Chalsakrenon, S., Banchong, A., Kunanuraksapong, R., Sirivat\*, A. (2012) Mechanical and electrical properties of alumina/natural rubber composites. *Journal of Elastomers & Plastics* Volume 44 Issue 1, 21-41. (ISI Impact Factor: 0.714)

- 23) Chanthanont, P., Sirivat\*, A. (2012)  
Interaction of carbon monoxide with PEDOT-PSS/zeolite composite: effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite. *e-Polymers*, No. 010, 1-11. (ISI Impact Factor: 0.330)
- 24) Kunchornsup, W., Sirivat\*, A. (2012)  
Physically cross-linked cellulosic gel via 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid and its electromechanical responses. *Sensors & Actuators A*, 175, 155-164. (ISI Impact Factor: 1.943)
- 25) Tungkavet, T., Pattavarakorn, D., Sirivat\*, A. (2012)  
Bio-compatible gelatins (Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-) and electromechanical properties: effects of temperature and electric field. *Journal of Polymer Research*, Volume 19, Issue 1, Article Number 9759, 1-9. (ISI Impact Factor: 1.897)
- 26) Tungkavet, T., Seetapan, N., Pattavarakorn, D., Sirivat\*, A. (2012)  
Improvements of electromechanical properties of gelatin hydrogels by blending with nanowire polypyrrole: effects of electric field and temperature. *Polymer International*, Volume 61 Issue 5, 825-833. (ISI Impact Factor: 2.247)
- 27) Petcharoen, K., Sirivat\*, A. (2012)  
Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering B*, Volume 177, Issue 5, 421-427. (ISI Impact Factor: 2.122)
- 28) Paradee, N., Sirivat\*, A., Niamlang, S., Prissanaroon-Ouajar, W. (2012)  
Effects of crosslinking ratio, model drugs, and electric field strength on electrically controlled release for alginate-based hydrogel. *Journal of Materials Science- Materials in Medicine*, Volume 23, Issue 4, 999-1010. (ISI Impact Factor: 2.379)
- 29) Kunanuruksapong, R., Sirivat\*, A. (2012)  
Dielectrophoresis force of poly(p-phenylene)/acrylic elastomer under ac electric field. *Materials Research Innovations*, Volume 16, Issue 2, 135-142. (ISI Impact Factor: 0.473)
- 30) Tangboriboon, N., Kunanuruksapong, R., Sirivat\*, A. (2012)  
Meso-porosity and phase transformation of bird eggshells via pyrolysis. *Journal of Ceramic Processing Research*. Volume 13, 413-419. (ISI Impact Factor: 0.349)
- 31) Tangboriboon, N., Sirivat\*, A., Kunanuruksapong, R., Wongkasemjit, S. (2012)  
Electroactive perovskite lead zirconate particles embedded in an acrylic elastomer. *e-Polymers*, No. 059, 1-18. (ISI Impact Factor: 0.330)
- 32) Sittiwong, J., Niamlang, S., Paradee, N., Sirivat\*, A. (2012)  
Electric field-controlled benzoic acid and sulphanylamide delivery from poly(vinyl alcohol) hydrogel. *AAPS PharmSciTech*, Volume 13, Issue 4, 1407-1415. (ISI Impact Factor: 0.776)

- 33) Intanoo, P., Sirivat\*, A., Kunanurksapong, R., Lerdwittjarud, W., Kunchornsup, W. (2012)  
Electroactive polymer actuator from highly doped permethylpolyazine dispersed in ethylene propylene diene elastomer. *Journal Polymer Research*, Volume 19, Issue 10, Article Number 9981,1-10 (ISI Impact Factor: 1.897)
- 34) Permpool, T., Sirivat\*, A., Supaphol, P., Wannatong, L.(2012)  
Polydiphenylamine-polyethylene oxide blends as methanol sensing materials. *Advances in Polymer Technology*, Volume 31, No.4, 401-413. (ISI Impact Factor: 2.147)
- 35) Macksasitorn, S., Changkhamchorn, S., Sirivat\*, A., Siemanond, K.(2012)  
Sulfonated poly(ether ether ketone) and sulfonated poly(1,4-phenylene ether ether sulfone) membranes for vanadium redox flow batteries. *High Performance Polymers*, Volume 24, Issue 7, 603-608. (ISI Impact Factor: 1.090)
- 36) Karnonsawas, J., Sirivat\*, A., Hormnirun, P. (2012)  
Poly(p-phenylene vinylene)/zeolite Y composite as a ketone vapors sensor: effect of alkaline cation. *Journal of Polymer Research*, Volume 19, Issue 12, Article Number 20, 1-12. (ISI Impact Factor: 1.897)
- 37) Tangboriboon, N., Kunanurksapong, R., Sirivat\*, A. (2012)  
Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcinations. *Materials Science-Poland*, Volume 30, Issue 4, 313-322. (ISI Impact Factor: 0.327)
- 38) Tangboriboon, N., Pakdeeniti, S., Kunanurksapong, R., Sirivat\*, A. (2012)  
Calcium silicate (CaSiO<sub>3</sub>) as alternative ionic coagulant and solid lubricant for ceramic molds in natural rubber latex film preparation. *Rubber Chemistry and Technology*, Volume 85, No. 4, 645-660. (ISI Impact Factor: 1.200)
- 39) Changkhamchorn, S., Sirivat\*, A. (2013)  
Polymer electrolyte membrane based on sulfonated poly(ether ketone ether sulfone) (S-PEKES) with low methanol permeability for direct methanol fuel cell application. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Volume 52, 70-79. (2012 ISI Impact Factor: 1.481)
- 40) Tangboriboon, N., Chaisakrenon, S., Banchong, A., Kunanurksapong, R., Sirivat\*, A. (2013)  
Mechanical and electrical properties of alumina-natural rubber composites. *Plastics Rubber and Composites*, Volume 42, 26-33. (ISI Impact Factor: 0.675)
- 41) Tangboriboon, N., Datsanae, S., Onthong, A., Kunanurksapong, R., Sirivat\*, A. (2013)  
Electromechanical responses of dielectric elastomer composite actuators based on natural rubber and alumina. *Journal of Elastomers & Plastics*, Volume 45, 143- 161. (ISI Impact Factor: 0.714)

- 42) Kunanuruksapong, R., Sirivat\*, A. (2013)  
Highly electroresponsive polymer blends of polyaniline nanoparticles and chloroprene rubbers. *Advances in Polymer Technology*, Volume 32, 556-571. (ISI Impact Factor: 2.147)
- 43) Tungkavet, T., Sirivat\*, A., Seetapan, N., Pattavarakorn, D. (2013)  
Stress relaxation behavior of (Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-) gelatinhydrogels under electric field: Time-electric field superposition. *Polymer*, Volume 54, 2414-2421. (ISI Impact Factor: 3.766)
- 44) Kamonsawas, J., Sirivat\*, A., Hormnirun, P. (2013)  
Sensitive and selective responses of poly(para-phenylene vinylene)/zeolite Y-based sensors toward ketone vapors. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, Volum 62, Issue 11, 583-589. (ISI Impact Factor: 2.784)
- 45) Petcharoen, K., Sirivat\*, A.(2013)  
Electrostrictive properties of thermoplastic polyurethane elastomer: Effects of urethane type and soft-hard segment composition. *Current Applied Physics*, Volume 13, Issue 6, 1119-1127 (ISI Impact Factor: 2.026)
- 46) Tangboriboon, N., Phudkrachang, P., Mulsow, L.-O., Kunchornsup, W., Sirivat\*, A.(2013)  
Removal of water extractable proteins from concentrated natural rubber latex by eggshells. *Journal of Elastomers and Plastics*, Volume 45, Issue 3, 253-269. (ISI Impact Factor: 0.714)
- 47) Permpool, T., Sirivat\*, A., Aussawasathien, D., Wannatong, L. (2013)  
Development of polydiphenylamine/zeolite Y composite by dealumination process as a sensing material for halogenated solvents. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Volume 52, Issue 9, 907-920. (2012 ISI Impact Factor: 1.481)
- 48) Supattarasakda, K., Petcharoen, K., Permpool, T., Sirivat\*, A., Lerdwijitjarud, W. (2013)  
Control of hematite nanoparticle size and shape by the chemical precipitation method. *Powder Technology*, Volume 249, 353-359. (ISI Impact Factor: 2.269)
- 49) Konkayan, S., Chanthanont, P., Prissanaroon, W., Hormnirun, P., Sirivat\*, A (2013)  
Ammonia sensing and electrical properties based on composite of poly(3-thiopheneacetic acid) and zeolite Y. *Materials Technology: Advanced Performance Materials*, Volume 28, 332-338. (ISI Impact Factor: 0.746)
- 50) Niamlang\*, S., Buranut, T., Niansiri, A., Sirivat, A. (2013)  
Controlled aloin release from crosslinked polyacrylamide hydrogels: Effects of mesh size, electric field strength and a conductive polymer. *Materials*, Volume 6, 4787- 4800. (ISI Impact Factor: 1.879)
- 51) Chanthanont, P., Sirivat\*, A. (2013)

Effect of transition metal ion-exchanged into the zeolite Y on electrical conductivity and response of PEDOT-PSS/MY composites toward SO<sub>2</sub>. *Advances in Polymer Technology* Volume 32, Issue 4, 21367(1-6). (ISI Impact Factor: 2.147)

- 52) Permpool, T., Sirivat\*, A., Aussawasathien, D., Wannatong, L. (2013)  
Polydiphenylamine/zeolite Y composites and electrical conductivity responses toward halogenated hydrocarbons. *Materials Research-IBERO-American Journal of Materials*, Volume 16, Issue 5, 1020-1029. (ISI Impact Factor: 0.483)
- 53) Niamlang\*, S., Thongchai, S., Pawananant, N., Sirivat, A. (2013)  
The electromechanical properties of crosslinked natural rubber. *Energy Procedia*, Volume 34, 697-704. (ISI Impact Factor: -)
- 54) Tangboriboon, N., Mulsow, L., Kunchornsup, W., Sirivat\*, A. (2013)  
Ceramic granules forming from calcium sodium aluminosilicate and carboxymethyl cellulose. *Journal of Ceramic Processing Research*, Volume 14, No. 6, 658-666. (ISI Impact Factor: 0.349)
- 55) Paradee, N., Sirivat\*, A. (2014)  
Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via chemical oxidation polymerization. *Polymer International*, Volume 63, Issue 1, 106-113. (ISI Impact Factor: 2.247)
- 56) Changkhamchom, S., Sirivat\*, A. (2014)  
Composite proton exchange membranes of sulfonated poly(ether ketone ether sulfone) (S-PEKES) and molecular sieve with high mechanical strength for direct methanol fuel cell. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, Volume 63, Issue 6, 315-322. (ISI Impact Factor: 2.784)
- 57) Kunchornsup, W., Sirivat\*, A. (2014)  
Thermo-electromechanical responses of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid-cellulose gel. *Journal of Polymer Research*, Volume 21: 369, 1-9. (ISI Impact Factor: 1.897)
- 58) Sirivat, A., Petcharoen, K., Pornchaisiriarun, Y., Phansa-Ard, C., Tangboriboon\*, N. (2014)  
Lead zirconate (PbZrO<sub>3</sub>) embedded in natural rubber as electroactive elastomer composites. *Journal of Innovative Optical Health Sciences*, Volume 7, No. 6, 1450016(1-7). (ISI Impact Factor: 0.933)
- 59) Changkhamchom, S., Sirivat\*, A. (2014)  
High proton conductivity ZSM-5/sulfonated poly(ether ketone ether sulfone) (S-PEKES) composite proton exchange membrane for using in direct methanol fuel cell. *Solid State Ionics*, Volume 263, 161-166. (ISI Impact Factor: 1.836)
- 60) Paradee, N., Sirivat\*, A. (2014)  
Electrically controlled release of benzoic acid from poly(3,4 ethylenedioxythiophene)/alginate matrix: Effect of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) morphology. *Journal of Physical Chemistry B*, Volume 118, 9263-9271. (ISI Impact Factor: 3.377)



- 61) Suephatthima, B., Paradee, N., Sirivat\*, A., Pattavarakorn, D. (2014)  
Effect of electrolytes on electrochromic properties and morphology of poly(2,5-dimethoxy aniline) films. *Bulletin of Materials Science*, Volume 37, 975-982. (ISI Impact Factor: 0.870)
- 62) Permpool, T., Sirivat\*, A., Aussawasathien, D. (2014)  
Synthesis of polydiphenylamine with tunable size and shape via emulsion polymerization. *Polymer International*, Volume 63, 2076-2083. (ISI Impact Factor: 2.247)
- 63) Kunchornsup, W., Sirivat\*, A. (2014)  
Electromechanical properties study of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/cellulosic gel blended with polydiphenylamine. *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 220, 249-261. (ISI Impact Factor: 1.943)
- 64) Tungkavet, T., Seetapan, N., Pattavarakorn, D., Sirivat\*, A. (2015)  
Electromechanical properties of multi-walled carbon nanotube/gelatin hydrogel composites: Effects of aspect ratios, electric field, and temperature. *Materials Science and Engineering: C*, Volume 46, 281-289. (ISI Impact Factor: 2.763)
- 65) Taweekarn, N., Changkhamchorn, S., Sirivat\*, A. (2015)  
Synthesis and characterization of sulfonated poly(aromatic imide-co-aliphatic imide) (S-coPI) membrane for direct methanol fuel cells. *Polymer Bulletin*, Volume 72, Issue 2, 281-294. (ISI Impact Factor: 1.491)
- 66) Kamonsawas, J., Sirivat\*, A. (2015)  
Effect of transition metals on the electrical conductivity response of dPPV/zeolite Y composites toward ketone vapors. *Advances in Polymer Technology*, Volume 34, Issue 1, number 21473(1-12). (ISI Impact Factor: 2.147)
- 67) Tangboriboon, N., Deechaiyapum, H., Petcharoen, K., Sirivat\*, A. (2015)  
Effect of alumina particles embedded in natural rubber foams on cell morphology and thermo-mechanical properties. *International Polymer Processing*, Volume 30, Issue 1, 82-90. (ISI Impact Factor: 0.682)
- 68) Chanthanont, P., Permpool, T., Sirivat\*, A. (2015)  
Effect of alkaline and alkaline earth ion exchanged Y zeolites on electrical conductivity and response of PEDOT-PSS/Y zeolite composites toward SO<sub>2</sub>. *Materials Technology*, Volume 30, Issue 4, 193-199. (ISI Impact Factor: 0.746)
- 69) Tangboriboon, N., Samattal, S., Kamonsawas, J., Sirivat\*, A. (2015)  
Processing of kaolinite and alumina loaded in natural rubber composite foams. *Materials and Manufacturing Processes*, Volume 30, Issue 5, 595-604. (ISI Impact Factor: 1.486)
- 70) Tangboriboon, N., Rortchanakarn, S., Petcharoen, K., Sirivat\*, A. (2015)

Effects of foaming agents and calcium carbonate on thermo-mechanical properties of natural rubber foams. *Polimeri*, Volume 35, Issue 1, 10-17. (ISI Impact Factor: -)

- 71) Thorngkham, P., Paradee, N., Niamlang, S., Sirivat\*, A. (2015)  
Permeation study of indomethacin from polycarbazole/natural rubber blend film for electric field controlled transdermal delivery. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Volume 104, Issue 5, 1795-1803. (ISI Impact Factor: 3.007)
- 72) Rattana, M., Paradee, N., Sirivat\*, A., Niamlang, S. (2015)  
Porcine and fish gelatin hydrogels for controlled release of salicylic acid and 5-sulfosalicylic acid. *International Journal of Drug Development and Research*, Volume 7, Issue 1, 107-117. (ISI Impact Factor: -)
- 73) Permpool, T., Sirivat\*, A., Aussawasathien, D. (2015)  
Polydiphenylamine/zeolite Y composite as a sensor material for chemical vapors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 220, 91-100. (ISI Impact Factor: 3.480)

#### Conference Proceedings

- 1) Kunchornsup, W., Sirivat, A. (2010)  
Novel cellulosic gel preparation for using in electro-responsive applications. *SPIE Smart Structures/NDE*, San Diego, USA, 7 - 11 March 2010.
- 2) Alumviriyavat, J., Sirivat, A. (2010)  
Development of poly(ether ether ketone) with inorganic filler for direct methanol fuel cells (DMFCs). *The 1st National Research Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and The 16th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers*, Bangkok, Thailand, 22 April 2010.
- 3) Konkayan, S., Sirivat, A. (2010)  
Development of poly(3-thiopheneacetic acid)/zeolite Y as a gas sensor for ammonia. *The 1st National Research Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and The 16th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers*, Bangkok, Thailand, 22 April 2010.
- 4) Tungkavet, T., Sirivat, A. (2010)  
A study of electromechanical properties on gelatin at various gel strength as an actuator or an artificial muscle. *The 1st National Research Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and The 16th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers*, Bangkok, Thailand, 22 April 2010.
- 5) Intanoo, P., Sirivat, A. (2010)  
Electromechanical properties of permethylpolyazine-ethylene propylene diene elastomer

(EPDM) blends. The 1st National Research Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and The 16th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Bangkok, Thailand, 22 April 2010.

- 6) Permpool, T., Sirivat, A. (2010)  
Electrospun polydiphenylamine-polyethylene oxide as a methanol sensor. The 1st National Research Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and The 16th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Bangkok, Thailand, 22 April 2010.
- 7) Kamonsawas, J., Sirivat, A., Hormnirun, P., Prissanaroon, W. (2010)  
Poly(phenylene vinylene)/zeolite Y composites responses towards ammonium nitrate vapor. 6th NCCC, Bangkok, Thailand, 26-27 August 2010.
- 8) Cheawchanpattanagone, L., Sirivat, A., Siemanond, K. (2011)  
Processing of iron nuggets from low grade iron ore. The 17th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Bangkok, Thailand, 26 April 2011.
- 9) Macksasitorn, S., Sirivat, A., Siemanond, K. (2011)  
Properties comparison of sulfonated poly(ether ether ketone) and sulfonated poly(1,4-phenylene ether ether sulfone) membranes for vanadium redox flow battery. The 17th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Bangkok, Thailand, 26 April 2011.
- 10) Taweekarn, N., Sirivat, A. (2011)  
Synthesis and characterization of sulfonated poly(aromatic imide-co-aliphatic imide) (S-coPI) for direct methanol fuel cell. The 17th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Bangkok, Thailand, 26 April 2011.
- 11) Mungkalodom, P., Sirivat, A. (2011)  
Synthesis and characterization of poly(2,5-dimethoxyaniline) for use as electrochromic smart materials. The 17th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Bangkok, Thailand, 26 April 2011.
- 12) Rattana, M., Sirivat, A. (2012)  
Controlled release of salicylic acid from gelatin hydrogel. The 3rd Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 18th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Bangkok, Thailand, 24 April 2012.
- 13) Suephatthima, B., Sirivat, A. (2012)  
Physical and electrochromic properties of poly(2,5-dimethoxy aniline) synthesized in oxalic, nitric, and hydrochloric acids. The 3rd Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 18th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Bangkok, Thailand, 24 April 2012.

- 14) Supattarasakda, K., Sirivat, A. (2012)  
Synthesis and characterization of size-controlled hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles via the chemical precipitation method. The 3rd Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 18th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Bangkok, Thailand, 24 April 2012.
- 15) Umsarika, P., Suphapol, P., Sirivat, A. (2012)  
Novel proton exchange sulfonated polyimide membrane for direct methanol fuel cell. The 3rd Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 18th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Bangkok, Thailand, 24 April 2012.
- 16) Rojanakatanyoo, S., Sirivat, A., Siemanont, K. (2012)  
Processing of iron nuggets from low grade iron ore. The 3rd Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and the 18th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Bangkok, Thailand, 24 April 2012.
- 17) Pinit, J., Sirivat, A. (2013)  
Electrochromic properties of poly(o-toluidine) coated on indium tin oxide (ITO) plastic. PETROMAT and PPC SYM 2013, Bangkok, Thailand, 23 April 2013.
- 18) Charoonrak, N., Sirivat, A. (2013)  
Development of poly(p-phenylene)/crosslinked poly( $\epsilon$ -caprolactone) as electroactive shape memory composite. PETROMAT and PPC SYM 2013, Bangkok, Thailand, 23 April 2013.
- 19) Kotaphan, P., Sirivat, A., Schwank, J. (2013)  
Composite membrane of sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and zeolite for direct methanol fuel cell applications. PETROMAT and PPC SYM 2013, Bangkok, Thailand, 23 April 2013.
- 20) Pairatwachapun S., Sirivat, A. (2013)  
Electrically-controlled release of acetylsalicylic acid from carrageenan hydrogel. PETROMAT and PPC SYM 2013, Bangkok, Thailand, 23 April 2013.
- 21) Srisawasdi, T., Sirivat, A., Jamieson A.M. (2013)  
Silk fibroin/polycarbazole composite as artificial muscle. PETROMAT and PPC SYM 2013, Bangkok, Thailand, 23 April 2013.
- 22) Watpathomsub, S., Jitkanka, S., Sirivat, A. (2014)  
Modified poly(ether ether ketone) and poly(phenylene ether ether sulfone) as proton exchange membrane for vanadium redox flow battery. PETROMAT and PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April 2014.
- 23) Korattanawittaya, S., Sirivat, A. (2014)

Preparation of graphene/natural rubber composite for compliant electrode applications. PETROMAT and PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April 2014.

- 24) Khamngoen, K., Sirivat, A. (2014)  
Chemical oxidation polymerization and characterization of poly o-anisidine nanoparticles. PETROMAT and PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April 2014.
- 25) Thongkham, P., Sirivat, A. (2014)  
Permeation study of indomethacin from polycarbazole/natural rubber blend film under electric field. PETROMAT and PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April 2014.
- 26) Pianmanakij, M., Sirivat, A., Siemanond, K., Changkhamchom, S. (2014)  
Improving PEM with sulfonated polysulfone and polyvinylidene fluoride/ZSM-5 composite membranes for direct methanol fuel cells. PETROMAT and PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April 2014.
- 27) Sangwan, W., Sirivat, A. (2015)  
Electrical responsive material base polycarbazole/alginate biocomposite hydrogel as an actuator. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.
- 28) Bunlengsuwan, P., Sirivat, A., Siemanond, K. (2015)  
Effect of sulfonated grapheme oxide on sulfonated polysulfone membrane for direct methanol fuel cell. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.
- 29) Choowongapichat, S., Sirivat, A. (2015)  
Development of natural rubber matrix using in electrical stimuli transdermal drug delivery drug application. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.

#### Oral Presentations

- 1) Chanthaanont, P., Sirivat, A. (2010)  
Electrical conductivity response of PEDOT-PSS/zeolite to SO<sub>2</sub>.  
RGJ-Ph.D. Congress XI, Chonburi, Thailand, 1-3 April 2010.
- 2) Changkhamchom, S., Sirivat, A. (2010)  
Electrical properties and methanol permeability of synthesized sulfonated poly(Ether ketone ether sulfone) (S-PEKES). RGJ-Ph.D. Congress XI, Chonburi, Thailand, 1-3 April 2010.
- 3) Sirivat, A. (2011)  
Development of conductive polymers for sensor actuator and drug delivery applications.  
37th Congress on Science and Technology of Thailand, Centara Grand Hotel, Bangkok Convention Center, 11 October 2011. [Invited Speaker]
- 4) Sirivat, A. (2012)

Conductive and Electroactive Polymers: Actuation and Drug Controlled Release. การประชุม  
นักวิจัยรุ่นใหม่ พบ. เมธีวิจัยอาวุโส สกว. ครั้งที่ 12, เพชรบุรี, 10-12 October 2012 [Invited Speaker]

- 5) Paradee, N., Sirivat, A. (2013)  
Electrically-assisted transdermal delivery of drug from Ca-alginate hydrogel.  
CEAP 2013, Bangkok, Thailand, 22 April 2013
- 6) Kamonsawas, J., Sirivat, A., Hormnirun, P. (2013)  
Sensitive and selective sensors based on poly(para-phenylene vinylene)/zeolite composites:  
Influence of alkaline cation. CEAP 2013, Bangkok, Thailand, 22 April 2013
- 7) Niamlang, S., Buranut, A., Niansiri, A., Sirivat, A. (2013)  
Controlled aloin release from crosslinked polyacrylamide hydrogel: Effect of mesh size,  
electric field strength and conductive polymer. CEAP 2013, Bangkok, Thailand, 22 April  
2013
- 8) Changkhamchom, S., Sirivat, A. (2013)  
Sulfonated poly(ether ketone ether sulfone) (S-PEKES)/zeolite proton exchange membranes  
for direct methanol fuel cell. CEAP 2013, Bangkok, Thailand, 22 April 2013
- 9) Tungkavet, T., Seetapan, N., Pattavarakorn, D., Sirivat, A. (2013)  
Effect of electric field and crosslinking ratios on stress relaxation of gelatin hydrogel.  
CEAP 2013, Bangkok, Thailand, 22 April 2013
- 10) Niamlang, S., Srithong, K., Pansuwan, N., Nakthae, S., Sirivat, A. (2014)  
Electronic controlled diffusion drug molecule in hydrogel. PETROMAT and PPC SYM 2014,  
Bangkok, Thailand, 22 April 2014.
- 11) Takkire, R., Samattai, S., Tangboriboon, N., Sirivat, A. (2014)  
Eggshells embedded in natural rubber latex glove to enhance physical and mechanical  
properties. PETROMAT and PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April 2014.
- 12) Wattanakul, K., Boonsitthichoke, P., Wongsuntirad, N., Meejajaroen, R., Sirivat, A. (2014)  
Preparation of electroPatCh electrode using in-situ silver nanoparticle filled-latex composite.  
PETROMAT and PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April 2014.
- 13) Tungkavet, T., Sirivat, A., Seetapan, N., Pattavarakorn, D. (2014)  
A study of electromechanical properties of gelatin for actuator application. PETROMAT and  
PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April 2014.
- 14) Changkhamchom, S., Sirivat, A. (2014)  
Methanol permeability and proton conductivity of a novel sulfonated poly(ether ketone ether  
sulfone) electrolyte membrane. PETROMAT and PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April  
2014.

- 15) Petcharoen, K., Sirivat, A. (2014)  
Bi-functional actuator material made of magnetite and polyurethane composite. PETROMAT and PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April 2014.
- 16) Kamonsawas, J., Sirivat, A. (2014)  
Electrical conductivity response of dPPV/zeolite Y composite towards ketone vapors: Effect of alkaline cation, PETROMAT and PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April 2014.
- 17) Prissanaroon-Quajai, W., Sirivat, A., Pigram, P., Brack, N. (2015)  
Potentiometric urea biosensor based on a urease-immobilized polypyrrole. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.
- 18) Tangboriboon, N., Samattai, S., Kamonsawas, J., Sirivat, A. (2015)  
Effect of thermo-mechanical properties of embedded alumina in natural rubber composite foams. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.
- 19) Niamlang, S., Nakthae, S., Sirivat, A. (2015)  
Controlled acid drug delivery from polyacrylamide hydrogel by electric field in transdermal drug delivery patch for diarrhea treatment of suckling pigs. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.
- 20) Kamonsawas, J., Sirivat, A. (2015)  
dPPV/zeolite Y composite response towards ketone vapors. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.
- 21) Petcharoen, K., Sirivat, A. (2015)  
Solid-state-soft actuator based on electroactive polymer and hybrid filler. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.
- 22) Paradee, N., Sirivat, A. (2015)  
Effect of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) morphology on electrically stimulated drug release from poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Ca-alginate hydrogel. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.

#### Poster Presentations

- 1) Kamonsawas, J., Sirivat, A. (2011)  
Induced interaction of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  with poly(P-phenylene vinylene) by mean of zeolite Y. SPIE Smart Structures/NDE, San Diego, California United States, 6-10 March 2011
- 2) Kunanuruksapong, R., Sirivat, A. (2011)  
Development of dielectric elastomers for electro-responsive applications. E-NETT 2011, The 7th Conference on Energy Network of Thailand, Phuket, Thailand, 3-5 May 2011.

- 3) Changkhamchom, S., Sirivat, A. (2011)  
Proton conductivity, methanol permeability, and thermal property of a novel sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) electrolyte membrane. E-NETT 2011, The 7th Conference on Energy Network of Thailand, Phuket, Thailand, 3-5 May 2011.
- 4) Chanthanont, P., Sirivat, A. (2011)  
Effect of univalent cation exchanged zeolites Y on electrical conductivity and response of PEDOT-PSS/zeolite Y Composites toward SO<sub>2</sub>. 2nd International Symposium Frontiers in Polymer Science, Centre de Congrès, Lyon, France, 29-31 May 2011.
- 5) Changkhamchom, S., Sirivat A. (2011)  
Sulfonated poly(ether ketone ether sulfone) (S-PEKES): Effect of sulfonation degrees on proton conductivities and methanol permeabilities. 2nd International Symposium Frontiers in Polymer Science, Centre de Congrès, Lyon, France, 29-31 May 2011.
- 6) Paradee, N., Sirivat, A. (2011)  
Preparation and characterization of alginate for controlled release application. Chiang Mai International Conference on Biomaterials & Applications (CMICBA), The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand, 9-10 August 2011.
- 7) Kunchornsup, W., Sirivat, Anuvat. (2011)  
Electromechanical responses of cellulosic gel prepared via 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid: Effects of electric field strength and temperature. 2nd Polymer Conference of Thailand (PCT-2), Chulabhorn Research Institute, Bangkok, Thailand, 20-21 October 2011.
- 8) Permpool, T., Aussawasathien, D., Wannatong, L., Sirivat, A. (2011)  
Electrical conductivity responses of polydiphenylamine/zeolite Y composites to halogenated hydrocarbons, 2nd Polymer Conference of Thailand (PCT-2), Chulabhorn Research Institute, Bangkok, Thailand, 20-21 October 2011.
- 9) Petcharoen, K., Sirivat, A. (2011)  
Electrical and magnetic properties of the size-controlled magnetite nanoparticles, 2nd Polymer Conference of Thailand (PCT-2), Chulabhorn Research Institute, Bangkok, Thailand, 20-21 October 2011.
- 10) Tungkavet, T., Seetapan, N., Pattavarakorn, D., Sirivat, A. (2011)  
Electrical response of nanowire polypyrrole/gelatin as an actuator, 2nd Polymer Conference of Thailand (PCT-2), Chulabhorn Research Institute, Bangkok, Thailand, 20-21 October 2011.
- 11) Umsarika, P., Supaphol P., Sirivat, A. (2012)  
Novel proton exchange membrane for direct methanol fuel cell. ACS 2012, San diego, USA,



25-29 March 2012.

- 12) Suephatthima, B., Sirivat, A. (2012)  
Electrochromic properties of poly (2,5- dimethoxy aniline) synthesized in various acids. ACS 2012, San diego, USA, 25-29 March 2012.
- 13) Kunchornsup, W., Sirivat, A. (2012)  
Electroactive 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid-microcrystalline cellulose gel for actuator application. CIMTEC 2012, Tuscany, Italy, 10-14 June 2012.
- 14) Paradee, N., Sirivat, A. (2012)  
Calcium-alginate hydrogel for electrically controlled drug release. CIMTEC 2012, Tuscany, Italy, 10-14 June 2012.
- 15) Kamonsawas J, Sirivat, A., Hörmnim, P., Prissanaroon-Ouajai, W. (2012)  
Poly(para-phenylene vinylene)/zeolite Y composites and electrical conductivity response towards ketone vapors. CIMTEC 2012, Tuscany, Italy, 10-14 June 2012.
- 16) Changkhamchom, S., Sirivat A. (2012)  
Novel sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) proton exchange membrane for using in DMFC. CIMTEC 2012, Tuscany, Italy, 10-14 June 2012.
- 17) Chanthanont, P., Sirivat, A. (2012)  
Electrical conductivity and response for PEDOT-PSS/ion-exchanged zeolite Y composites toward SO<sub>2</sub>. CIMTEC 2012, Tuscany, Italy, 10-14 June 2012.
- 18) Tungkavet, T., Seetapan, N., Pattavarakorn, D., Sirivat, A. (2012)  
Nanowire polypyrrole and gelatin hydrogels blend for electroactive application. CIMTEC 2012, Tuscany, Italy, 10-14 June 2012.
- 19) Petcharoen, K., Sirivat, A. (2012)  
The effect of reaction temperature and surface modification on magnetite nanoparticles. CIMTEC 2012, Tuscany, Italy, 10-14 June 2012.
- 20) Pempool, T, Assawasatien, D., Wannathong, L., Sirivat, A. (2012)  
Fabrication of polydiphenylamine and zeolite Y composites as a sensing material. CIMTEC 2012, Tuscany, Italy, 10-14 June 2012.
- 21) Kunchornsup, W., Sirivat, A. (2013)  
Polarizability investigation of 1-butyl-3-methylimidazolium cation in electroactive ionic liquid-cellulose gel actuator. SPIE 2013, San diego, USA, 10-14 March 2013.
- 22) Paradee, N., Sirivat, A. (2013)  
Electrically controlled release of tannic acid from calcium-alginate hydrogel. In

transdermal drug delivery application. SPIE 2013, San diego, USA, 10-14 March 2013.

- 23) Macksasitorn, S., Changkhamchom, S., Sirivat, A., Siemanond, K. (2013)  
Proton exchange membrane based on sulfonated poly(ether ether ketone and sulfonated poly(1,4-phenylene ether ether sulfone) for vanadium redox flow battery. SPIE 2013, San diego, USA, 10-14 March 2013.
- 24) Pinit, J., Sirivat, A. (2013)  
Study of poly(0-toluidine) as electrochromic properties coated on indium tin oxide (ITO). CEAP 2013, Bangkok, Thailand, 22 April 2013.
- 25) Petcharoen, K., Sirivat, A. (2013)  
Electrostrictive performance of thermoplastic elastomer polyurethanes under the influence of electric field. CEAP 2013, Bangkok, Thailand, 22 April 2013.
- 26) Charoonrak, N., Sirivat, A. (2013)  
Development of poly(E-caprolactone)/poly(P-phenylene) as electroactive shape memory polymer blend. CEAP 2013, Bangkok, Thailand, 22 April 2013.
- 27) Kotaphan, P., Sirivat, A., Schwank, J. (2013)  
Preparation and characterization of sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) composite membrane for direct methanol fuel cell. CEAP 2013, Bangkok, Thailand, 22 April 2013.
- 28) Chanthanont, P., Sirivat, A. (2013)  
Sensitivity and response of PEDOT-PSS/ion-exchanged zeolite Y composite towards SO<sub>2</sub>. CEAP 2013, Bangkok, Thailand, 22 April 2013.
- 29) Pairatwachapuri, S., Sirivat, A. (2013)  
Controlled transdermal delivery of acetylsalicylic acid from carrageenan hydrogel. CEAP 2013, Bangkok, Thailand, 22 April 2013.
- 30) Srisawasdi, T., Sirivat, A., Jamieson, A.M. (2013)  
Developments of polycarbazole/Silk fibroin hydrogel for artificial muscle. CEAP 2013, Bangkok, Thailand, 22 April 2013.
- 31) Permpool, T., Sirivat, A., Aussawasathien, D., Wannatong, L. (2013)  
Dealuminated polydiphenylamine/zeolite Y composite as a sensine material for halogenated Solvents. CEAP 2013, Bangkok, Thailand, 22 April 2013.
- 32) Kunchornsup, W., Sirivat, A. (2013)  
Electromechanical and dielectric properties of ionic liquid/cellulose gel. CEAP 2013, Bangkok, Thailand, 22 April 2013.

- 33) Petcharoen, K., Sirivat, A. (2013)  
Effect of electric field strength on the dielectrophoresis force and the electrostrictive strain of thermoplastic elastomer polyurethanes. *Frontiers in Polymer Science 2013, Spain, 21-23 May 2013.*
- 34) Pinit, J., Sirivat, A. (2013)  
Synthesis and characterizations of poly(*o*-toluidine) as electrochromic material. *Frontiers in Polymer Science 2013, Spain, 21-23 May 2013.*
- 35) Pairatwachapun, S., Sirivat, A. (2013)  
Polythiophene/carrageenan hydrogel as drug release matrix under electric field. *Frontiers in Polymer Science 2013, Spain, 21-23 May 2013.*
- 36) Kotaphan, P., Sirivat, A., Schwank, J. (2013)  
Sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) composite membranes filled by zeolite for direct methanol fuel cell. *Frontiers in Polymer Science 2013, Spain, 21-23 May 2013*
- 37) Charoonrak N., Sirivat, A. (2013)  
Development of poly(*para*-phenylene)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) as electroactive shape memory composite. *Frontiers in Polymer Science 2013, Spain, 21-23 May 2013.*
- 38) Srisawasdi, T., Sirivat, A., Jamieson, A.M. (2013)  
Silk fibroin/polycarbazole composite as artificial muscle. *Frontiers in Polymer Science 2013, Spain, 21-23 May 2013.*
- 39) Permpool, T., Sirivat, A., Aussawasathien, D. (2013)  
Development of polydiphenylamine/zeolite Y composites and electrical conductivity responses toward halogenated hydrocarbons. *EuroEAP 2013, Duebendorf, Switzerland, 25-26 June 2013.*
- 40) Tungkavet T., Seetapan, N., Pattavarakorn, D., Sirivat, A. (2013)  
Electromechanical properties of biocompatible gelatin as actuator. *EuroEAP 2013, Duebendorf, Switzerland, 25-26 June 2013.*
- 41) Kamonsawas J, Sirivat, A. (2014)  
Improvement of sensitive and selective properties of dPPV/zeolite Y composite towards 3 different ketone vapors. *BMMP 2014, Takayama, Japan, 24-27 January 2014.*
- 42) Petcharoen, K., Sirivat, A. (2014)  
Bending behavior of magnetite nanocomposites under magnetic and electric fields as a bi-functional smart material for biomimetic robots. *BMMP 2014, Takayama, Japan, 24-27 January 2014.*
- 43) Paradee, N., Sirivat, A. (2014)

- Controlled transdermal iontophoresis of drug from PEDOT/alginate hydrogel.  
BMMP 2014, Takayama, Japan, 24-27 January 2014.
- 44) Permpool, T., Sirivat, A., Ausawasathien, D. (2014)  
Synthesis of polydiphenylamine nanoparticle: Effects of surfactant type and concentration. BMMP 2014, Takayama, Japan, 24-27 January 2014.
- 45) Tungkavet, T., Seetapan, N., Pattavarakorn, D., Sirivat, A. (2014)  
Effect of electric field and multi-walled carbon nanotube concentration on the bending distance and dielectrophoresis force of multi-walled carbon nanotube blended with gelatin. BMMP 2014, Takayama, Japan, 24-27 January 2014.
- 46) Samattai, S., Takkire, R., Tangboriboon, N., Sirivat, A. (2014)  
Compliant electrode preparation from embedding eggshells in natural rubber latex films. PETROMAT and PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April 2014.
- 47) Boonsitthichoke, P., Wattanakul, K., Wongsuntirad, N., meejaijaroen, R., Sirivat, A. (2014)  
Preparation of electroPatch electrode from in-situ silver nanoparticle filled-latex composite via reduction. PETROMAT and PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April 2014.
- 48) Permpool, T., Aussawasathien, D., Sirivat, A. (2014)  
Polydiphenylamine/zeolite Y composites as a sensing material for halogenated solvents. PETROMAT and PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April 2014.
- 49) Paradee, N., Sirivat, A. (2014)  
Development of electrically triggered release of alginate hydrogel for transdermal drug delivery application. PETROMAT and PPC SYM 2014, Bangkok, Thailand, 22 April 2014.
- 50) Paradee, N., Sirivat, A. (2014)  
Electrically triggering drug release of poly(3,4-ethylenedioxy thiophene)/alginate hydrogel. MRS 2014, San Francisco, California, USA, 21-25 April 2014.
- 51) Permpool, T., Ausawasathien, D., Sirivat, A. (2014)  
Electrical conductivity responses of polydiphenylamine/zeolite Y composites toward halogenated hydrocarbons. MRS 2014, San Francisco, California, USA, 21-25 April 2014.
- 52) Korattanawittaya, S., Sirivat, A. (2014)  
Fabrication of compliant electrode based on natural rubber filled with graphene nanofiller. European Biotechnology Congress 2014, Lecce, Italy, 15-18 May 2014.
- 53) Khamngoen, K., Sirivat, A. (2014)  
Synthesis and characterization of doped form of poly o-anisidine nanoparticles by chemical oxidation polymerization for biosensor and bioactuator, European Biotechnology Congress 2014, Lecce, Italy, 15-18 May 2014.

- 54) Thorngkham, P., Sirivat, A. (2014)  
Electrically Controlled Release of Indomethacin from Polycarbazole/ Natural Rubber Blend Film. European Biotechnology Congress 2014, Lecce, Italy, 15-18 May 2014.
- 55) Pianmanakij, M., Sirivat, A., Siemanond (2014)  
Sulfonated polysulfone and polyvinylidene fluoride membranes for Direct Methanol Fuel cell. European Biotechnology Congress 2014, Lecce, Italy, 15-18 May 2014.
- 56) Petcharoen, K., Sirivat, A. (2014)  
Electromechanical performance of magnetite nanoparticle and polyurethane composite. IC-MAST 2014, Bilbao, Spain, 8-11 June 2014.
- 57) Kamonsawas, J., Sirivat, A. (2014)  
The selective ketone vapor sensor based on poly(p-phenylene vinylene)/zeolite Y composites. IC-MAST 2014, Bilbao, Spain, 8-11 June 2014.
- 58) Paradee, N., Sirivat, A. (2014)  
Electric-field triggered controlled drug release from PEDOT/alginate hydrogel. IC-MAST 2014, Bilbao, Spain, 8-11 June 2014.
- 59) Permpool, T., Aussawasathien, D., Sirivat, A. (2014)  
Emulsion polymerization and characterization of polydiphenylamine nanoparticles. IC-MAST 2014, Bilbao, Spain, 8-11 June 2014.
- 60) Tungkavet, T., Seetapan, N., Pattavarakorn, D., Sirivat, A. (2014)  
Effect of electric field on multi-wall carbon nanotube/gelatin hydrogel composites in the enhancement of deflection distance and dielectrophoresis force. IC-MAST 2014, Bilbao, Spain, 8-11 June 2014.
- 61) Petcharoen, K., Sirivat, A. (2014)  
Performance of magneto-electro-responsive material in bending actuation. EMSA 2014, Vienna, Austria, 6-9 July 2014.
- 62) Petcharoen, K., Sirivat, A. (2015)  
Electromechanical and electrostrictive behavior of polyurethane: effects of urethane type. SPIE 2015, San Diego, California, United States, 8-12 March 2015.
- 63) Paradee, N., Sirivat, A. (2015)  
Morphological enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in alginate hydrogel for electrically controlled drug release. SPIE 2015, San Diego, California, United States, 8-12 March 2015.
- 64) Tungkavet, T., Sirivat, A. (2015)

Stress relaxation behavior in the effect of electric field and degree of crosslinking on gelatin hydrogels: time-electric field superposition. SPIE 2015, San Diego, California, United States, 8-12 March 2015.

- 65) Permpool, T., Sirivat, A., Aussawasathien, D. (2015)  
Synthesis of polydiphenylamine nanoparticles: effect of surfactant type and concentration. SPIE 2015, San Diego, California, United States, 8-12 March 2015.
- 66) Kamonsawas, J., Sirivat, A. (2015)  
Enhanced the interaction of dPPV/zeolite Y composites towards ketone vapors: effect of transition metals. SPIE 2015, San Diego, California, United States, 8-12 March 2015.
- 67) Phasuksom, K., Sirivat, A. (2015)  
Effects of surfactant and oxidant on morphology and conductivity of polyindole synthesized by emulsion polymerization. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.
- 68) Thanmarungsan, N., Sirivat, A. (2015)  
Poly(lactic acid) filled with various plasticizers for using in actuator applications. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.
- 69) Choeichom, P., Sirivat, A. (2015)  
Synthesis of poly(p-phenylene) nanoparticles via chemical oxidative polymerization. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.
- 70) Boonsitthichoke, P., Sirivat, A. (2015)  
Preparation of multiwalled carbon nanotubes/natural rubber composite for compliant electrode application. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.
- 71) Changkhamchom, S., Sirivat A. (2015)  
Molecular sieve 13X mixed with sulfonated poly(ether ketone ether sulfone) (S-PEKES)/ poly(phenylene ether ether sulfone) (PPEES) blended membrane for DMFC. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.
- 72) Permpool, T., Sirivat, A., Aussawasathien, D. (2015)  
Effects of surfactant type and concentration based on emulsion polymerization of polydiphenylamine nanoparticles. PETROMAT and PPC SYM 2015, Bangkok, Thailand, 21 April 2015.
- 73) Choowongapichat, S., Sirivat, A. (2015)  
Development of natural rubber matrix using in electrical stimuli transdermal drug delivery application. *Frontiers In Polymer Science*, Riva del Garda, Italy, 20-22 May 2015.
- 74) Choeichom, P., Sirivat, A. (2015)

Poly(p-phenylene)/ZSM-5 zeolite composites as CO and SO<sub>2</sub> sensing materials. *Frontiers in Polymer Science*, Riva del Garda, Italy, 20-22 May 2015.

- 75) Bunlengsuwan, P., Pianmanakij, M., Changkhamchom, S., Sirivat, A., Siemanond, K. (2015)  
Development of sulfonated polysulfone/zeolite Y composite membranes for direct methanol fuel cell. *Frontiers in Polymer Science*, Riva del Garda, Italy, 20-22 May 2015.
- 76) Sangwan, W., Sirivat, A. (2015)  
Electrical responsive material based polycarbazole and alginate bio-composite hydrogel as an actuator. *Frontiers in Polymer Science*, Riva del Garda, Italy, 20-22 May 2015.