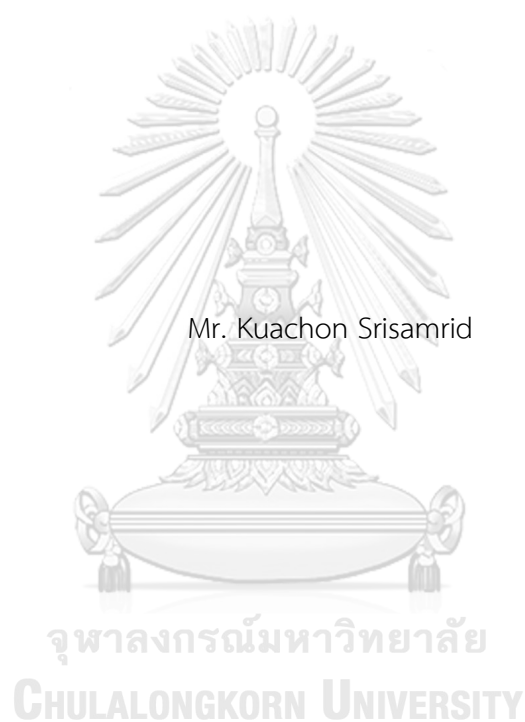


การเตรียมพีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิตผ่านราฟต์อิมัลชันพอลิเมอไรเซชันและไฮบริดเมมเบรน  
สำหรับเพอร์แวกพอร์เซชัน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2562  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF PMMA-SILICA NANOCOMPOSITES VIA RAFT EMULSION  
POLYMERIZATION AND HYBRID MEMBRANE FOR PERVAPORATION



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมพีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิตผ่านราฟต์ อิมัลชันพอลิเมอไรเซชันและไฮบริดเมมเบรนสำหรับเพอร์แ พอเรชัน
โดย	นายเกื้อชนม์ ศรีสัมพันธ์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย อนุญาติให้นักศึกษา  
การศึกษิตตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ทิณชี่ระนันท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุวดี ก้องพารากุล)

เกื้อชนม์ ศรีสัมฤทธิ์ : การเตรียมพีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิตผ่านRAFTอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันและไฮบริดเมมเบรนสำหรับเพอร์แวกพอเรชัน . ( PREPARATION OF PMMA-SILICA NANOCOMPOSITES VIA RAFT EMULSION POLYMERIZATION AND HYBRID MEMBRANE FOR PERVAPORATION ) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร.ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ

พีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิตอิมัลชันถูกสังเคราะห์ผ่านRAFTอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันควบคู่กับเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน งานวิจัยนี้ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารมาโคร-RAFT และปริมาณอนุภาคซิลิกาต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ ขนาดอนุภาคเฉลี่ย และประสิทธิภาพการท่อน้ำซิลิกาพบว่า พีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิตมีค่าร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ที่สูง ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่า 57.6 นาโนเมตร ที่ภาวะการเติมอนุภาคซิลิการ้อยละ 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิตแสดงโครงสร้างอนุภาคแกน-เปลือกระดับนาโน จากนั้นเตรียมยางธรรมชาติ/พีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกาไฮบริดเมมเบรนด้วยวิธีผสมโดยตรง ผลที่ได้แสดงให้เห็นความสามารถในการพัฒนาสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของพีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิตในไฮบริดเมมเบรน และมากกว่านั้นการประยุกต์ใช้ไฮบริดเมมเบรนในกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน อนุภาคพีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิตสามารถเพิ่มค่าการซึมผ่านของน้ำและประสิทธิภาพการแยกในยางธรรมชาติ/พีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกาไฮบริดเมมเบรน โดยการปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรนยางธรรมชาติให้มีค่าสมบัติชอบน้ำสูงขึ้น ดังนั้นพีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิตมีศักยภาพที่จะนำไปใช้เป็นส่วนตัวเติมประสิทธิภาพสูงสำหรับเทคโนโลยีการแยกสาร

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 6071913323 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: nanoparticle, nanocomposites, RAFT polymerization, pervaporation, alcohol separation

Kuachon Srisamrid : PREPARATION OF PMMA-SILICA NANOCOMPOSITES VIA RAFT EMULSION POLYMERIZATION AND HYBRID MEMBRANE FOR PERVAPORATION . Advisor: Assoc. Prof. Dr. SIRILUX POOMPRADUB Co-advisor: Prof. Dr. PATTARAPAN PRASASSARAKICH

PMMA-SiO<sub>2</sub> nanocomposite emulsion was successfully synthesized via a combining reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) emulsion polymerization and differential microemulsion polymerization (DMP). The effects of macro-RAFT agent concentration and silica loading on the monomer conversion, average particle size and silica encapsulation efficiency were investigated. The PMMA-SiO<sub>2</sub> nanocomposites with high monomer conversion and average particle size of 57.6 nm were obtained at a low silica loading (10% by weight of monomer). The TEM morphology of PMMA-SiO<sub>2</sub> nanocomposites exhibited the nanosized core-shell structure. The NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> membrane was prepared by a direct blending, resulting in the improvement of thermal and mechanical properties of PMMA-SiO<sub>2</sub> nanocomposites in hybrid membrane. Moreover, in pervaporation process application, the PMMA-SiO<sub>2</sub> nanocomposites could improve the water permeability with great separation efficiency in hybrid membrane by increasing the hydrophilicity of NR phase. Thus, the PMMA-SiO<sub>2</sub> nanocomposites show the great potential to be used as effective filler in membrane for high performance separation technology.

Field of Study: Chemical Technology

Academic Year: 2019

Student's Signature .....

Advisor's Signature .....

Co-advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์การเตรียมพีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิตผ่านราฟต์อิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน และไฮบริดเมมเบรนสำหรับเพอร์เมอเรชันฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้เพราะการสนับสนุนและช่วยเหลือจากบุคคลที่เป็นที่เคารพรักของผู้วิจัย จึงมีความต้องการจะกล่าวขอบคุณต่อบุคคลและนิติบุคคล ผู้ซึ่งสำคัญอย่างยิ่งต่อตัวผู้วิจัยผ่านกิตติกรรมประกาศฉบับนี้

กราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ และ รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่คอยแนะนำให้คำปรึกษา ช่วยเหลือและให้กำลังใจในการทำงานตลอดระยะเวลาในการจัดทำวิทยานิพนธ์

ขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ทิพย์ชिरะนันท์ กรรมการการสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุวดี ก้องพารากุล ที่สละเวลามาเป็นกรรมการสอบจากนอกมหาวิทยาลัย สำหรับการสอบวิทยานิพนธ์ ตลอดจนการให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์ที่สุด

ขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิคและภาควิชาเคมี รวมไปถึงบุคลากรและนักวิจัยของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ให้คำแนะนำคอยช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัยอย่างเต็มที่เพื่อให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอบพระคุณภาควิชาเคมีเทคนิคสำหรับสถานที่และสิ่งอำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัย รวมถึงทุนอุดหนุนการศึกษาที่สำคัญต่อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นอย่างมาก

และสุดท้ายนี้ ผู้วิจัยมีความยินดีอย่างยิ่งที่จะกล่าวขอบคุณเพื่อน ๆ และครอบครัวอันเป็นที่รักของผู้วิจัยที่คอยให้กำลังใจและสนับสนุนผู้วิจัยจนสามารถสำเร็จการศึกษาได้อย่างภาคภูมิใจและมีเกียรติ

เกื้อชนม์ ศรีสัมฤทธิ์

## สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	ง
กิตติกรรมประกาศ .....	จ
สารบัญ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	2
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์.....	3
2.1 ไมโครอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน (Microemulsion polymerization).....	3
2.2 ราฟต์พอลิเมอร์ไรเซชัน .....	7
2.3 การดัดแปรพื้นผิวของซิลิกา (Silica surface modification).....	11
2.4 พอลิเมอร์-ซิลิกานาโนคอมพอสิต (polymer-silica nanocomposites).....	14
2.5 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต.....	17
2.6 การแยกด้วยเมมเบรน (Membrane separation).....	19
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	23
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ .....	23
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี .....	23
3.3 แผนภูมิขั้นตอนการสังเคราะห์พีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิตและไฮบริดเมมเบรน ...	25

3.4	วิธีการทดลอง.....	26
3.4.1	การเตรียมสารมาโคร-กราฟต์.....	26
3.4.2	การตัดแปรพื้นผิวนาโนซิลิกา.....	26
3.4.3	การเตรียม PMMA-SiO <sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตอีมีลชัน.....	27
3.5	การวิเคราะห์นาโนคอมพอสิตอีมีลชัน.....	28
3.5.1	การคำนวณค่าการเปลี่ยนมอโนเมอร์.....	28
3.5.2	การคำนวณร้อยละประสิทธิภาพการห่อหุ้มซิลิกา.....	28
3.5.3	การวิเคราะห์หาขนาดเฉลี่ยของอนุภาคนาโนคอมพอสิต.....	29
3.5.4	การวิเคราะห์หุ้มฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์แทรนส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	29
3.5.5	การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี.....	29
3.5.6	การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิคเจลเพอร์มีเอชันโครมาโตกราฟี.....	29
3.5.7	การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	30
3.6	การเตรียมไฮบริดเมมเบรน (NR/PMMA-SiO <sub>2</sub> hybrid membrane).....	30
3.6.1	การเตรียมไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-SiO <sub>2</sub> .....	30
3.6.2	การเตรียม PDMS/NR/PMMA-SiO <sub>2</sub> ไฮบริดเมมเบรน.....	30
3.7	การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของไฮบริดเมมเบรน.....	31
3.7.1	การทดสอบเสถียรภาพความร้อนของไฮบริดเมมเบรน.....	31
3.7.2	การทดสอบสมบัติแรงดึง (Tensile properties).....	31
3.7.3	การทดสอบสมบัติชอบน้ำ (Contact angle measurement).....	31
3.7.4	การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	32
3.7.5	การทดสอบหาค่าการบวมตัวของไฮบริดเมมเบรนในสารละลายโทลูอีน.....	32



3.7.6 การทดสอบหาความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางในไฮบริดเมมเบรน .....	32
3.7.7 การทดสอบความสามารถในการซึมผ่านของไฮบริดเมมเบรนด้วยกระบวนการเพอร์ แวกอเรชัน .....	33
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	35
4.1 ผลของปริมาณสารมาโคร-กราฟต์ต่อ PMMA emulsion.....	35
4.2 ผลของปริมาณอนุภาคซิลิกาต่อ PMMA-SiO <sub>2</sub> emulsion .....	38
4.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคซิลิกาต่อ PMMA-SiO <sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต .....	40
4.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของ PMMA-SiO <sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต .....	42
4.5 สมบัติของไฮบริดเมมเบรน .....	44
4.5.1 เสถียรภาพทางความร้อนของไฮบริดเมมเบรน .....	45
4.5.2 สมบัติเชิงกลของไฮบริดเมมเบรน.....	48
4.5.3 ค่าสัดส่วนการบวม ความหนาแน่นพันธะเชื่อมขวางและมุมสัมผัสผิวน้ำของ ไฮบริดเมมเบรน .....	49
4.6 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของไฮบริดเมมเบรน .....	51
4.7 ประสิทธิภาพของไฮบริดเมมเบรนสำหรับกระบวนการเพอร์แวกอเรชัน .....	54
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	58
5.1 สรุปผลการทดลองการเตรียม PMMA-SiO <sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต .....	58
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	60
ภาคผนวก ก องค์ประกอบของยางธรรมชาติ .....	62
ภาคผนวก ข ข้อมูลการสังเคราะห์ PMMA-SiO <sub>2</sub> emulsion .....	63
ภาคผนวก ค ข้อมูลดิบน้ำหนักโมเลกุลของพีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิต .....	64
ภาคผนวก ง องค์ประกอบของไฮบริดเมมเบรนชนิดต่าง ๆ .....	66
ภาคผนวก จ การคำนวณค่าสัดส่วนการบวมและค่าความหนาแน่นพันธะเชื่อมขวาง .....	67

ภาคผนวก ฉ ข้อมูลของมูมส์คัสหยดน้ำของไฮบริดเมมเบรน..... 69

ภาคผนวก ช ข้อมูลดิบของการทดสอบสมบัติเชิงกลของไฮบริดเมมเบรน ..... 70

ภาคผนวก ซ กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของเอทานอล ..... 72

ภาคผนวก ฌ ข้อมูลการทดลองเพอร์เวอเรชัน..... 73

ภาคผนวก ญ SEM ไมโครกราฟของพื้นผิวไฮบริดเมมเบรน ..... 74

บรรณานุกรม..... 75

ประวัติผู้เขียน..... 84



## สารบัญรูป

รูปภาพที่ 2.1 แผนภาพเฟสไดอะแกรมของระบบหลายองค์ประกอบ.....	3
รูปภาพที่ 2.2 แผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยาของระบบน้ำมันในน้ำ (oil-in-water) ไมโครอิมัลชัน...	4
รูปภาพที่ 2.3 แผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยาของดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน.....	6
รูปภาพที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาราด์พอลิเมอไรเซชัน.....	8
รูปภาพที่ 2.5 แผนภาพแสดงการจับตัวเป็นก้อนของอนุภาคในพอลิเมอร์เมทริกซ์.....	12
รูปภาพที่ 2.6 แบบจำลองกลไกการควบคุมโซเลนเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของซิลิกา.....	14
รูปภาพที่ 2.7 แผนภาพจำลองกระบวนการเพอร์แวกพอร์เรชัน (a) เพอร์แวกพอร์เรชันแบบสุญญากาศ (b) เพอร์แวกพอร์เรชันแบบใช้แก๊สเป่าไล่.....	20
รูปภาพที่ 2.8 แบบจำลองกลไกการเคลื่อนที่ของอนุภาคในเมมเบรน.....	21
รูปภาพที่ 3.1 แผนภูมิขั้นตอนการสังเคราะห์พีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิต.....	25
รูปภาพที่ 3.2 แผนภาพแสดงชุดการทดลองกระบวนการเพอร์แวกพอร์เรชัน.....	34
รูปภาพที่ 4.1 ผลของปริมาณสารมาโครราฟต์ต่อลักษณะ PMMA emulsion.....	37
รูปภาพที่ 4.2 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และกราฟการแจกแจงขนาดอนุภาคโดยเทคนิค DLS ของ PMMA emulsion.....	37
รูปภาพที่ 4.3 ผลของปริมาณซิลิกาต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ย และประสิทธิภาพการห่อหุ้มซิลิกา PMMA-SiO <sub>2</sub> emulsion.....	39
รูปภาพที่ 4.4 ผลของปริมาณสารมาโครราฟต์ต่อลักษณะ PMMA-SiO <sub>2</sub> emulsion.....	40
รูปภาพที่ 4.5 รูปภาพ TEM ลักษณะสัณฐานของ PMMA-SiO <sub>2</sub> emulsion.....	41
รูปภาพที่ 4.6 ATR-FTIR สเปกตรัมของ นาโนซิลิกาดัดแปร นาโนซิลิกา และ PMMA-SiO <sub>2</sub> .....	43
รูปภาพที่ 4.7 <sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมของ PMMA-SiO <sub>2</sub> และสารมาโคร-ราฟต์.....	43

รูปภาพที่ 4.8 แผนภาพกลไก a) การสังเคราะห์สารมาโคร-ราฟต์ b) การตัดแปรพื้นผิวอนุภาคซิลิกา และ c) การสังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต.....44

รูปภาพที่ 4.9 กราฟเทอร์โมแกรมและ DTG เปรียบเทียบสมบัติทางความร้อน.....46

รูปภาพที่ 4.10 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเมมเบรนยางธรรมชาติและไฮบริดเมมเบรน.....48

รูปภาพที่ 4.11 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดภาคตัดขวางของไฮบริดเมมเบรนที่สัดส่วนการเติมอนุภาคซิลิกาที่ต่างกัน.....52

รูปภาพที่ 4.12 รูปภาพของลักษณะผิวไฮบริดเมมเบรนที่เตรียมได้.....53

รูปภาพที่ 4.13 โครงสร้างเคมีของพอลิไดเมทิลไซลอกเซน (polydimethylsiloxane, PDMS).....56

รูปภาพที่ 4.14 ผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตต่อค่าฟลักซ์รวม.....57

รูปภาพที่ ค-1 ผลจากการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของ PMMA-Si<sub>10</sub>.....64

รูปภาพที่ ค-2 ผลจากการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของ PMMA-Si<sub>15</sub>.....64

รูปภาพที่ ค-3 ผลจากการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของ PMMA-Si<sub>20</sub>.....65

รูปภาพที่ ซ-1 กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของสารละลายเอทานอล.....72

รูปภาพที่ ญ-1 แสดงภาพ SEM ไมโครกราฟของ.....74

**สารบัญตาราง**

ตารางที่ 2.1 สารควบคุมไซเลนทั่วไปที่ใช้ในการดัดแปรพื้นผิวของซิลิกา.....13

ตารางที่ 3.1 ส่วนประกอบของการสังเคราะห์.....27

ตารางที่ 3.2 ส่วนประกอบของการสังเคราะห์.....28

ตารางที่ 4.1 ผลของปริมาณสารมาโคร-ราฟต์ต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ย PMMA และร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์.....36

ตารางที่ 4.2 ผลของปริมาณซิลิกาต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ย PMMA-SiO<sub>2</sub> ร้อยละปริมาณของแข็งประสิทธิภาพการห่อหุ้มซิลิกาและร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์.....39

ตารางที่ 4.3 ผลของปริมาณซิลิกาต่อค่าน้ำหนักโมเลกุลของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต.....41

ตารางที่ 4.4 ผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของไฮบริดเมมเบรน.....47

ตารางที่ 4.5 ผลของปริมาณซิลิกาต่อค่าสัดส่วนการบวม ความหนาแน่นพันธะเชื่อมขวางและมุมสัมผัสหยดน้ำของไฮบริดเมมเบรน.....50

ตารางที่ 4.6 ผลของความเข้มข้นเอทานอลใน feed ต่อค่าฟลักซ์ และสัมประสิทธิ์การแยกของไฮบริดเมมเบรน 70NR/PMMA-Si<sub>15</sub> (4.5 %Si).....54

ตารางที่ 4.7 ผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต ต่อค่าฟลักซ์ และสัมประสิทธิ์การแยกของไฮบริดเมมเบรน.....57

ตารางที่ ก-1 สมบัติของน้ำยางธรรมชาติ.....62

ตารางที่ ข-1 ตารางการทดลองผลของปริมาณซิลิกาต่อสมบัติของ PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion.....63

ตารางที่ ง-1 ตารางแสดงองค์ประกอบของไฮบริดเมมเบรนแต่ละชนิด.....66

ตารางที่ ฉ-1 ตารางข้อมูลมุมสัมผัสหยดน้ำของเมมเบรนและไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-SiO<sub>2</sub>.....69

ตารางที่ ช-1 ตารางแสดงผลการทดสอบสมบัติเชิงกลด้านความทนต่อแรงดึงของไฮบริดเมมเบรน...70

ตารางที่ ช-2 ตารางแสดงผลการทดสอบสมบัติเชิงกลค่าร้อยละที่จุดขาดและค่า 300% มอดุลัสของไฮบริดเมมเบรน.....71

ตารางที่ ช-1 แสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 1040 cm-1 ของสารละลายมาตรฐานเอทานอลด้วยเทคนิค ATR-FTIR สเปกโทรสโกปี.....72

ตารางที่ ฉ-1 ตารางข้อมูลจากการทดสอบไฮบริดเมมเบรนด้วยกระบวนการเพอร์แวกเรชัน.....73



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันงานวิจัยวัสดุพอลิเมอร์ ได้รับความสนใจอย่างมากทั้งในด้านการสังเคราะห์วัสดุชนิดใหม่ หรือการพัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์เพื่อให้มีประสิทธิภาพ และความคุ้มค่าต่อการประยุกต์ต่อยอดในระดับอุตสาหกรรม หนึ่งในกลุ่มของวัสดุที่ได้รับการพัฒนามาอย่างต่อเนื่องคือ พอลิเมอร์-ซิลิกาคอมพอสิต ซึ่งเป็นวัสดุที่มีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้ทั้งในด้านการพัฒนาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ การผลิตยา สารกึ่งตัวนำ ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร และรวมไปถึงการผลิตเมมเบรน [1] อนุภาคนาโนซิลิกาเป็นอนุภาคอินทรีย์ทั่วไปที่นิยมใช้กันอย่างมากในด้านการพัฒนาวัสดุนาโนคอมพอสิตเนื่องจากสามารถกราฟต์พอลิเมอร์ลงบนพื้นผิวได้ดี ราคาถูก ควบคุมการเกิดได้ง่าย และมีการนำไปประยุกต์ใช้เพิ่มประสิทธิภาพให้แก่วัสดุได้อย่างกว้างขวาง [2] แต่ลักษณะโครงสร้างโดยปกติแล้ว อนุภาคของซิลิกานั้นไม่สามารถเข้ากับพอลิเมอร์ได้ เนื่องจากความมีขั้วสูงของอนุภาคซิลิกา และความมีขั้วต่ำของพอลิเมอร์ เป็นผลให้เกิดการจับตัวเป็นแอกโกลเมอเรตของซิลิกา ดังนั้นอนุภาคซิลิกาที่นำมาใช้จำเป็นต้องได้รับการดัดแปรพื้นผิวด้วยสารควบคู่ไซเลน (silane coupling agents) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกาะติดระหว่างอนุภาคซิลิกาและพอลิเมอร์ อนุภาคซิลิกาที่ถูกพอลิเมอร์กราฟต์ลงบนพื้นผิวจะมีสมบัติชอบน้ำ (hydrophilicity) ที่เปลี่ยนไปเป็นผลซิลิกากราฟต์พอลิเมอร์ที่ได้ สามารถกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้ดี

ปัจจุบันนี้เทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์หลายวิธีได้ถูกปรับเพื่อนำมาใช้เตรียมพอลิเมอร์-ซิลิกานาโนคอมพอสิต วิธีที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดคือเทคนิค Controlled/living radical polymerization (CLRP) งานวิจัยนี้จึงให้ความสนใจกับวิธีราฟต์พอลิเมอไรเซชัน (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, RAFT polymerization) ซึ่งเป็นประเภทหนึ่งของเทคนิค CLRP ที่สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีลักษณะโครงสร้างชัดเจน น้ำหนักโมเลกุลสูง และช่วงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบ [3] ก่อนหน้านี้ด้วยปัญหาของกลไกการเกิดปฏิกิริยาของราฟต์พอลิเมอไรเซชัน เช่นอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้า ไม่สามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุล และอิมัลชันของผลิตภัณฑ์ที่มีเสถียรภาพต่ำเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่าง

RAFT agent กับสารลดแรงตึงผิว ด้วยปัญหาเหล่านี้สารราฟต์ (RAFT agent) จึงได้ถูกพัฒนาให้มีโครงสร้างที่สามารถละลายน้ำได้และสามารถใช้ในการทำปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันได้ โดยปราศจากสารลดแรงตึงผิวอีกด้วย ยิ่งไปกว่านั้นอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นกระบวนการอุตสาหกรรมกระบวนการหนึ่งที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากสารเคมีในปฏิกิริยามีความหนืดใกล้เคียงน้ำ จึงสามารถจัดการกับปัญหาความร้อนได้ดี ดังนั้นปฏิกิริยาราฟต์พอลิเมอร์ไรเซชันจึงนำมาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุนาโนคอมพอสิต

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิเมอร์-ซิลิกานาโนคอมพอสิตผ่านราฟต์อิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน (RAFT emulsion polymerization) ควบคู่กับเทคนิค Differential Microemulsion Polymerization (DMP) ซึ่งเป็นเทคนิคหนึ่งของอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยพอลิเมอร์ที่เลือกมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุนาโนคอมพอสิตคือพอลิเมทิลเมทาคริเลต (poly(methyl methacrylate), PMMA) และเตรียมไฮบริดเมมเบรน (hybrid membrane) ยางธรรมชาติที่ผสมพอลิเมอร์-ซิลิกานาโนคอมพอสิต เพื่อนำไปทดสอบสมบัติของยางที่เพิ่มประสิทธิภาพด้วยนาโนคอมพอสิต เช่น สมบัติเชิงกล เสถียรภาพความร้อน และความสามารถของเมมเบรนโดยกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน (pervaporation process) ของการแยกสารละลายผสมเอทานอล-น้ำ

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกา (PMMA-SiO<sub>2</sub>) นาโนคอมพอสิตผ่านราฟต์อิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันและศึกษาสมบัติของวัสดุ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต
- 1.2.2 เตรียมไฮบริดเมมเบรนสำหรับเพอร์แวกพอเรชันของสารละลายผสมเอทานอล-น้ำและศึกษาสมบัติของเมมเบรน

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้มาซึ่งภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตผ่านราฟต์อิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันแบบราฟต์อิมัลชันและไฮบริดเมมเบรนที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการแยกเอทานอลและน้ำด้วยกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน

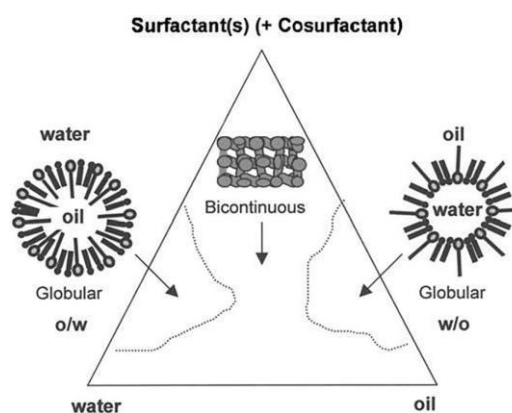


## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

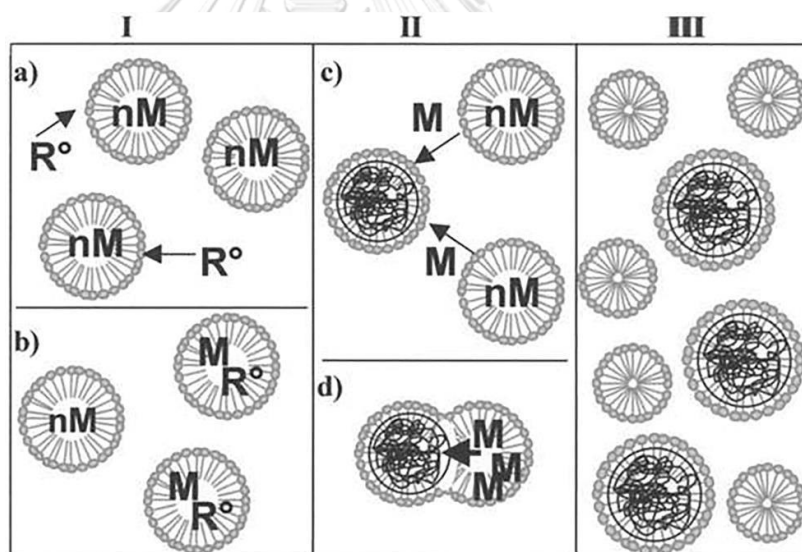
#### 2.1 ไมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน (Microemulsion polymerization)

ไมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตได้อย่างมีประสิทธิภาพทั้งในด้าน การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโน การแจกแจงของขนาดและน้ำหนักโมเลกุลในช่วงแคบและ ผลิตภัณฑ์ที่มีเสถียรภาพสูง โดยแรกเริ่มเป็นการรายงานการวิจัยของ Stoffer และคณะ [4] ในปีช่วงปี ค.ศ.1980 พบว่าปริมาณของสารลดแรงตึงผิวและมอนอเมอร์ส่งผลโดยตรงต่อกระบวนการและขนาดของอนุภาคที่เกิดขึ้นในกระบวนการนี้ โดยทั่วไปไมโครอิมัลชันจะกระจายตัวอยู่ในสารละลายที่ไม่เข้ากัน สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนของพอลิเมอร์ได้ในช่วงขนาด 10-100 นาโนเมตร ไมโครอิมัลชันจึงเป็นเทคนิคการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตที่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ได้มากมายหลายชนิดเนื่องจากเสถียรภาพของผลิตภัณฑ์ สมบัติโปร่งแสง และความสามารถในการละลายเมื่ออยู่ในระบบที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิว **รูปภาพที่ 2.1** แสดงภาพของหยดขนาดเล็กของน้ำในน้ำมัน (water in oil) หรือน้ำมันในน้ำ (oil in water) จะถูกล้อมรอบด้วยสารลดแรงตึงผิว แรงตึงผิวในหยดของน้ำที่ต่ำมากส่งผลให้เกิดสารในรูปอิมัลชันขึ้นทันที แต่เทคนิคนี้ยังมีข้อด้อยอยู่ตรงที่ปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่จะทำให้อิมัลชันคงรูปได้นั้นจำเป็นต้องใช้ในปริมาณมาก (ร้อยละ 10-15 ของน้ำหนักมอนอเมอร์) [5] ซึ่งวิธีแก้ไขปัญหานี้จะกล่าวถึงในส่วนถัดไป



**รูปภาพที่ 2.1** แผนภาพเฟสไดอะแกรมของระบบหลายองค์ประกอบ ทั้งระบบน้ำมันในน้ำ (ซ้าย) และระบบน้ำในน้ำมัน (ขวา) [5]

กลไกของการเกิดปฏิกิริยาไมโครอิมัลชันพอลิเมอร์เซชันคล้ายกับปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมอร์เซชันทั่วไป แต่มีการใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณมาก กลไกของไมโครอิมัลชันพอลิเมอร์เซชันของอิมัลชันชนิดน้ำมันในน้ำ (oil-in-water emulsion) แสดงให้เห็นในรูปภาพที่ 2.2 สามารถอธิบายได้ว่า ในขั้นแรกของปฏิกิริยา สารตัวริเริ่มที่อยู่ในรูปแรดิคอลเคลื่อนที่เข้าสู่ภายในหยดน้ำมัน (ตัวริเริ่มที่ละลายในน้ำ) หรือเป็นการสร้างสารแรดิคอลภายในหยดน้ำมัน (ตัวริเริ่มที่ละลายน้ำมัน) ในขั้นที่ 2 (รูปภาพที่ 2.2 c และ d) อนุภาคพอลิเมอร์ภายในหยดน้ำมันจะค่อย ๆ เกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่แพร่เข้ามาจากหยดน้ำมันรอบข้าง หรือการชนกันของหยดน้ำมันรอบข้างก็สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมอร์เซชันได้เช่นกัน และอนุภาคของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะมีขนาดใหญ่ขึ้นและอยู่ในรูปของไมเซลล์ ในขั้นสุดท้ายของปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันอนุภาคของพอลิเมอร์จะเข้าร่วมกับไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิวเพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีเสถียรภาพในรูปอิมัลชัน



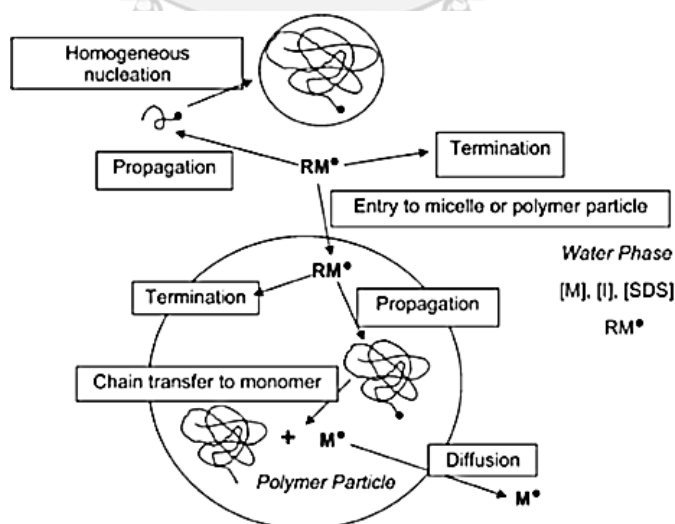
**รูปภาพที่ 2.2** แผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยาของระบบน้ำมันในน้ำ (oil-in-water) ไมโครอิมัลชัน (I) แรดิคอลทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในหยดน้ำมันขนาดเล็ก a) ตัวริเริ่มละลายน้ำ b) ตัวริเริ่มละลายในน้ำมัน (II) อนุภาคก่อตัวขึ้น c) มอนอเมอร์แพร่เข้ามาจากหยดน้ำมันอื่น d) การรวมตัวของหยดน้ำมัน (III) ปฏิกิริยาสิ้นสุดอนุภาคของพอลิเมอร์และไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว [6, 7]

Gan และคณะ [8] ศึกษาเกี่ยวกับเทคนิคไมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันของพอลิสไตรีน โดยการใช้โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต (potassium persulfate, KPS) เป็นสารริเริ่มและ ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) เป็นสารลดแรงตึงผิว พบว่าสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนออกมาได้ในช่วง 20-40 นาโนเมตร และมีมวลโมเลกุลที่สูง

Larpernt และคณะ [9] ทำการสังเคราะห์พอลิสไตรีนผ่านเทคนิคไมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน พบว่าสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพที่สุดคือส่วนผสมระหว่างโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตและไฮดรอกซีโพรพิลเมทาคริเลต ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์อิมัลชันที่สามารถคงรูปได้ มีค่าการเปลี่ยนของสไตรีนมอนอเมอร์สูงถึงร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิห้อง และขนาดอนุภาคในช่วง 15-25 นาโนเมตร แต่พบว่า มีการใช้สารลดแรงตึงผิวปริมาณมาก และส่วนใหญ่ในทุกการทดลอง ปริมาณของสารลดแรงตึงผิวถูกใช้ในปริมาณสูงกว่ามอนอเมอร์สารตั้งต้น ดังนั้นปัญหานี้จึงได้นำมาศึกษาอย่างจริงจัง เนื่องจากกระบวนการอุตสาหกรรมนั้น มีความต้องการเพิ่มปริมาณพอลิเมอร์ในผลิตภัณฑ์และลดปริมาณสารลดแรงตึงผิว การใช้สารลดแรงตึงผิวปริมาณสูงนำไปสู่ค่าใช้จ่ายที่สูงสูญเสียไปกับกระบวนการบำบัดเพื่อแยกสารลดแรงตึงผิวออกจากระบบ ปัญหานี้เป็นอุปสรรคใหญ่ของเทคนิคไมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน ทำให้ไม่สามารถนำไปใช้ได้จริงในระดับอุตสาหกรรมมากไปกว่านั้น ผลข้างเคียงอีกข้อหนึ่งของสารลดแรงตึงผิวคือการส่งผลกระทบต่อคุณภาพและสมบัติของผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์เอง ด้วยเหตุเหล่านี้จึงมีเป้าหมายในการลดปริมาณการใช้สารลดแรงตึงผิวและเพิ่มปริมาณพอลิเมอร์ในอิมัลชันเพื่อเพิ่มความปลอดภัยและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ให้สามารถนำไปใช้ได้จริงในระดับอุตสาหกรรม จึงนำไปสู่เทคนิคใหม่ที่ถูกพัฒนาขึ้นมา นั่นคือเทคนิค “ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน” (differential Microemulsion polymerization, DMP) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ถูกพัฒนาขึ้นโดย G. L. Rempel และคณะ [10] แห่ง University of Waterloo โดยมีเป้าหมายสำคัญที่จะลดปริมาณสารลดแรงตึงผิวให้ได้มากที่สุดในขณะที่ยังได้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโน เทคนิค DMP ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย นำมาทำปฏิกิริยากับสารลดแรงตึงผิว มอนอเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำ และสารริเริ่มที่ละลายน้ำได้ ที่อุณหภูมิเหมาะสม เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นอิมัลชันที่คงรูปได้ หลักการคือการค่อย ๆ หยดมอนอเมอร์อย่างต่อเนื่องลงไปทำปฏิกิริยาจนปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ เทคนิค DMP มี

ประสิทธิภาพเทียบเท่าการทำปฏิกิริยาไมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันแบบทั่วไป และใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่น้อยมาก

He และคณะ [10] ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมทิลเมทาคริเลตผ่านเทคนิค DMP โดยการใช้แอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตเป็นสารริเริ่มและโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว ผู้วิจัยศึกษาผลของปริมาณสารลดแรงตึงผิวต่อขนาดอนุภาคและปริมาณพอลิเมอร์ PMMA ที่ได้มีขนาด 20 นาโนเมตรที่ภาวะเหมาะสมใช้สารลดแรงตึงผิวเพียงเล็กน้อย (ร้อยละ 5.5 เทียบกับน้ำหนักของมอนอเมอร์) จากรูปภาพที่ 2.3 แสดงให้เห็นกลไกในการเกิดปฏิกิริยา DMP ของ PMMA ในช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยามีองค์ประกอบในระบบ คือ ตัวริเริ่ม สารเรดิคอล (ที่เกิดจากตัวริเริ่มมอนอเมอร์และพอลิเมอร์) รวมไปถึงมอนอเมอร์ภายในไมเซลล์ที่มีอยู่ในปริมาณที่น้อยมาก สารเรดิคอลที่เกิดจากตัวริเริ่ม จะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์เพื่อสร้างพอลิเมอร์เรดิคอล สายพอลิเมอร์เหล่านี้จะเกิดปฏิกิริยาต่อภายในเฟสของน้ำจนถึงความยาวสายโซ่วิกฤติ (critical chain length) สายพอลิเมอร์จะเริ่มจับตัวเป็นอนุภาคขนาดเล็ก หรืออีกกรณีหนึ่งสายพอลิเมอร์ดังกล่าวจะเคลื่อนที่เข้าสู่ไมเซลล์ที่มีมอนอเมอร์อยู่ทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อไปจนอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นและเริ่มจับตัวเป็นก้อน และสุดท้ายปฏิกิริยาจะสิ้นสุดเมื่อสารเรดิคอลในเฟสของน้ำทำปฏิกิริยากับสายโซ่พอลิเมอร์ที่เป็นเรดิคอล จนเหลือเพียงพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาอีกต่อไป (dead polymer particle)



รูปภาพที่ 2.3 แผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยาของดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน [10]

Kongsinlark และคณะ [11] สังเคราะห์อนุภาคนาโนพอลิไอโซพรีน-ซิลิกาด้วยเทคนิค DMP ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอิมัลชันที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 20-60 นาโนเมตร มีลักษณะโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาเป็นแกนของซิลิกาและเปลือก PMMA อย่างชัดเจน ค่าการเปลี่ยนมอนอเมอร์ที่ร้อยละ 87 ในภาวะที่ใช้สารลดแรงตึงผิวเพียงร้อยละ 3 ของมอนอเมอร์นอกจากนี้อนุภาคนาโนดังกล่าวสามารถนำไปใช้เป็นสารตัวเติมเพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติ

Norakankorn และคณะ [12] ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของ PMMA ผ่านเทคนิค DMP ในงานวิจัยใช้สาร 2,2'-เอโซไอโซบิวไทโรไนไตรล์เป็นสารริเริ่ม PMMA ที่ได้มีขนาดอนุภาคประมาณ 20 นาโนเมตร และค่าน้ำหนักโมเลกุลในช่วง  $10^6$  ในปฏิกิริยานี้ใช้สารลดแรงตึงผิวเพียง 1/130 ส่วนของมอนอเมอร์ และคิดเป็น 1/600 เมื่อเทียบกับปริมาณน้ำที่ใช้ในปฏิกิริยา ซึ่งน้อยกว่าการทำปฏิกิริยาไมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันแบบดั้งเดิมอย่างมาก รวมถึงภาวะปฏิกิริยาไม่รุนแรง

Yuan และคณะ [13] ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของ PMMA ผ่านเทคนิค DMP เช่นกัน สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนได้สำเร็จด้วยปริมาณสารลดแรงตึงผิวเพียงร้อยละ 3 ของมอนอเมอร์ ในปฏิกิริยา อนุภาคมีขนาดเล็กกว่า 20 นาโนเมตรและมีร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ที่ร้อยละ 95 และ PMMA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง

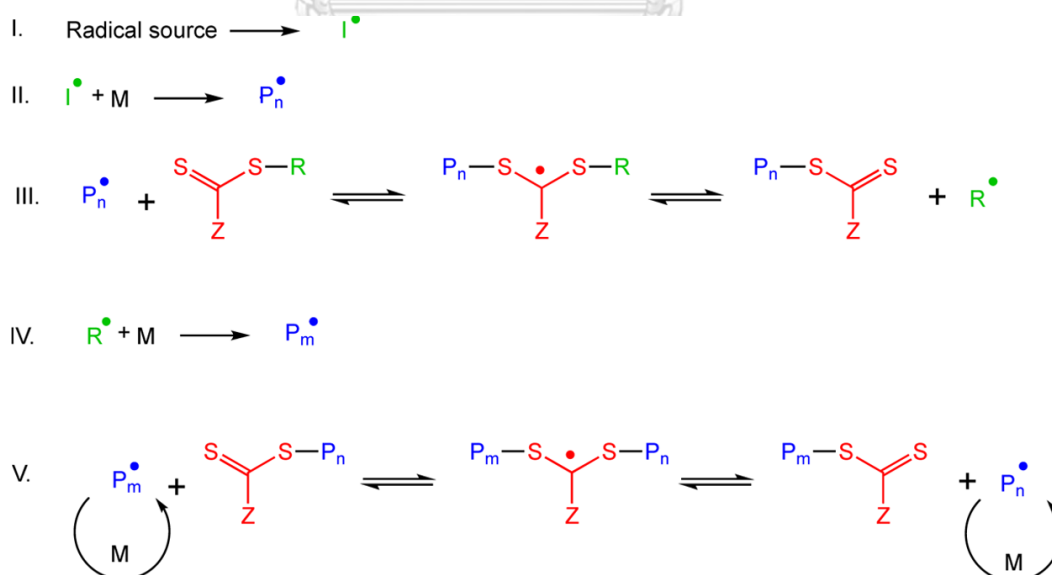
นอกจากเทคนิค DMP จะสามารถใช้สังเคราะห์อนุภาคนาโนที่มีประสิทธิภาพสูงได้แล้ว จุดเด่นของเทคนิคนี้ คือการใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่ต่ำกว่าวิธีดั้งเดิมอย่างมาก ปฏิกิริยาที่มีภาวะไม่รุนแรง และไม่ใช้สารอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย ทำให้เทคนิค DMP เป็นเทคนิคที่มีศักยภาพต่อการนำไปใช้ต่อยอดในระดับอุตสาหกรรม

## 2.2 RAFT พอลิเมอไรเซชัน

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคัล (controlled/living radical polymerization, CRP) เป็นวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพ ให้โครงสร้างที่ชัดเจน น้ำหนักโมเลกุลสูง และช่วงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบ [14-16] เมื่อเปรียบเทียบกับชนิดของ CRP จากงานวิจัย พบว่าRAFT พอลิเมอไรเซชันเป็นเทคนิคหนึ่งที่มีประสิทธิภาพสูงเนื่องจากความสามารถในการประยุกต์ใช้ได้หลายภาวะของปฏิกิริยาและชนิดของมอนอเมอร์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา [3, 17-19] ส่วนสำคัญของกลไกการเกิดปฏิกิริยาRAFT พอลิเมอไรเซชัน

คือหมู่ฟังก์ชันไทโอเอสเทอร์ (thioester) ในสารราฟต์ (RAFT agent) มีหน้าที่ควบคุมการเกิดสายพอลิเมอร์ ในโครงสร้างของสารราฟต์ประกอบด้วย หมู่ C-S ที่สร้างพันธะกันอย่างอ่อน หมู่ C=S ที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา หมู่ฟังก์ชันที่มีความสามารถในการแยกออกจากสารราฟต์ในรูปสารแรดิคัลและกลับมารวมใหม่ได้ (free radical leaving group) และ หมู่ Z ที่ใช้สำหรับควบคุมความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตำแหน่ง C=S ในสารราฟต์ [20, 21]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาของพอลิเมอไรเซชันแบบราฟต์แสดงให้เห็นดังรูปที่ 2.4 โครงสร้างโดยทั่วไปของสารควบคุมสายโซ่ (chain transfer agent) หรือ สารราฟต์ มีโครงสร้างที่เป็นลักษณะ RSC(=S)Z ในขั้นเริ่มต้นตัวริเริ่ม (initiator) ทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์เพื่อให้ได้สายพอลิเมอร์ที่เป็นแรดิคัล (II) เพื่อทำปฏิกิริยากับสารราฟต์เกิดเป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) ไทโอคาบอนิลที่จะแยกตัวเป็นสองส่วนคือสารไทโอคาบอนิลและหมู่ R ที่อยู่ในรูปแรดิคัล (III) ซึ่งสามารถย้อนกลับไปทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ได้อีกครั้ง (IV) ปฏิกิริยาจะเกิดสลับกันไปมาระหว่างพอลิเมอร์ทั้ง 2 สาย ในที่สุด สมดุลของปฏิกิริยาจะทำให้พอลิเมอร์ที่อยู่บนสองฝั่งของโครงสร้างสารราฟต์มีความยาวสม่ำเสมอ [22] หลังจากที่ปฏิกิริยาลิ้นสุดลงนั้น โครงสร้างหลักของสารราฟต์ยังติดอยู่กับโครงสร้างของสายพอลิเมอร์



รูปภาพที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาสารราฟต์พอลิเมอไรเซชัน [23]

ช่วงแรกของการพัฒนาปฏิกิริยาราด์พอลิเมอโรเซชัน ปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วย น้ำมอนอเมอร์ที่สามารถละลายน้ำได้ ตัวริเริ่ม และสารลดแรงตึงผิวเช่น โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ผลลัพธ์แสดงให้เห็นข้อบกพร่องของปฏิกิริยา เช่น อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้า ควบคุมน้ำหนักโมเลกุลไม่ได้ และผลิตภัณฑ์ที่ไม่เสถียรในรูปอิมัลชัน เป็นต้น เนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่างสารราดท์และสารลดแรงตึงผิว [24] และผลเสียที่มีต่อสิ่งแวดล้อมของสารลดแรงตึงผิวคงค้างในผลิตภัณฑ์ ดังนั้นจึงเป็นที่มาของงานวิจัยที่มุ่งเน้นการการสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาราด์พอลิเมอโรเซชันโดยปราศจากสารลดแรงตึงผิว งานวิจัยของ Ferguson และคณะ [25] สังเคราะห์  $(AA)_x(BA)_y$ -RAFT ผ่านวิธีราดท์อิมัลชันพอลิเมอโรเซชัน โดยเตรียมสารมาโคร-ราดท์ที่มีโครงสร้างแอมฟิฟิลิก (amphiphilic macro-RAFT) จากสารราดท์และกรดอะคริลิก (พอลิเมอร์ที่มีสมบัติชอบน้ำ) จากนั้นจึงนำไปทำปฏิกิริยาต่อกับมอนอเมอร์บิวทิลอะคริเลต พบว่าผลิตภัณฑ์เป็นอิมัลชันที่มีเสถียรภาพและการกระจายตัวที่ดี ขนาดอนุภาค 60.3 นาโนเมตร ลักษณะทางสัณฐานวิทยาแสดงให้เห็นโครงสร้างแกนและเปลือก (core-shell structure) มีค่าร้อยละ 13 ของของแข็งในอิมัลชัน และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่เป็นช่วงแคบ

Salami-Kalajahi และคณะ [1] สังเคราะห์อนุภาคนาโนคอมพอสิตของ PMMA-SiO<sub>2</sub> ผ่านปฏิกิริยาราด์พอลิเมอโรเซชันโดยไม่ผ่านการเตรียมสารมาโคร-ราดท์และสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตในขั้นตอนเดียว ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นแกนและเปลือกที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 100 นาโนเมตร

Rieger และคณะ [26] ใช้สารมาโคร-ราดท์ในการสังเคราะห์สารโคพอลิเมอร์ของ n-butyl acrylate และ MMA ผ่านเทคนิคราดท์อิมัลชันพอลิเมอโรเซชัน และยังศึกษาการก่อตัวของโคพอลิเมอร์ พบว่าร้อยละโมลของการเกิด PMMA ในโคพอลิเมอร์มีค่าสูงสุดที่ร้อยละ 75 ซึ่งเป็นผลมาจากการรวมตัวเป็นก้อนของโคพอลิเมอร์ไมเซลล์ อนุภาคที่สังเคราะห์ยังสามารถคงรูปได้ในทุกการทดลอง

Mitsukami และคณะ [27] สังเคราะห์โซเดียมพอลิสไตรีนซัลโฟเนต (polystyrene sulfonate, NaSS) โดยการใช้สารราดท์ชนิด dithioester-capped sodium styrene sulfonate ทำปฏิกิริยาที่ตัวทำละลายเป็นน้ำ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นโครงสร้างไมเซลล์ขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วง 18-38 นาโนเมตร

Ji และคณะ [24] ศึกษาการสังเคราะห์แบบปราศจากสารลดแรงตึงผิวของโคพอลิเมอร์ที่สามารถรูดรูปอยู่ได้ในน้ำ ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างของโคพอลิเมอร์แบบแกนและเปลือก โดยใช้แกนที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำและเปลือกที่มีสมบัติชอบน้ำ เตรียมผ่านกระบวนการราฟต์พอลิเมอไรเซชันของสไตรีนมอนอเมอร์ และใช้สารที่สามารถละลายน้ำได้ของพอลิอะคริลาไมด์ (polyacrylamide) เป็นโครงสร้างพื้นฐานในสารมาโคร-ราฟต์ ซึ่งไม่จำเป็นต้องใช้สารลดแรงตึงผิวในขั้นตอนการทำปฏิกิริยา ผลที่ได้คือพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตร ที่มีช่วงการแจกแจงขนาดอนุภาคในช่วงแคบ และมีลักษณะโครงสร้างเป็นโคพอลิเมอร์ไมเซลล์ ที่ไม่ต้องทำปฏิกิริยาในสารละลายอินทรีย์หรือสารละลายอื่นร่วม

Yeole และคณะ [28] ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนที่มีโครงสร้างแกนและเปลือกของพอลิสไตรีน ผ่านปฏิกิริยาราฟต์พอลิเมอไรเซชันที่ปราศจากสารลดแรงตึงผิว และใช้สารโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนตทำปฏิกิริยากับสารราฟต์ในกลุ่มไดโทเอสเทอร์เพื่อให้ได้สารมาโคร-ราฟต์ที่มีสมบัติละลายน้ำได้และทดแทนการใช้สารลดแรงตึงผิวในกระบวนการ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นอิมัลชันที่มีเสถียรภาพและลักษณะพื้นฐานเป็นแกนและเปลือกอย่างชัดเจน

Engstrom [29] และคณะ สังเคราะห์อนุภาคนาโนในอิมัลชันผ่านปฏิกิริยาราฟต์พอลิเมอไรเซชัน ที่ปราศจากสารลดแรงตึงผิว และใช้สารมาโคร-ราฟต์ที่สามารถละลายน้ำได้ และทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันกับมอนอเมอร์เมทิลเมทาคริเลต (MMA) และบิวทิลเมทาคริเลต (nBMA) โคพอลิเมอร์อิมัลชันที่สังเคราะห์ สามารถดูดซับบนพื้นผิวของเส้นใยเซลลูโลส (CNF) พบว่าอนุภาคนาโนส่งผลโดยตรงต่อสมบัติเชิงกลของเส้นใยเซลลูโลส มีประสิทธิภาพพอที่จะนำไปใช้ในการสร้างวัสดุคอมโพสิตชีวภาพในอนาคต

Tumnanthong และคณะ [30, 31] สังเคราะห์อนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-ซิลิกาผ่านปฏิกิริยาราฟต์พอลิเมอไรเซชัน สารโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนตทำปฏิกิริยากับสารราฟต์ (กลุ่มไดโทเอสเทอร์) เพื่อให้ได้สารมาโคร-ราฟต์ ผลที่ได้คืออนุภาคนาโนที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 23-56 นาโนเมตร ลักษณะทางสัณฐานวิทยามีโครงสร้างแบบแกนและเปลือก ค่าการแจกแจงขนาดอนุภาคมีช่วงแคบ นอกจากนั้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารตัวเติมในน้ำยางธรรมชาติ ผลที่ได้คือยางธรรมชาติที่ผสมอนุภาคนาโน ได้ NR/PS-SiO<sub>2</sub> ที่มีสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพความร้อนที่ดีขึ้น ซึ่งให้ผลลัพธ์ที่ดีเช่นกันในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนพอลิไอโซพรีน-ซิลิกา โดยอนุภาคที่สังเคราะห์ได้



มีโครงสร้างพื้นฐานเป็นแบบแกนและเปลือก ขนาด 38 นาโนเมตรและช่วงการแจกแจงของขนาดอนุภาคที่แคบ และมีความสามารถในการเสริมประสิทธิภาพในวัสดุจากยางธรรมชาติ (NR/PIP-SiO<sub>2</sub>)

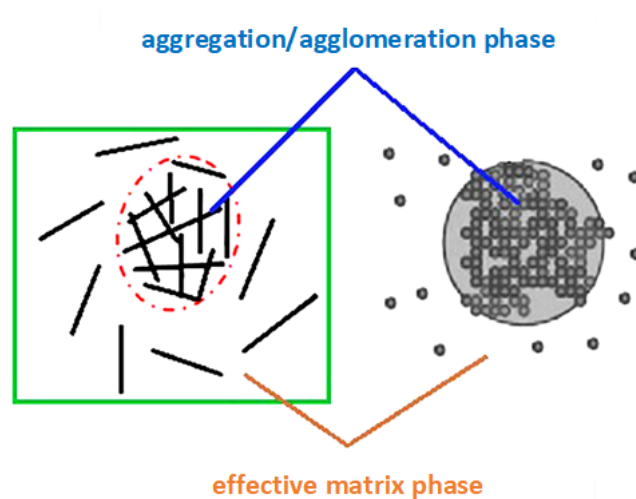
สารมาโคร-ราฟต์ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารราฟต์และพอลิเมอร์ที่มีสมบัติละลายน้ำ มีศักยภาพมากพอจะนำไปใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของอิมัลชันที่ปราศจากสารลดแรงตึงผิวหรือสารลดแรงตึงผิว ซึ่งเป็นผลดีต่อภาวะในการเตรียม และไม่ก่อให้เกิดสารพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นเพื่อสังเคราะห์วัสดุนาโนคอมพอสิต เทคนิคดังกล่าวจึงถูกนำมาศึกษาและประยุกต์ใช้ในงานวิจัยนี้

### 2.3 การดัดแปรพื้นผิวของซิลิกา (Silica surface modification)

หนึ่งในอนุภาคนาโนที่นิยมใช้เป็นสารตัวเติมในการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตคือ ซิลิกาที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลายเช่น ตัวดูดซับ ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับ เป็นต้น ในอีกหลายงานวิจัย ซิลิกาถูกนำมาใช้เป็นสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพในยางและพอลิเมอร์ สำหรับพัฒนาสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อน [32] แต่เนื่องจากปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่มีอยู่มากบนพื้นผิว ความมีขี้และพลังงานพื้นผิวจึงสูง ส่งผลให้อนุภาคนาโนซิลิกามักจะจับตัวกันเองจนเป็นก้อน ไม่สามารถคงรูปอยู่ในเมทริกซ์ของพอลิเมอร์ได้ซึ่งแสดงให้เห็นในรูปภาพที่ 2.5 ดังนั้นพื้นผิวของนาโนซิลิกาจำเป็นต้องถูกดัดแปร เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของซิลิกาและพอลิเมอร์เมทริกซ์

การดัดแปรพื้นผิวของซิลิกาสามารถทำได้ทั้งในเชิงกายภาพและเชิงเคมี ซึ่งการดัดแปรเชิงกายภาพมักจะใช้หลักการของไฟฟ้าสถิตย์ และแรงยึดเหนี่ยวทางเคมี (แรงแวนเดอร์ วาลส์) ในการดัดแปรพื้นผิวของนาโนซิลิกา ในกระบวนการจะใช้สารลดแรงตึงผิว หรือสารที่มีโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่ ดูดซับลงบนพื้นผิวของซิลิกาในส่วนที่มีขี้ ด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิต ส่งผลให้ลดการเกิดแอกโกลเมอเรตของนาโนซิลิกาได้ และสามารถเข้ากันได้ดีขึ้นกับพอลิเมอร์เมทริกซ์ [33] ตัวอย่างจากงานวิจัยที่ Ahn และคณะ [34] ดัดแปรพื้นผิวซิลิกาด้วยการดูดซับกรดสเตียริก เพื่อลดการจับตัวเป็นก้อนของนาโนซิลิกาและเพิ่มเสถียรภาพระหว่างเฟสของซิลิกาและพอลิเมอร์เมทริกซ์ Ma และคณะ[35] ดัดแปรพื้นผิวเชิงกายภาพด้วยสารลดแรงตึงผิว CTAB แสดงให้เห็นการกระจายตัว และเสถียรภาพที่ดีขึ้นของนาโนซิลิกาในอิมัลชันของพอลิเมอร์ แม้การดัดแปรข้างต้นจะ

แสดงให้เห็นประสิทธิภาพที่ดีของการดัดแปรเชิงกายภาพ แต่เมื่อเปรียบเทียบอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลพบว่าการดัดแปรเชิงเคมีเป็นเทคนิคที่เหมาะสมมากกว่า



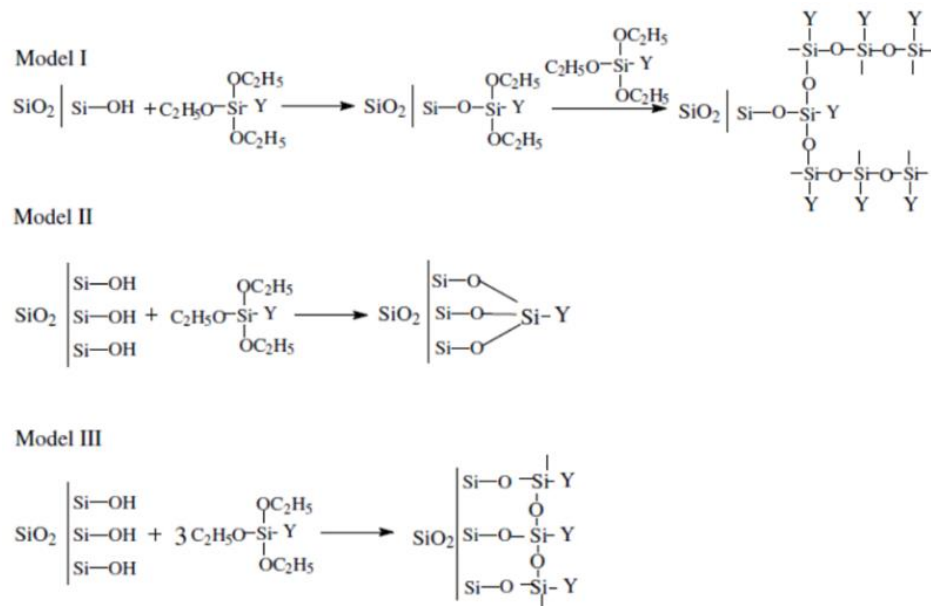
รูปภาพที่ 2.5 แผนภาพแสดงการเกิดแอกไกลเมอเรตของอนุภาคในพอลิเมอร์เมทริกซ์ [36]

ดังนั้นการดัดแปรพื้นผิวเชิงเคมีของนาโนซิลิกามีความจำเป็นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกระจายตัวของนาโนซิลิกาและความเข้ากันได้ของสารตัวเติมในพอลิเมอร์เมทริกซ์ การดัดแปรเชิงเคมีสามารถทำได้ทั้งการทำปฏิกิริยากับสารดัดแปร หรือการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันลงบนพื้นผิวของนาโนซิลิกา สารควบคู่ไซเลน (silane coupling agents) มักถูกใช้ในการดัดแปรพื้นผิวของซิลิกาเนื่องจากเป็นสารที่มีโครงสร้าง 2 หมู่ฟังก์ชัน หมู่หนึ่งจะสามารถไฮโดรไลซ์และทำปฏิกิริยากับหมู่ไซลันอลบนพื้นผิวของซิลิกาได้เป็นโครงสร้างร่างแหไซลอกเซน (Si-O-Si) อีกหมู่ฟังก์ชันจะเป็นโครงสร้างของสารอินทรีย์ที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งแตกต่างกันไปตามความเหมาะสมของปฏิกิริยานั้นๆ รูปทั่วไปของสารควบคู่ไซเลนคือ  $RSiX_3$  เครื่องหมาย X แสดงถึงหมู่ไฮโดรไลซ์ โดยทั่วไปคือหมู่เอทอกซี หมู่เมทอกซี และสารกลุ่มคลอโร เครื่องหมาย R คือโครงสร้างสารอินทรีย์ที่มีความหลากหลาย แตกต่างกันไปตามความจำเพาะของพอลิเมอร์

ตารางที่ 2.1 สารควบคู่ไซเลนทั่วไปที่ใช้ในการดัดแปรพื้นผิวของซิลิกา [37]

abbreviation	name	chemical struture
APMDES	aminopropyl methyldiethoxysilane	$H_2N(CH_2)_3(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$
APMDMOS	(3-acryloxypropyl)methyldimethoxysilane	$CH_2=CHCOO(CH_2)_3(CH_3)Si(OCH_3)_2$
APTES (APTS, APTEOS, APTEOS)	3-aminopropyltriethoxysilane	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
APTMS (APTMOS, APRTMOS)	3-aminopropyltrimethoxysilane	$H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
APTMS (APTMOS)	(3-acryloxypropyl)trimethoxysilane	$CH_2=CHCOO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
APTMS (APTMOS)	aminophenyltrimethoxysilane	$H_2NPhSi(OCH_3)_3$
TESPT	bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfane	$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_4(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
DDS	dimethyldichlorosilane	$(CH_3)_2SiCl_2$
GPS (GPTS, GOTMS, GPTMOS, KH560)	3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 3-glycidylloxypropyltrimethoxysilane	$CH_2(O)CHCH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
ICPTES	3-isocyanatopropyltriethoxysilane	$OCN(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
MMS	methacryloxymethyltriethoxysilane	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2Si(OC_2H_5)_3$
MPS (MPTMS, MPTS, MAMSE, MATMS, MSMA, TPM, MEMO, KH570)	methacrylic acid 3-(trimethoxysilyl) propyl ester, 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate, 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane	$CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
MPTES	methacryloxypropyltriethoxysilane	$CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
MPTS	mercaptopropyl triethoxysilane	$SH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
MTES	methyltriethoxysilane	$CH_3Si(OC_2H_5)_3$
PTMS	phenyltriethoxysilane	$PhSi(OCH_3)_3$
VTES	vinyltriethoxysilane	$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$
VTS	vinyltrimethoxysilane	$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$

สารควบคู่ไซเลนถูกนำมาใช้เพื่อเพิ่มสมบัติไม่ชอบน้ำของพื้นผิวนาโนซิลิกา จากงานวิจัยของ Sun และคณะ [38] อธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาของการดัดแปรพื้นผิวไว้ 3 แบบดังแสดงในรูปภาพที่ 2.6 แบบที่ 1 แสดงให้เห็นกลไกที่สารควบคู่ไซเลนเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของนาโนซิลิกาหลังจากนั้นสารควบคู่ไซเลนโมเลกุลอื่นจึงเข้ามารวมกับสารควบคู่ไซเลนโมเลกุลแรกที่กราฟต์ลงบนพื้นผิวซิลิกา แบบที่ 2 เป็นกลไกของการเกิดพันธะไฮดรอกเซนบนพื้นผิวสามพันธะต่อสารควบคู่ไซเลนเพียงโมเลกุลเดียว ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ไม่สามารถเกิดขึ้นได้จริง และแบบที่ 3 เป็นลักษณะที่มีโอกาสเกิดขึ้นได้จริง เป็นกลไกการกราฟต์สารควบคู่ไซเลนลงบนพื้นผิวนาโนซิลิกาพร้อมกับสารควบคู่ไซเลนเกิดการรวมกับโมเลกุลข้างเคียงเกิดเป็นโครงสร้างของพอลิไฮดรอกเซน นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยอื่นศึกษาการกราฟต์สารควบคู่ไซเลนลงบนพื้นผิวของซิลิกา งานวิจัยของ Lin และคณะ [39] กราฟต์ 3-ไกลซิดอกซีโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลนลงบนพื้นผิวของซิลิกาได้สำเร็จ Haldorai และคณะ [40] สามารถกราฟต์สารควบคู่ไซเลนชนิด MPTMS ลงบนพื้นผิวของซิลิกาได้สำเร็จซึ่งทำให้พื้นผิวของซิลิกาดัดแปรมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ของ สไตรีน ส่งผลให้ลดการจับตัวเป็นก้อนของนาโนซิลิกาและเพิ่มความเป็นเนื้อเดียวกันในอิมัลชัน



รูปภาพที่ 2.6 แบบจำลองกลไกสารควบคู่ไซเลนทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวซิลิกา [38]

## 2.4 พอลิเมอร์-ซิลิกานาโนคอมพอสิต (polymer-silica nanocomposites)

วัสดุนาโนคอมพอสิตคือสารที่มีส่วนประกอบของอนุภาคนาโนของสารอินทรีย์และพอลิเมอร์ของสารอินทรีย์ เมื่อนำจุดเด่นของทั้งสองวัสดุมารวมกันทำให้มีศักยภาพในการประยุกต์ใช้ได้มากมายทั้งในด้านพัฒนาสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงทัศนศาสตร์ และเทคโนโลยีการแยกในเชิงวิศวกรรม [1, 22] นาโนคอมพอสิตมักถูกนำมาใช้ในลักษณะเป็นสารตัวเติมเพื่อเพิ่มสมบัติด้านใดด้านหนึ่งในวัสดุ แม้มีการเติมอนุภาคนาโนคอมพอสิตลงไปเพียงเล็กน้อยแต่สามารถเพิ่มพื้นที่สัมผัสบริเวณพื้นผิวได้อย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับวัสดุทั่วไป นำไปสู่สมบัติ ที่ต่างจากวัสดุทั่วไปที่ไม่ได้ใช้สารตัวเติม [41] ซิลิกาเป็นสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวเติมที่นิยมใช้เป็นอย่างมาก เนื่องจากมีความสามารถในการเสริมแรง และเพิ่มสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ จึงเป็นเหตุผลที่ซิลิกาได้รับความสนใจและถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยอย่างกว้างขวางในช่วงหลายปีที่ผ่านมา

เทคนิคดั้งเดิมของการเตรียมพอลิเมอร์-ซิลิกานาโนคอมพอสิตทำได้โดยการผสมซิลิกาลงไปในพอลิเมอร์ที่อยู่ในรูปสารละลาย แต่อุปสรรคของวิธีนี้คือการทำให้ซิลิกากระจายตัวได้ดีในพอลิเมอร์ เนื่องจากซิลิกานั้นมักจะรวมตัวเป็นก้อน ซึ่งการแก้ปัญหาี้คือการผสมซิลิกาลงไปในพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างไม่หนาแน่นเพื่อให้ซิลิกากระจายตัวได้ดีขึ้น แต่ก็แลกมาด้วยการสูญเสียสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เอง และเป็นผลให้วัสดุที่ได้มีสมบัติที่แย่ง

Pérez และคณะ [42] ทำการศึกษาการเตรียมสไตรีน บิวทาไดอิน-ซิลิกา (SBR-silica) และไนไตรล์ บิวทาไดอิน-ซิลิกา (NBR-silica) นาโนคอมพอสิตด้วยวิธีผสมโดยตรง (melt mixing) ผลแสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) และความสามารถในการทนความร้อน ในขณะที่ค่ามอดูลัสและความทนต่อแรงดึงมีค่าที่สูงขึ้นเล็กน้อยเนื่องจากการกระจายตัวได้ดีของซิลิกาในพอลิเมอร์ของยาง นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยอื่น ๆ ที่ศึกษาการเติมนาโนซิลิกาในพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ เช่น พอลิสไตรีน (PS) [43] พอลิเอทิลีน (PE) [44] และพอลิโพรพิลีน (PP) [45]

อีกเทคนิคหนึ่งในการผสมซิลิกาในพอลิเมอร์ คือ การผสมในรูปสารละลาย (solution blending) Yang และคณะ [46] เตรียม PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตและได้ศึกษาการผสมด้วยเทคนิคนี้ โดยใช้ toluene เป็นตัวทำละลายในปฏิกิริยา นาโนคอมพอสิตที่ได้มีการผสมที่ดีในระดับโมเลกุลและเป็นที่ยอมรับ เพราะสามารถแก้ปัญหาการรวมตัวเป็นก้อนและการกระจายตัวของซิลิกาได้ แต่เทคนิคนี้ก็แลกมาด้วยการใช้ตัวทำละลายในปริมาณที่มาก ซึ่งนำไปสู่ค่าใช้จ่ายในการจัดซื้อและบำบัดตัวทำละลายเหล่านี้

การสังเคราะห์พอลิเมอร์-ซิลิกานาโนคอมพอสิตผ่านเทคนิคผสมโดยตรงเป็นการดูดซับเชิงกายภาพเท่านั้น และเกิดอันตรกิริยาที่มีแรงยึดเหนี่ยวแบบอ่อน ๆ ไม่ทนทานต่อสารเคมีและอุณหภูมิส่งผลให้เสื่อมได้ง่าย ดังนั้นจึงมีการนำวิธีทางเคมีมาใช้เพื่อสังเคราะห์พอลิเมอร์-ซิลิกานาโนคอมพอสิตที่มีโครงสร้างของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ เทคนิคที่เป็นที่ยอมรับคือการกราฟต์พอลิเมอร์ลงบนซิลิกาเพื่อให้สมบัติชอบน้ำที่เปลี่ยนไป และเพิ่มพื้นผิวสัมผัสให้มากขึ้นเป็นผลให้ซิลิกาที่ทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมสามารถกระจายตัวในพอลิเมอร์แมทริกซ์ได้ดีขึ้น กล่าวได้ว่าการกราฟต์พอลิเมอร์ลงบนพื้นผิวของซิลิกาเป็นเทคนิคที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์-ซิลิกานาโนคอมพอสิตด้วยความสามารถของพอลิเมอร์ที่กราฟต์ลงบนผิวของซิลิกาเป็นตัวเชื่อมที่เพิ่มความสามารถให้ซิลิกาสามารถเข้ากันเป็นเนื้อเดียวกับเฟสของพอลิเมอร์ เทคนิคนี้จึงขยายขีดจำกัดของการเตรียมใช้วัสดุนาโนคอมพอสิตออกไปได้อย่างกว้างขวางทั้งในด้านเทคนิคควบคุม และการนำไปประยุกต์ใช้งาน

Lee และคณะ [47] เตรียมพอลิสไตรีน-ซิลิกานาโนคอมพอสิตได้สำเร็จด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปราศจากสารลดแรงตึงผิว ได้อนุภาคขนาด 25 นาโนเมตรที่มีโครงสร้างซิลิกา

เป็นแกนและเปลือกชั้นเดียวของพอลิไซไตรีน นาโนคอมพอสิตที่ได้ยังแสดงให้เห็นค่าเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่างซิลิกาและพอลิไซไตรีน เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Yang และคณะ [48] สังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันได้ประสิทธิภาพการกราฟต์ที่ร้อยละ 37 ซึ่งสามารถลดพลังงานพื้นผิวของซิลิกาทำให้การจับตัวเป็นก้อนลดลงและกระจายตัวได้ดีขึ้น งานวิจัย Kongsinlark และคณะ [11] สังเคราะห์พอลิไอโซพรีน-ซิลิกานาโนคอมพอสิต (PIP-SiO<sub>2</sub>) ด้วยเทคนิค DMP ให้ผลของการจับตัวเป็นก้อนของซิลิกาที่ลดลงเช่นกัน และแสดงให้เห็นว่า PIP-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตที่สังเคราะห์ได้ เป็นสารตัวเติมที่ดีในวัสดุจากน้ำยางธรรมชาติ (NR/PIP-SiO<sub>2</sub>)

Li และคณะ [49] ศึกษาการสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตของ 6-อะซีโตเฮกซิลเมทาคริเลต-กราฟต์-ซิลิกา ด้วยเทคนิคกราฟต์พอลิเมอไรเซชันได้สำเร็จ เป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถดัดแปรพื้นผิวของซิลิกาด้วยพอลิเมอร์หลากหลายชนิด ซึ่งมีหลักการคล้ายกับในงานวิจัยของ Liu และคณะ [50] สังเคราะห์สารมาโคร-กราฟต์จากการทำปฏิกิริยาของ 2-บิวทิลริคแอซิดไตโธโอเบนโซเอต มีหน้าที่เป็นสารกราฟต์ ทำปฏิกิริยากับซิลิกา พบว่าสารมาโคร-กราฟต์ที่สังเคราะห์ได้ ทำปฏิกิริยากับไซไตรีนมอนอเมอร์ ได้พอลิไซไตรีน-ซิลิกา (PS-SiO<sub>2</sub>) ได้โครงสร้างที่มีลักษณะแกนและเปลือกที่มีค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในช่วงแคบ และควบคุมรูปร่างของโมเลกุลได้ดี

Salami-Kalajahi และคณะ [1] สังเคราะห์ อนุภาคนาโนคอมพอสิตของ PMMA-SiO<sub>2</sub> ผ่านปฏิกิริยากราฟต์พอลิเมอไรเซชันโดยไม่ผ่านการเตรียมสารมาโคร-กราฟต์และสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตที่มีสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพความร้อนที่ดีขึ้น ที่ร้อยละ 7 โดยน้ำหนักของการเติมนาโนซิลิกาลงในอิมัลชันของนาโนคอมพอสิต

งานวิจัยที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตข้างต้นแสดงให้เห็นถึงความสามารถของเทคนิคกราฟต์พอลิเมอไรเซชันสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์-ซิลิกานาโนคอมพอสิตอย่างมีประสิทธิภาพ ทั้งในด้านรูปร่าง ขนาด เสถียรภาพของผลิตภัณฑ์และศักยภาพในการนำมาประยุกต์ใช้

## 2.5 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต

จุดประสงค์สำคัญในการใส่สารตัวเติมลงไปเมทริกซ์ของพอลิเมอร์ คือ ความต้องการพัฒนาสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ชนิดนั้น หนึ่งในสมบัติเหล่านั้นคือสมบัติเชิงกล การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลสามารถทำได้โดยการวิเคราะห์สมบัติความเค้น-ความเครียด ด้วยเหตุนี้การทดสอบแรงดึงจึงเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของวัสดุนาโนคอมพอสิต ซึ่งมีตัวแปรสำคัญที่ใช้ในการประเมินสมบัติของวัสดุคือ ค่าความทนแรงดึง ค่ามอดุลัส และค่าความยืดที่จุดขาด ซึ่งใช้วิเคราะห์ตัวอย่างที่มีปริมาณสารตัวเติมที่มีสัดส่วนต่างกัน

Bikiaris และคณะ [51] ศึกษาสมบัติของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน-ซิลิกานาโนคอมพอสิตนาโนซิลิกาที่ใช้ในการเตรียมไม่ได้ผ่านการดัดแปรพื้นผิว พบว่าวัสดุนาโนคอมพอสิตมีความสามารถในการทนต่อแรงดึงและแรงกระแทกมากขึ้น เป็นผลมาจากปริมาณซิลิกาที่เติมลงไปวัสดุนาโนคอมพอสิตและปริมาณที่ให้ผลดีที่สุดอยู่ที่การเติมซิลิกาในปริมาณร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนักจากการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาพบการรวมตัวเป็นก้อนของนาโนซิลิกาซึ่งส่งผลให้มีค่าสมบัติเชิงกลที่ลดลงในภาวะที่มีการเติมนาโนซิลิกาในปริมาณมาก

Hong และคณะ [52] สังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตโดยใช้เทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบดั้งเดิม และทำการดัดแปรพื้นผิวของซิลิกาด้วยสารควบคู่ไซเลน methacryloxypropyl trimethoxy silane (KH570) พบว่าหลังจากฟิล์มของ PMMA ที่ถูกเติมด้วยซิลิกามีสมบัติชอบน้ำที่เปลี่ยนไปโดยมีค่าความชอบน้ำลดลง ค่าสมบัติทั้งในด้าน เสถียรภาพความร้อน ความแข็ง ความทนต่อแรงดึง และความทนต่อแรงกระแทกที่เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเช่นเดียวกับ

Zhu และคณะ [53] สังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตเช่นกัน โดยใช้สารควบคู่ไซเลนชนิด MPS กราฟต์ลงบนพื้นผิวของนาโนซิลิกาก่อนจะทำการไปกราฟต์ PMMA ลงบนพื้นผิวอีกครั้ง เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์นาโนคอมพอสิตที่มีลักษณะสัณฐานแบบแกนและเปลือก หลังจากนั้นนำวัสดุนาโนคอมพอสิตดังกล่าวมาผสมกับพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยการบดผสมแล้วนำไปขึ้นรูปเป็นวัสดุผลที่ได้คือ การเพิ่มค่าสมบัติเชิงกลของพอลิไวนิลคลอไรด์อย่างมีนัยสำคัญแม้มีการเติมนาโนคอมพอสิต PMMA-SiO<sub>2</sub> เข้าไปในวัสดุเพียงร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

Buhin และคณะ [54] ศึกษาสารตัวเติมแบบผสมของ PMMA และ poly(butyl acrylate) (PBA) เพื่อเตรียมโคพอลิเมอร์-ซิลิกานาโนคอมพอสิตสำหรับการพัฒนาสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิอะคริเลต (PA) ผลที่ได้คือการเติมนาโนซิลิกาในระบบอิมัลชันที่ร้อยละ 10 โดยมวล และมีการใช้มอนอเมอร์ของ PMMA ต่อ PBA ในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ที่สัดส่วน 50:50 สามารถเพิ่มค่าสมบัติความแข็ง แต่ทำให้ค่าความยืดที่จุดขาดต่ำลง เมื่อเทียบกับฟิล์ม PA แบบดั้งเดิม

ยางสังเคราะห์เช่น ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน (SBR) เป็นวัสดุหนึ่งมีศักยภาพในการใช้งานได้หลากหลายด้าน เนื่องจากเป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมาก และค่าความยืดที่จุดขาดที่สูง แต่มีค่าทนต่อแรงดึงและค่ามอดูลัสที่ต่ำ แสดงให้เห็นข้อจำกัดในการประยุกต์ใช้ยางสังเคราะห์ ดังนั้นการปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนให้มีค่าที่สูงขึ้น จำเป็นต้องใช้สารตัวเติมที่สามารถทดแทนสมบัติที่ขาดไปของยาง อนุภาคซิลิกาที่มีทั้งความแข็งและเสถียรภาพความร้อน จึงเป็นสารตัวเติมที่นิยมนำมาใช้ในยางเพิ่มพัฒนาสมบัติเชิงกลที่บกพร่อง

Suzuki และคณะ [55] ศึกษาผลของอันตรกิริยาระหว่างยางและสารตัวเติมต่อสมบัติเชิงกล ซิลิกาทำหน้าที่สารตัวเติมในยางสไตรีน-บิวทาไดอีน (SBR) โดยมีการใช้สารควบคู่ไซเลนชนิดต่างกันเพื่อศึกษาความเข้ากันได้ของซิลิกาและยาง โครงสร้างของซิลิกาที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยสารควบคู่ไซเลนชนิด TESPT แสดงให้เห็นการสร้างพันธะเคมีที่แข็งแรงระหว่างยางและซิลิกา ซึ่งเพิ่มค่าความทนต่อแรงดึงอย่างมากให้กับยาง และเมื่อเปรียบเทียบกับสารควบคู่ไซเลนชนิดอื่นที่กราฟต์ลงบนพื้นผิวของซิลิกาพบว่า สารควบคู่ไซเลนที่มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวทำให้สมบัติเชิงกลของยาง SBR ลดลงเนื่องจากสารควบคู่ไซเลนบนซิลิกาประพฤติตัวเป็นพลาสติกไซเซอร์ในโมเลกุลของยาง

Liu และคณะ [56] เตรียมยาง SBR ที่ใส่ซิลิกาที่ดัดแปรพื้นผิวแล้วเป็นสารตัวเติม และศึกษาสมบัติเชิงกลของยางที่ใช้สารควบคู่ไซเลนแต่ละชนิดคือ 3-methacryloxypropyl trimethoxy silane (MEMO) [3-(2-aminoethyl)aminopropyl] trimethoxy silane (AMMO) และ bis[3-(triethoxysilyl)propyl] disulfide (TESPD) พบว่าซิลิกาที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย MEMO มีการกระจายตัวของซิลิกาในยางที่ดีและสามารถพัฒนาสมบัติเชิงกลของยางทั้งในด้านความทนต่อแรงดึง ค่ามอดูลัส ความแข็ง และความทนต่อการฉีกขาด เมื่อเทียบกับยางทั่วไป และยาง ที่ไม่ได้ดัดแปรพื้นผิวของซิลิกา



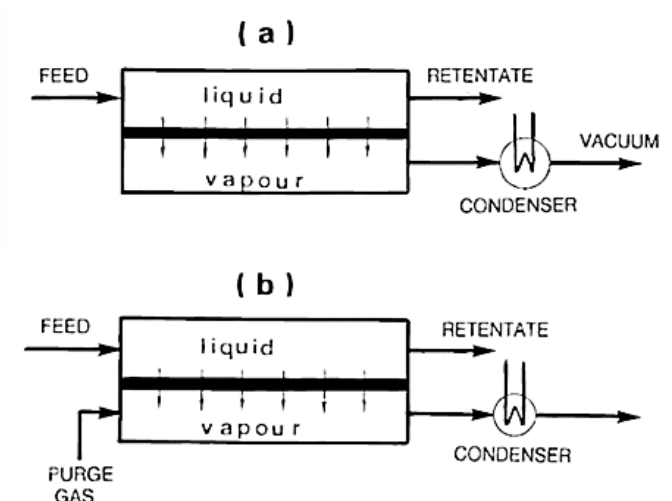
นอกจากงานวิจัยที่พัฒนาสมบัติเชิงกลของยางสังเคราะห์ วัสดุนาโนคอมพอสิตยังสามารถใช้พัฒนาสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) ได้เช่นกัน จากงานวิจัยของ Peng และคณะ [57] เตรียมยางธรรมชาติ-ซิลิกานาโนคอมพอสิตในเฟสของน้ำยางธรรมชาติ โดยการกราฟต์ พอลิ(ไดอะลิคไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์) (poly diallyldimethylammonium chloride) ลงบนพื้นผิวของซิลิกา เพื่อลดการรวมตัวเป็นก้อน และเพิ่มความเป็นเนื้อเดียวกันในน้ำยางธรรมชาติ ส่งผลให้ยางธรรมชาติที่ขึ้นรูปมีการพัฒนาสมบัติเชิงกลทั้งในด้านความทนต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด และค่ามอดูลัสที่สูง ในภาวะของการเติมซิลิกาในน้ำยางเป็นร้อยละ 2.5-4 โดยน้ำหนัก

## 2.6 การแยกด้วยเมมเบรน (Membrane separation)

งานวิจัยเกี่ยวกับเมมเบรนของพอลิเมอร์ พอลิเมอร์-ซิลิกานาโนคอมพอสิตเมมเบรน แสดงให้เห็นความสามารถที่ถูกพัฒนาขึ้นทั้งในทางกายภาพและเคมี รวมไปถึงความสามารถในการแยกของเมมเบรน แต่ในการพัฒนาเมมเบรนแต่ละชนิดจำเป็นต้องศึกษาสมบัติของเมมเบรนในทุกด้านไม่ว่าจะเป็นสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน ความสามารถในการแยก และปัจจัยอื่นอีกมากมาย งานวิจัยในสาขาการประยุกต์ใช้วัสดุที่ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมไฮบริดเมมเบรน จึงมีการพัฒนาไฮบริดเมมเบรนอย่างต่อเนื่อง พอลิเมอร์-ซิลิกานาโนคอมพอสิตมีความโดดเด่นอย่างมากนอกจากในเรื่องความสามารถในการพัฒนาสมบัติเชิงกลยังแสดงให้เห็นสมบัติที่เป็นเอกลักษณ์ในหลายด้าน หนึ่งในนั้นคือศักยภาพในการประยุกต์ใช้ในการแยกด้วยเมมเบรน

กระบวนการเพอร์แวกพอเรชันเป็นกระบวนการหนึ่งที่มีความสนใจในงานวิจัยเมมเบรน และแสดงให้เห็นว่ามีความจำเป็นต่อการแยกสารเคมี กระบวนการมีความทันสมัย มีความคล้ายกับกระบวนการรีเวิร์สออสโมซิสและกระบวนการแยกแก๊สในหลายส่วน **รูปภาพที่ 2.7** แสดงให้เห็นหลักการทำงานของกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน สารป้อน (feed) ที่ต้องการแยก ถูกป้อนเข้าไปสู่โมดูลในรูปของของเหลวเพื่อสัมผัสกับแผ่นเมมเบรน และสารที่ผ่านการกรอง (permeate) จะแพร่ผ่านเมมเบรนมาในรูปไอที่มีความดันต่ำ จากนั้นอาจนำไปผ่านกระบวนการควบแน่นเพื่อเก็บ permeate ในภายหลัง แรงขับเคลื่อนในการแยกของเมมเบรนคือการสร้างความดันระหว่างเมมเบรน โดยใช้แก๊สความว่องไวต่ำในการเป่าไล่ไอของสาร permeate เพื่อรักษาความดันไอของสาร

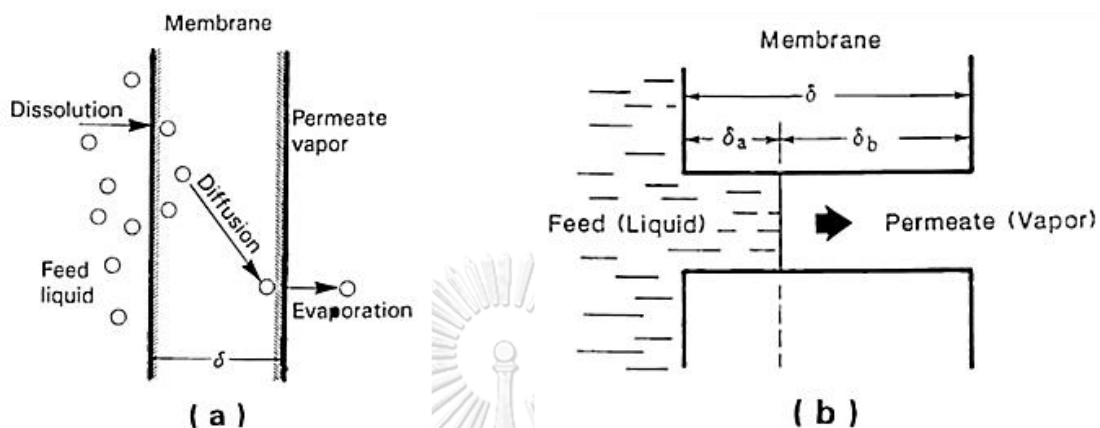
permeate ให้ต่ำกว่าความดันย่อยของสารป้อน และอีกวิธีที่เป็นที่นิยมมากกว่าคือการลดความดันฝั่ง permeate ด้วยการใช้ปั๊มสุญญากาศ



รูปภาพที่ 2.7 แผนภาพจำลองกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน (a) เพอร์แวกพอเรชันแบบสุญญากาศ (b) เพอร์แวกพอเรชันแบบใช้แก๊สเป่าไล่ [58]

ในกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน เป็นกระบวนการแยกโดยเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะของ feed ทำให้มีความซับซ้อนกว่าการแยกด้วยเมมเบรนเทคนิคอื่น ๆ การอธิบายกลไกการแยกของกระบวนการเพอร์แวกพอเรชันจึงยังไม่มีคำตอบชัดเจนในทางทฤษฎี ซึ่งสามารถอธิบายด้วยแบบจำลองได้เป็น 2 ลักษณะดังแสดงในรูปภาพที่ 2.8 คือ แบบจำลองกลไกการซึมแพร่ผ่าน (solution-diffusion model) และแบบจำลองกลไกการไหลผ่านรูพรุน (pore flow model) แบบจำลองกลไกการซึมแพร่ผ่าน ในรูปภาพที่ 2.8a ซึ่งเป็นแบบจำลองที่ได้รับการยอมรับมากกว่า แบบจำลองนี้แสดงให้เห็นกลไกทั้ง 3 ขั้นตอนของกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน ขั้นแรกการดูดซับของเหลว feed เข้ามาสู่เมมเบรน ชั้นที่ 2 สาร permeate ที่อยู่ที่ผิวเมมเบรนทำการแพร่ผ่านเข้าสู่เมมเบรนชั้นในและชั้นสุดท้ายคือการคายซับของสาร permeate ในรูปของไอ ที่อีกฝั่งหนึ่งของเมมเบรน สำหรับแบบจำลองกลไกการไหลผ่านรูพรุนในรูปภาพที่ 2.8b มีการตั้งสมมติฐานว่าภายในเมมเบรนนั้นมีโครงสร้างรูพรุนลักษณะแบบท่อทรงกระบอกขนาดเล็ก ซึ่งการแพร่ผ่านของ feed

สามารถอธิบายได้จากกลไก 3 ขั้นตอนคือ ในชั้นแรกของเหลว feed เคลื่อนที่เข้าสู่รูพรุนอยู่ในขอบเขตระหว่างของเหลว-ไอ ชั้นที่ 2 สาร feed ภายในเมมเบรนระเหยไปอยู่ในเฟสของไอ และชั้นสุดท้าย ไอของสารเคลื่อนที่ออกจากรูพรุนสู่อีกฝั่งของเมมเบรน [58]



รูปภาพที่ 2.8 แบบจำลองกลไกการเคลื่อนที่ของอนุภาคในเมมเบรน (a) แบบจำลองกลไกการซึมแพร่ผ่าน (b) แบบจำลองกลไกการไหลผ่านรูพรุน

ความสามารถในการแยกของกระบวนการเพอร์เวอเรชันที่มีประสิทธิภาพสูงได้รับการประยุกต์ใช้ในงานวิจัยหลากหลายสาขา เช่น วิศวกรรมชีวเคมี อุตสาหกรรมอาหาร และวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม เป็นต้น ซึ่งเป็นการเพิ่มความสามารถการละลายของสาร permeate ที่ผิวเมมเบรนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแยกให้สูงขึ้น

จากการศึกษาวิจัยของ Gua และคณะ [59] เตรียมเมมเบรนพอลิไวนิลแอลกอฮอล์-อนุภาคอินทรีย์นาโนคอมพอสิตสำหรับกระบวนการแยกสารผสมน้ำ-เอทิลีนไกลคอล อนุภาคอินทรีย์ที่ใช้ในการเตรียมเมมเบรนคือ เมอร์แคปโตโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (MPTMS) ผลที่ได้คือเสถียรภาพทางความร้อนและความสามารถในการแยกที่สูงเมื่อเพิ่มปริมาณ MPTMS และมีค่าการแยกออกสูงที่สุดเมื่อผสม MPTMS ในปริมาณร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก

Jadav และคณะ [60] เตรียมพอลิเอไมด์-ซิลิกานาโนคอมพอสิตเมมเบรน แสดงให้เห็นเสถียรภาพความร้อนที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับเมมเบรนพอลิเอไมด์แบบดั้งเดิม เมื่อวิเคราะห์ประสิทธิภาพ

ของเมมเบรนพบว่ามีการแยก และค่าฟลักซ์ที่สูงขึ้นในภาวะที่มีการเติมซิลิกาในเมมเบรนที่ปริมาณร้อยละ 1-2 โดยน้ำหนัก

การแยกสารละลายเอทานอล-น้ำเป็นสารละลายชนิดหนึ่งที่นิยมแยกโดยใช้กระบวนการเพอร์แควอเรชัน สามารถแยกได้โดยเพิ่มเพื่อค่าการละลายของเมมเบรนให้เข้ากับน้ำหรือเอทานอลอย่างใดอย่างหนึ่ง เมื่อมีค่าการละลายที่ดีขึ้นประสิทธิภาพการแยกของเมมเบรนจึงสูงขึ้น

Liu และคณะ [61] เตรียมเมมโคโตซาน-ซิลิกาเพื่อนำไปใช้ในกระบวนการเพอร์แควอเรชัน สำหรับการแยกสารละลายเอทานอลในน้ำ พบว่าเมมเบรนมีประสิทธิภาพการแยกและค่าฟลักซ์ที่สูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการกระจายตัวที่ดีของซิลิกาที่ใช้เป็นสารตัวเติมในเมมเบรนเพิ่มพื้นที่ภายในเมมเบรนทำให้โมเลกุลของน้ำสามารถแพร่ผ่านได้มากขึ้น นำไปสู่ค่าการแพร่ผ่านที่สูงขึ้น กระบวนการเพอร์แควอเรชันสามารถเตรียมได้ในภาวะที่หลากหลาย ทั้งชนิดเมมเบรน อุณหภูมิ และความดัน งานวิจัยมากมายศึกษาการเตรียมเมมเบรนจากพอลิเมอร์ หลากหลายชนิด ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการแยกสาร feed โดย

พอลิไดเมทิลไซลอกเซนเมมเบรน (PDMS) คือเมมเบรนชนิดซิลิโคนที่นิยมสำหรับกระบวนการเพอร์แควอเรชัน Sun และคณะ [62] ศึกษาเมมเบรน PDMS โดยเติมออร์แกโนฟิลิกนาโนซิลิกาเพื่อเพิ่มความสามารถในการแยกสารผสมเอทานอล-น้ำโดยกระบวนการเพอร์แควอเรชัน พบว่าความสามารถในการเลือกผ่านมีค่าที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกาในเมมเบรน และคอมพอสิตเมมเบรนดังกล่าวยังเพิ่มค่าการแยกออกและค่าฟลักซ์รวมของเมมเบรน เมื่อเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ผสมอนุภาคออร์แกโนฟิลิกนาโนซิลิกา

Zhan และคณะ [63] เพิ่มความสามารถในการแยกของ PDMS เมมเบรน โดยเตรียมเมมเบรนแบบหลายชั้นโดยใช้ชั้นรูพรุนของเมมเบรนพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) พบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์การแยกที่สูงขึ้นซึ่งแสดงให้เห็นศักยภาพของเมมเบรนแบบหลายชั้นที่สามารถเพิ่มค่าการแยกที่ต่ำของเมมเบรน PDMS จนสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการบวนการเพอร์แควอเรชันได้

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

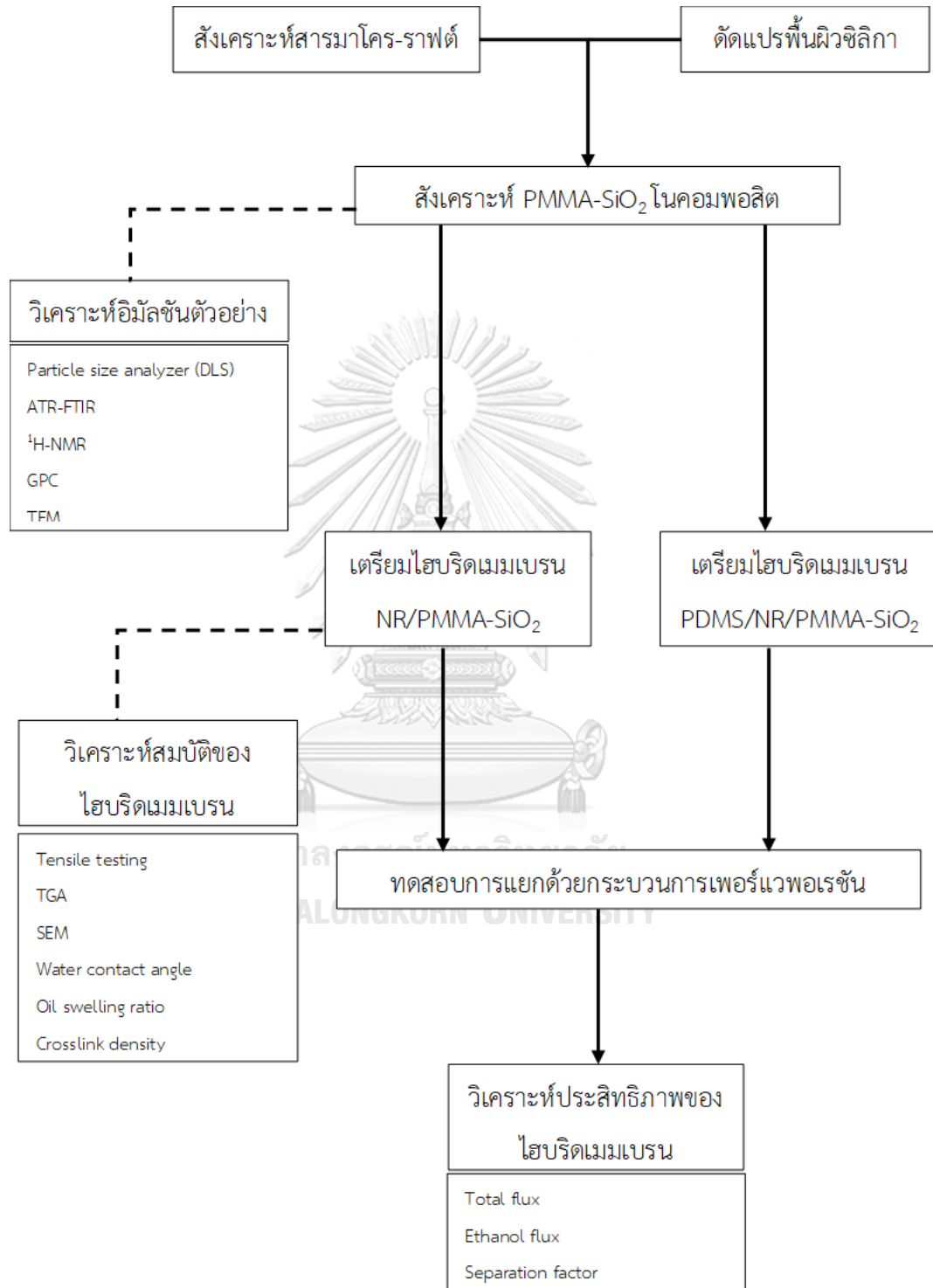
- 3.1.1 เครื่องมือวัดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคไดนามิกไลท์สแคทเทอริง (dynamic light scattering, DLS) รุ่น Nanotracer 150 particle size analyzer ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.2 เครื่องวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีชนิดเอทีอาร์ (ATR-FTIR) Thermo fisher รุ่น Nicolet IS ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์โครงสร้างเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (NMR) Bruker รุ่น advance III HD/Oxford 500 MHz ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.4 เครื่องมือวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิคเจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) รุ่น Waters รุ่น 2414 refractive index detector ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.5 เครื่องมือตรวจสอบโครงสร้างทางสัณฐานวิทยา กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) Phillip รุ่น Tecni 20 ประเทศเนเธอร์แลนด์
- 3.1.6 เครื่องมือตรวจสอบโครงสร้างทางสัณฐานวิทยา กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) Jeol รุ่น JSM-IT500 HR, JED-2300 ประเทศญี่ปุ่น
- 3.1.7 เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (TGA, Thermo gravimetric analysis) Perkin-Elmer รุ่น Pyris Diamond ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.8 เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล (Universal testing machine) รุ่น INSTRON 5566 ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.9 เครื่องวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำ (Goniometer) Rame-Hart รุ่น 200-F1 ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.10 ชุดทดลองการกรองด้วยกระบวนการเพอร์แวกพอร์ชันแบบสุญญากาศ

#### 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

- 3.2.1 นาโนซิลิกา (Aerosil 200) ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 12 นาโนเมตร จากบริษัท Degussa ประเทศไทย

- 3.2.2 ไวนิลไตรเมทอกซีไซเลน (Vinyltrimethoxysilane, VTS) 98% จาก Sigma-Aldrich, Co., ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.3 สารละลายแอมโมเนีย (Ammonium solution) 25% จาก Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.4 มอนอเมอร์ของเมทิลเมทาคริเลต (Methyl methacrylate monomer)  $\geq 99\%$  จาก Sigma-Aldrich Co., ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.5 โซเดียมไฮดรอกไซด์แบบเม็ด AR grade จาก QR $\dot{e}$ C ประเทศนิวซีแลนด์
- 3.2.6 ตัวริเริ่ม 4,4'-azobis (4-cyanopentanoic acid) (ACP)  $\geq 98\%$  จาก Sigma-Aldrich Co., ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.7 เมทานอล 99.8% จาก Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.8 โซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต (Sodium styrenesulfonate, NaSS)  $\geq 90\%$  จาก Sigma-Aldrich Co., ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.9 สารราฟต์ 4-cyanopentanoic acid dithiobenzoate (RAFT agent)  $>97\%$  HPLC grade จาก Sigma-Aldrich Co., ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.10 1-เพนทานอล (1-pentanol) AR grade จาก Ajax-Finechem ประเทศออสเตรเลีย
- 3.2.11 เอทานอล 99.8% จาก QR $\dot{e}$ C AR grade ประเทศนิวซีแลนด์
- 3.2.12 น้ำยาธรรมชาติความเข้มข้น 60% DRC จากกองการยาง กรมวิชาการเกษตร
- 3.2.13 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide) จากกองการยาง กรมวิชาการเกษตร
- 3.2.14 ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (zincdiethyl dithiocarbamate, ZDEC) จากกองการยาง กรมวิชาการเกษตร
- 3.2.15 กำมะถัน (Sulfur) จากกองการยาง กรมวิชาการเกษตร
- 3.2.16 พอลิไดเมทิลซิลอกเซน (PDMS) commercial grade จาก SYLGARD<sup>®</sup> 184 บริษัท Sigma-Aldrich Co., ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.17 สารสร้างพันธะเชื่อมขวาง (Cross-linking agent) commercial grade จาก SYLGARD<sup>®</sup> 184 บริษัท Sigma-Aldrich Co., ประเทศสหรัฐอเมริกา

### 3.3 แผนภูมิขั้นตอนการสังเคราะห์พีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิตและไฮบริดเมมเบรน



รูปภาพที่ 3.1 แผนภูมิขั้นตอนการสังเคราะห์พีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิตและไฮบริดเมมเบรน

### 3.4 วิธีการทดลอง

ในส่วนของการการเตรียม PMMA, PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion สำหรับใช้เป็นสารตัวเติม และการเตรียมไฮบริดเมมเบรนชนิดต่าง ๆ รวมถึงการวิเคราะห์ตัวอย่างในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการทดลองทั้งหมดตามขั้นตอนที่แสดงในรูปภาพที่ 3.1 มีรายละเอียดการทดลอง ดังนี้

#### 3.4.1 การเตรียมสารมาโคร-ราฟต์

การเตรียมสารมาโคร-ราฟต์ทำปฏิกิริยาในขวดก้นกลมสามคอ ใส่ NaSS ปริมาณ 3 กรัม ตัวริเริ่ม ACP ปริมาณ 22.8 มิลลิกรัม และสารราฟต์ปริมาณ 116.2 มิลลิกรัม ละลายสารทั้งหมดด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 18 มิลลิลิตร ทำการกวนสารอย่างต่อเนื่องด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารในบรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในอ่างน้ำมันควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาสารละลายในขวดก้นกลมจะถูกนำไปตกตะกอนในเมทานอลแช่เย็น ตะกอนสีชมพูจะถูกนำไปเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วสูงเพื่อให้ได้ตะกอนของแข็ง หลังจากนั้นนำตะกอนไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารมาโคร-ราฟต์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นของแข็งใสสีแดง

#### 3.4.2 การตัดแปรพื้นผิวนาโนซิลิกา

การตัดแปรพื้นผิวของนาโนซิลิกาสามารถทำได้โดยใส่ผงนาโนซิลิกาปริมาณ 5 กรัม และน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 15 มิลลิลิตรลงในขวดก้นกลม จากนั้นนำไปกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที ที่ความเร็ว 550 รอบต่อนาที จากนั้นทำการปรับค่า pH ของสารละลายให้อยู่ในช่วง 10-11 ด้วย 25% สารละลายแอมโมเนีย ค่อยๆเติมสาร VTS ปริมาณ 0.15 กรัม ทีละหยด ทำปฏิกิริยาโดยการกวนอย่างต่อเนื่องในอ่างน้ำมันควบคุมอุณหภูมิที่ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซิลิกาที่สังเคราะห์ อบที่ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 48 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสาร VTS ส่วนเกินที่ไม่ได้กราฟต์ลงบนผิวของซิลิกานำซิลิกาไปสกัดในอะซิโตน 24 ชั่วโมง แล้วนำไปอบอีกครั้งที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 48 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ซิลิกาตัดแปรที่ปราศจาก VTS อีสุระและสารปนเปื้อนอื่น



### 3.4.3 การเตรียม PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตอิมัลชัน

ในการเตรียมอิมัลชัน PMMA emulsion ละลายสารมาโคร-ราฟต์และตัวริเริ่ม ACP ปริมาณ 30 มิลลิกรัมในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 30 มิลลิตร ปริมาณสารมาโคร-ราฟต์ที่ใช้ปรับเปลี่ยนไปตามภาวะของแต่ละปฏิกิริยา (ร้อยละ 1-10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์) กวนสารละลายที่ความเร็ว 550 รอบต่อนาที พร้อมทั้งป้อนแก๊สไนโตรเจนในขวดก้นกลมอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 75 องศาเซลเซียสในอ่างน้ำมัน หลังจากนั้นทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยการหยดสารละลายที่มีส่วนประกอบของ MMA มอนอเมอร์ 3 กรัม และ 1-เพนทานอล 0.3 กรัมลงในขวดก้นกลม ค่อย ๆ หยดสารละลายมอนอเมอร์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (อัตราการป้อนสารละลายมอนอเมอร์ 3.3 กรัมต่อชั่วโมง) เพื่อป้องกันการจับตัวเป็นก้อนของ PMMA หลังจากทำการป้อนสารละลายมอนอเมอร์จนหมด ปล่อยให้สารละลายในขวดก้นกลมทำปฏิกิริยาต่อไป อีก 1 ชั่วโมงจนปฏิกิริยาสิ้นสุด อิมัลชันที่ได้จากการทดลองจะนำไปศึกษาค่าค่าการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และขนาดอนุภาค

ตารางที่ 3.1 ส่วนประกอบของการสังเคราะห์

ตัวอย่าง	มอนอเมอร์ (MMA) (g)	ตัวริเริ่ม (ACP) (g)	macro-RAFT (g)
PMMA_01R	3.00	0.03	0.03
PMMA_03R	3.00	0.03	0.09
PMMA_05R	3.00	0.03	0.15
PMMA_10R	3.00	0.03	0.30

สำหรับการสังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตอิมัลชันมีขั้นตอนการสังเคราะห์เหมือนกับการสังเคราะห์ PMMA ดังกล่าวแล้วข้างต้น แต่เพิ่มขั้นตอนบางส่วนในขั้นแรกคือการเติมนาโนซิลิกาเข้าไปในโครงสร้างของนาโนคอมพอสิต นำซิลิกาตัดแปร ปริมาณที่ต้องการใส่ เติกลงในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 15 มิลลิตร จากนั้นแช่ในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ซิลิกามีการกระจายตัวที่ดี จากนั้นนำซิลิกาที่กระจายตัวในน้ำแล้วไปใส่ร่วมกับสารอื่นๆ ตามการสังเคราะห์ PMMA emulsion ข้างต้น (ลดปริมาณน้ำที่ใส่ในขวดก้นกลมให้เหลือเพียง 15 มิลลิตร) จะได้สาร PMMA-SiO<sub>2</sub>

นาโนคอมพอสิตอีมีลชันออกมา หลังจากนั้นอีมีลชันที่ได้จากการทดลองจะนำไปศึกษาค่าการเปลี่ยนมอนอเมอร์ (conversion) ขนาดอนุภาค และค่าประสิทธิภาพการห่อหุ้มซิลิกา (silica encapsulation efficiency)

### ตารางที่ 3.2 ส่วนประกอบของการสังเคราะห์

ตัวอย่าง	มอนอเมอร์ (MMA) (g)	ตัวริเริ่ม (ACP) (g)	macro-RAFT (g)	ซิลิกา (g)
PMMA-Si_10	3.00	0.03	0.30	0.30
PMMA-Si_15	3.00	0.03	0.30	0.45
PMMA-Si_20	3.00	0.03	0.30	0.60
PMMA-Si_25	3.00	0.03	0.30	0.75

### 3.5 การวิเคราะห์นาโนคอมพอสิตอีมีลชัน

#### 3.5.1 การคำนวณค่าการเปลี่ยนมอนอเมอร์

ในการคำนวณค่าการเปลี่ยนมอนอเมอร์สามารถทำได้โดยเทคนิคทางแกรวิเมตริก นำตัวอย่างสารอีมีลชันทั้งหมดที่ได้ล้างด้วย MEK นำไปตากให้แห้งในอุณหภูมิห้อง เทียบกับน้ำหนักเริ่มต้นดังสมการ (3.1)

$$\text{ค่าการเปลี่ยนมอนอเมอร์} = (W_2/W_1) \times 100$$

(3.1)

$W_1$  และ  $W_2$  คือน้ำหนักของมอนอเมอร์เริ่มต้น และน้ำหนักของมอนอเมอร์ที่ทำปฏิกิริยาตามลำดับ

#### 3.5.2 การคำนวณร้อยละประสิทธิภาพการห่อหุ้มซิลิกา

การหาประสิทธิภาพการห่อหุ้มซิลิกาทำได้โดยเทคนิคการกัดกร่อน (etching method) ซึ่งคือการหยดกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) หรือกรดกัดแก้วลงไปในตัวอย่งอีมีลชัน จากนั้นตากตัวอย่างจนแห้ง แล้วนำน้ำหนักที่เหลือมาคำนวณดังสมการที่ (3.2)

$$\% \text{ Si encapsulation efficiency} = (M_{ES}/M_S) \times 100$$

(3.2)

$M_{ES}$  และ  $M_S$  คือปริมาณซิลิกาที่ถูกห่อหุ้ม และปริมาณซิลิกาที่ใช้ทั้งหมดในปฏิกิริยาตามลำดับ

### 3.5.3 การวิเคราะห์หาขนาดเฉลี่ยของอนุภาคนาโนคอมพอสิต

ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ PMMA และ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตหาได้จากเทคนิค ไดนามิกไลท์สแคทเทอริง (dynamic light scattering, DLS) โดยทำการวิเคราะห์หาค่า เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคนาโนคอมพอสิตในอิมัลชันเจือจาง ค่าที่วัดได้แสดงผลใน รูปขนาดอนุภาคเฉลี่ยในหน่วย นาโนเมตร

### 3.5.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ PMMA, PMMA-SiO<sub>2</sub> และนาโนซิลิกาตัดแปรร นำตัวอย่างทั้ง 3 ชนิดไปอบให้แห้งในตู้อบสูญญากาศ จากนั้นนำไปวัดด้วยโกร่งบดสารจนมี ลักษณะเป็นผงละเอียด แล้วนำไปวัดด้วยโดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปก โทรมิเตอร์ ด้วยโหมด attenuated total reflectance (ATR) ในช่วงความยาวคลื่น 4000- 400 cm<sup>-1</sup> ความละเอียดในการเก็บข้อมูล 64 cm<sup>-1</sup> จำนวนครั้งในการสแกน 32 ครั้งต่อการ วัด 1 ครั้ง

### 3.5.5 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

#### สเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตด้วยเทคนิค นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี เตรียมตัวอย่างโดยนำ 20 มิลลิกรัม ของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตมาละลายใน สารละลายดีวเทอเรทไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO)

### 3.5.6 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิคเจลเพอร์มีเอชันโครมาโตกราฟี

การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตด้วยเทคนิค เจลเพอร์มีเอชันโครมาโตกราฟี (GPC) ละลายตัวอย่าง PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต

ในสารละลาย เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) ทำการแยกอนุภาคซิลิกาออกจากสารละลาย แล้วจึงฉีดตัวอย่างในคอลัมน์ Styragel HR5E (ช่วงน้ำหนักโมเลกุล 2,000-4,000,000) อัตราการไหลสารละลาย THF 1.0 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ใช้สารมาตรฐานพอลิสไตรีน

### 3.5.7 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค PMMA-SiO<sub>2</sub> ถ่ายภาพด้วยเครื่องมือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmitted electron microscope, TEM) ใช้ศักย์เร่งในการวัดตัวอย่างที่ 80 กิโลโวลต์ เตรียมตัวอย่างด้วยการหยดอิมัลชันตัวอย่างลงบน กริดทองแดง ความละเอียด 400 รูตาข่าย จากนั้นหยดสารละลาย 1% OsO<sub>4</sub> บนกริดเพื่อให้ภาพถ่ายตัวอย่างมีความคมชัด

## 3.6 การเตรียมไฮบริดเมมเบรน (NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> hybrid membrane)

### 3.6.1 การเตรียมไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-SiO<sub>2</sub>

การเตรียมไฮบริดเมมเบรนของยางธรรมชาติ/ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต โดยการนำอิมัลชันนาโนคอมพอสิตที่สังเคราะห์ได้มาผสมเข้ากับน้ำยางธรรมชาติโดยตรง ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่ต่างกัน (NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40) หลังจากนั้นทำปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เพื่อให้ยางธรรมชาติก่อตัวเป็นแผ่นเมมเบรนโดยการ กวนที่อุณหภูมิห้องด้วยความเร็ว 450 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นเติมสารวัลคาไนซ์ลง ZnO ปริมาณ 2 phr (ส่วนในร้อยละของเนื้อยาง) ZDEC 1 phr และกำมะถัน 1.5 phr ตามลำดับ จากนั้นกวนน้ำยางต่อที่ความเร็ว 350 รอบต่อนาที ที่ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยานำมาเทลงบนแม่พิมพ์กระจกขนาด 9 ซม. × 9 ซม. × 0.3 ซม. จากนั้นวางตัวอย่างให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมงได้ไฮบริดเมมเบรนที่มีความหนาประมาณ 0.4 มิลลิเมตร

### 3.6.2 การเตรียม PDMS/NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> ไฮบริดเมมเบรน

การเตรียมพีดีเอ็มเอส/ยางธรรมชาติ/ PMMA-SiO<sub>2</sub> (PDMS/NR/PMMA-SiO<sub>2</sub>) ไฮบริดเมมเบรนนาโนคอมพอสิต ทำการผสม PDMS กับสารสร้างพันธะเชื่อมขวาง ในอัตราส่วน ในอัตราส่วน 10/1 ตามลำดับ กวนด้วยมือจนสังเกตเห็นเกิดฟองแก๊สใน

พอลิเมอร์แมทริกซ์มีลักษณะขาวขุ่น แล้วจึงนำไปเทใส่แม่พิมพ์แก้วที่ปริมาณ 4 กรัม เกลี่ยพอลิเมอร์ให้ทั่วสม่ำเสมอ แล้วนำไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นเท 1 กรัม ของน้ำยางวัลคาไนซ์ที่ผสมนาโนคอมพอสิตลงบน พื้นผิวของเมมเบรนพีดีเอ็มเอสที่เตรียมได้ เกลี่ยน้ำยางธรรมชาติให้ทั่วแผ่น วางเมมเบรนไว้ที่ อุณหภูมิห้องนานกว่า 72 ชั่วโมง เพื่อให้เมมเบรนทั้งสองชั้นแห้งสนิท ได้ไฮบริดเมมเบรนที่ เห็นชั้นของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชั้นได้อย่างชัดเจน

### 3.7 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของไฮบริดเมมเบรน

#### 3.7.1 การทดสอบเสถียรภาพความร้อนของไฮบริดเมมเบรน

การวัดสมบัติเชิงความร้อนของเมมเบรนโดยเครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ ความร้อน (TGA, Thermo gravimetric analysis) วางตัวอย่างไฮบริดเมมเบรนน้ำหนัก 10 มิลลิกรัม ลงในถาดแพลทินัมที่ใช้วิเคราะห์ ใช้บรรยากาศไนโตรเจนในการวิเคราะห์ และเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 10 องศาเซลเซียส ต่อนาที และอัตราการไหลของไนโตรเจนที่ 50 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อให้ได้ค่าอุณหภูมิเริ่มต้น ของการสลายตัว (initial decomposition temperature,  $T_{id}$ ) และค่าอุณหภูมิสูงสุดของ การสลายตัว (maximum decomposition rate temperature,  $T_{max}$ )

#### 3.7.2 การทดสอบสมบัติแรงดึง (Tensile properties)

การทดสอบแรงดึงเพื่อหาค่าความทนแรงดึง (tensile strength) ค่ามอดูลัสที่ 300 เปอร์เซ็นต์ (300% modulus) และค่าความยืดที่จุดขาด (elongation at break) ด้วย เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล (universal testing machine) ทดสอบที่อุณหภูมิห้องที่อัตรา การดึง 500 มิลลิเมตรต่อนาที และใช้โหลดเซลล์ขนาด 10 กิโลนิวตัน ตัดตัวอย่างเป็นรูปร่าง ดัมเบลล์ ประเภท 2 ตามมาตรฐาน ISO 37 เลือกผลที่ใกล้เคียงกัน 3 ครั้งจากการวัดทั้งหมด 5 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่าง

#### 3.7.3 การทดสอบสมบัติชอบน้ำ (Contact angle measurement)

การทดสอบสมบัติชอบน้ำหาได้จากการวัดมุมสัมผัสหยดน้ำโดยใช้เครื่องมือ Goniometer หยดน้ำลงบนพื้นผิวของไฮบริดเมมเบรน และวัดค่าองศาของมุมสัมผัสด้วย ซอฟต์แวร์ แต่ละตัวอย่างใช้การวัด 3 ครั้งเพื่อหาค่าเฉลี่ย

### 3.7.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่พื้นผิวของเมมเบรน NR/ PMMA-SiO<sub>2</sub> ด้วยเครื่องมือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ตัวอย่างถูกนำไปตัดด้วยใบมีดหลังจากแช่ในไนโตรเจนเหลว แล้วนำไปเคลือบผิวด้วยอนุภาคทอง ก่อนนำไปวิเคราะห์พื้นผิว

### 3.7.5 การทดสอบหาค่าการบวมตัวของไฮบริดเมมเบรนในสารละลายโทลูอีน

ค่าการบวมตัวของยางธรรมชาติ/ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตไฮบริดเมมเบรนหาได้จากวิธีตามมาตรฐาน ASTM D471 โดยการเตรียมตัวอย่างขนาด 10 × 10 × 1 มิลลิเมตร แล้วนำไปแช่ในโทลูอีนเป็นเวลา 7 วัน ที่อุณหภูมิห้อง [64] สัดส่วนค่าการบวมตัวคำนวณดังสมการที่ (3.3)

$$\text{สัดส่วนค่าการบวมตัว} = \frac{(W_{S2} - W_{S1})}{W_{S1}} \quad (3.3)$$

$W_{S1}$  และ  $W_{S2}$  คือน้ำหนักของตัวอย่างก่อนและหลังแช่ในโทลูอีนตามลำดับ

### 3.7.6 การทดสอบหาความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางในไฮบริดเมมเบรน

การคำนวณค่าความหนาแน่นพันธะเชื่อมขวางของไฮบริดเมมเบรนคำนวณโดยใช้สมการ Flory-Rehner [65, 66] ดังสมการที่ (3.4)

$$\text{ความหนาแน่นพันธะเชื่อมขวาง (mol/cm}^3\text{)} = \frac{-[\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2]}{V_s(V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2})} \quad (3.4)$$

โดยที่ค่า  $V_s$  คือปริมาตรโมลาร์ของโทลูอีน (106.2 cm<sup>3</sup>/mol) ค่า  $\chi$  คือตัวแปรอันตรกิริยาระหว่าง

พอลิเมอร์และสารละลาย (0.3795) และค่า  $V_r$  คือเศษส่วนปริมาตร คำนวณดังสมการที่ (3.5)

$$V_r = \frac{\frac{W_{S1}}{\rho_r} - \frac{W_f}{\rho_f}}{\left(\frac{W_{S1}}{\rho_r} - \frac{W_f}{\rho_f}\right) + \left(\frac{W_{S2} - W_1}{\rho_s}\right)} \quad (3.5)$$

โดยค่า  $W_f$  น้ำหนักของสารตัวเติมในยางธรรมชาติ (กรัม)  $\rho_r$  คือความหนาแน่นของยางธรรมชาติ ( $\text{g/cm}^3$ )  $\rho_f$  คือความหนาแน่นของสารตัวเติมใช้เป็นค่าความหนาแน่นของสารผสมระหว่างอนุภาค ซิลิกาและ PMMA (15% Si =  $0.578 \text{ g/cm}^3$ , 20% Si =  $0.662 \text{ g/cm}^3$ ) และค่า  $\rho_s$  คือค่าความหนาแน่นของไตรลูอิน ( $0.862 \text{ g/cm}^3$ )

### 3.7.7 การทดสอบความสามารถในการซึมผ่านของไฮบริดเมมเบรนด้วยกระบวนการเพอร์แวพอเรชัน

การทดสอบไฮบริดเมมเบรนด้วยกระบวนการเพอร์แวพอเรชัน แสดงแผนภาพการทดลอง ดังรูปภาพที่ 3.1 โมดูลโลหะสแตนเลสมีพื้นผิวการกรองเท่ากับ 11.34 ตารางเซนติเมตร ประกอบไฮบริดเมมเบรนตัวอย่างเข้ากับตัวรองรับรูพรุนโลหะก่อนนำมาประกอบกับโมดูล

สารละลายเอทานอล (0-50 vol%) ปริมาตร 200 มิลลิลิตร บรรจุในขวดรูปชมพู่ขนาด 500 มิลลิลิตร เริ่มต้นเปิดปั๊มรีดท่อ (peristaltic pump) เพื่อให้สาร feed สัมผัสผิวหน้าของเมมเบรน ไหลเวียนอย่างต่อเนื่อง โดยสาร retentate ไหลกลับเข้าขวดรูปชมพู่และยังไม่มีสาร permeate ผ่านไฮบริดเมมเบรนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นต่อสายกระบอกดักจับความเย็นเข้ากับปั๊มสุญญากาศและเปิดปั๊มสุญญากาศทำให้ลดแรงดันฝั่ง permeate เป็นการเริ่มกระบวนการเพอร์แวพอเรชัน และดำเนินไปเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

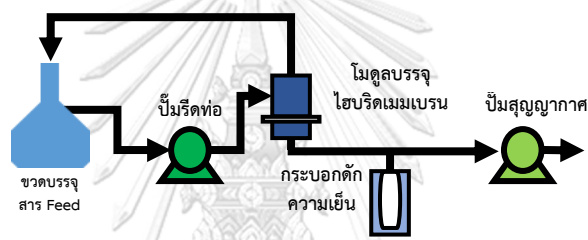
สาร permeate ที่ผ่านเมมเบรนจะอยู่ในรูปของไอ และควบแน่นภายในกระบอกดักจับความเย็นกลายเป็นของเหลว นำสาร permeate ของเหลวในกระบอกดักจับความเย็นไปทดสอบหาองค์ประกอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์แทรนสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีชนิดเอทีอาร์ (ATR-FTIR)

ประสิทธิภาพของเมมเบรนในกระบวนการเพอร์แวกพอเรชั่นวิเคราะห์จากค่าฟลักซ์ของสาร permeate ( $\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ ) คำนวณได้จากสมการที่ (3.6)

$$\text{ค่าฟลักซ์ } (\text{g}/\text{m}^2\text{h}) = W_p / (A \times t)$$

(3.6)

โดย  $W_p$  คือน้ำหนักของสาร Permeate (กรัม),  $A$  คือพื้นที่ผิวของเมมเบรน (ตารางเมตร) และ  $t$  คือเวลาที่ใช้ในกระบวนการเพอร์แวกพอเรชั่น (ชั่วโมง)



รูปภาพที่ 3.2 แผนภาพแสดงชุดการทดลองกระบวนการเพอร์แวกพอเรชั่น



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตด้วยเทคนิคราฟต์อิมัลชันพอลิเมอไรเซชันควบคู่ไปกับเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน ศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ดังนี้ ปริมาณสารมาโคร-ราฟต์และปริมาณซิลิกาต่อขนาดอนุภาคของ PMMA และ PMMA-SiO<sub>2</sub> ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ ประสิทธิภาพการห่อหุ้มซิลิกา และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PMMA และ PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion ที่สังเคราะห์ขึ้น เพื่อเลือกชนิดนาโนคอมพอสิตที่เหมาะสมจะนำไปเป็นสารตัวเติมของไฮบริดเมมเบรนจากยางธรรมชาติ หลังจากนั้นเตรียมไฮบริดเมมเบรนเพื่อศึกษาผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อน สุดท้ายประยุกต์ไฮบริดเมมเบรนเพื่อศึกษาผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตต่อค่าฟลักซ์รวมและสัมประสิทธิ์การแยกในกระบวนการเพอร์แวกพอเรชันสำหรับการแยกสารผสมเอทานอลและน้ำ

#### 4.1 ผลของปริมาณสารมาโคร-ราฟต์ต่อ PMMA emulsion

ตารางที่ 4.1 แสดงผลของปริมาณสารมาโคร-ราฟต์ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ PMMA emulsion พบว่าขนาดอนุภาคของ PMMA ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารมาโคร-ราฟต์ในปฏิกิริยาราฟต์ จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ว่าการเพิ่มปริมาณสารมาโคร-ราฟต์ในระบบ (PMMA\_10R หรือภาวะการเติมสารมาโคร-ราฟต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์) ทำให้เกิดสายโซ่พอลิเมอร์ที่ชอบน้ำปริมาณมาก ส่งผลให้ PMMA เกิดปฏิกิริยากับสารมาโคร-ราฟต์ ได้ดีและเกิดเป็นสายโคพอลิเมอร์แบบแอมฟิฟิลิก (amphiphilic copolymer) ทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็ก (~ 86.2 nm) และมีความเสถียรอยู่ในรูปอิมัลชัน ในทางตรงกันข้ามปริมาณสารมาโคร-ราฟต์ในระบบน้อย (PMMA\_01R หรือภาวะการเติมสารมาโคร-ราฟต์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์) สายโซ่โคพอลิเมอร์แบบแอมฟิฟิลิกจะเกิดน้อยและส่งผลให้อนุภาค PMMA มีขนาดใหญ่ขึ้น (~ 156.2 nm) [67, 68]

ค่าร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ MMA ดัง**ตารางที่ 4.1** มีค่ามากกว่าร้อยละ 80 แสดงว่าประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมโรเลฟินของสารมาโคร-ราฟต์อยู่ในระดับสูง ผลของปริมาณสารมาโคร-ราฟต์ต่อลักษณะของ PMMA emulsion แสดงดัง**รูปภาพที่ 4.1** โดยภาวะที่มีสารมาโคร-ราฟต์ในปฏิกิริยามาก (PMMA\_10R) ลักษณะ PMMA emulsion แสดงอนุภาคขนาดเล็กมีและอิมัลชันที่ใสกว่าในภาวะที่มีสารมาโคร-ราฟต์น้อย (PMMA\_01R)

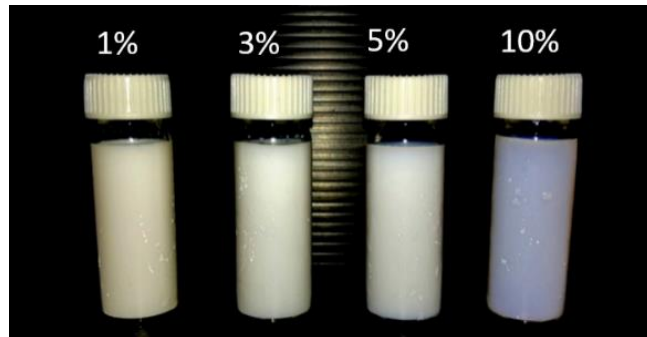
ลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และกราฟการแจกแจงขนาดอนุภาคที่ได้จากการวิเคราะห์ DLS แสดงดัง**รูปภาพที่ 4.2a** พบว่าตัวอย่าง PMMA\_1R ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลม ขนาดประมาณ 140 nm สอดคล้องกับขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค DLS (~ 156.2 nm) ดังแสดงใน**รูปภาพที่ 4.2b** ในทำนองเดียวกัน TEM ไมโครกราฟของอนุภาค PMMA\_10R มีขนาดอนุภาคประมาณ 90 nm สอดคล้องกับขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากการวัดด้วยเทคนิค DLS เช่นกัน (~ 86.2 nm) ดังนั้นผลจาก**ตารางที่ 4.1** และ**รูปภาพที่ 4.2** ลักษณะ PMMA emulsion ที่สังเคราะห์ได้ มีการแจกแจงขนาดอนุภาคที่ดี ขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร และสำหรับภาวะที่ดีที่สุดของการสังเคราะห์ PMMA emulsion ด้วยวิธีราฟต์อิมัลชันพอลิเมโรเลฟิน มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ PMMA ต่ำกว่า 100 นาโนเมตร คือ การใช้สารมาโคร-ราฟต์ปริมาณร้อยละ 10 ของน้ำหนักมอนอเมอร์ (PMMA\_10R) มากไปกว่านั้นโครงสร้างของสารมาโครราฟต์มีองค์ประกอบของหมู่ไซยาโน (cyano group) ที่มีความเป็นพิษสูงต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในงานวิจัยผู้วิจัยจึงเลือกใช้ภาวะนี้ในการสังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion ในขั้นต่อไปโดยไม่มีการเพิ่มความเข้มข้นของสารมาโคร-ราฟต์ให้สูงขึ้น

**ตารางที่ 4.1** ผลของปริมาณสารมาโคร-ราฟต์ต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ย PMMA และร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์

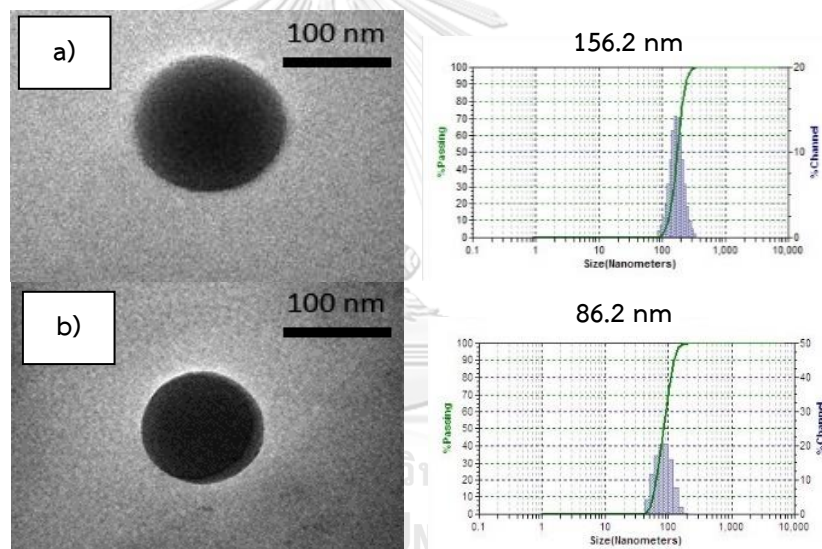
Code	macro-RAFT <sup>a</sup> (%)	Particle size (nm)	Monomer conversion (%)
PMMA_01R	1	156.2	86
PMMA_03R	3	137	83
PMMA_05R	5	126	81
PMMA_10R	10	86.2	83

<sup>a</sup> ร้อยละปริมาณสารมาโคร-ราฟต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์

ภาวะ: ตัวริเริ่ม ACP 30 มิลลิกรัม น้ำปราศจากไอออน 30 กรัม มอนอเมอร์ 3 กรัม อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง



รูปภาพที่ 4.1 ผลของปริมาณสารมาโครกราฟต์ต่อลักษณะ PMMA emulsion



รูปภาพที่ 4.2 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และกราฟการแจกแจงขนาดอนุภาคโดยเทคนิค DLS ของ PMMA emulsion  
 a) PMMA\_1R และ b) PMMA\_10R

#### 4.2 ผลของปริมาณอนุภาคซิลิกาต่อ PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion

จากการเตรียม PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion โดยการควบคุมความเข้มข้นของสารมาโคร-ราฟต์ให้มีปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ ตารางที่ 4.2 แสดงผลของปริมาณซิลิกาต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ย ร้อยละปริมาณของแข็ง ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการห่อหุ้มซิลิกา พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ PMMA-SiO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้นที่ปริมาณการเติมซิลิกาสูงขึ้น จาก 57.6 nm ไป 131.1 nm ที่ภาวะการเติมอนุภาคซิลิการ้อยละ 10 ไปร้อยละ 20 ตามลำดับ และในภาวะการเติมอนุภาคซิลิกาที่ร้อยละ 25 อนุภาคของ PMMA-SiO<sub>2</sub> มีขนาดใหญ่กว่า 200 นาโนเมตร เกิดการแอกโกลเมอเรต (agglomerate) ของอนุภาคนาโนซิลิกา เมื่อมีปริมาณซิลิกามากขึ้น อนุภาคนาโนซิลิกาจะเกิดการแอกโกลเมอเรตกันได้ง่าย [1] ส่งผลให้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ PMMA-SiO<sub>2</sub> สูงขึ้นในส่วนของค่าร้อยละปริมาณของแข็งมีค่าในช่วงร้อยละ 9.5-11.0 ซึ่งใกล้เคียงกันในทุกภาวะของการเติมอนุภาคซิลิกา

นอกจากนี้พบว่าเมื่อปริมาณอนุภาคซิลิกาสูงขึ้นจากร้อยละ 10 (PMMA-Si<sub>10</sub>) ไปร้อยละ 20 (PMMA-Si<sub>20</sub>) ค่าร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ (monomer conversion) มีค่าสูงขึ้นจากร้อยละ 88 เป็นร้อยละ 96 ตามลำดับ อธิบายได้ว่า MMA มอนอเมอร์ที่ถูกซิลิกาดูดซับที่ผิวเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า MMA มอนอเมอร์อิสระ (ตารางที่ 4.2) ในภาวะที่มีอนุภาคซิลิกาในปฏิกิริยามากส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาของมอนอเมอร์สูงขึ้น [69, 70]

ผลของปริมาณซิลิกาที่มีต่อประสิทธิภาพการห่อหุ้มซิลิกา (ตารางที่ 4.2) มีแนวโน้มลดลงจากร้อยละ 67 เป็นร้อยละ 48 เมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 10 (PMMA-Si<sub>10</sub>) ไปถึงร้อยละ 20 (PMMA-Si<sub>20</sub>) ตามลำดับ แสดงว่าภาวะของการเติมซิลิกาปริมาณมาก ส่งผลให้เกิดการแอกโกลเมอเรตของอนุภาคซิลิกาง่าย การห่อหุ้มด้วย PMMA มีปริมาณน้อยลง สามารถยืนยันผลนี้ด้วยลักษณะ PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion ดังรูปภาพที่ 4.4 ลักษณะของ PMMA-Si<sub>10</sub> มีความโปร่งแสงและอนุภาคซิลิกาไม่แยกชั้นเมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกาในปฏิกิริยาของทั้ง PMMA-Si<sub>15</sub> และ PMMA-Si<sub>20</sub> อิมัลชันของ PMMA-SiO<sub>2</sub> มีลักษณะที่ขุ่นขึ้น และใน PMMA-Si<sub>25</sub> เกิดการแยกชั้นระหว่างชั้นของอิมัลชันและชั้นอนุภาคซิลิกาอย่างชัดเจน จากผลการทดลอง PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion สามารถเตรียมอิมัลชันให้คงรูป ไม่เกิดการแยกชั้นในภาวะของการเติมอนุภาคซิลิกาสูงถึงร้อยละ 20

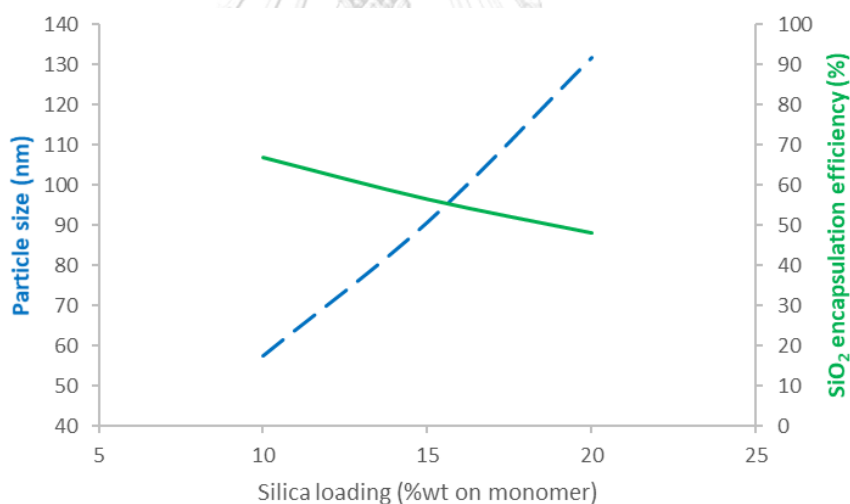
โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ (PMMA-Si<sub>20</sub>) แสดงถึงความสามารถของเทคนิคกราฟต์อิมัลชัน  
พอลิเมโรเซนชันควบคู่กับเทคนิค DMP ในการสังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion

**ตารางที่ 4.2** ผลของปริมาณซิลิกาต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ย PMMA-SiO<sub>2</sub> ร้อยละปริมาณของแข็ง  
ประสิทธิภาพการห่อหุ้มซิลิกาและร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์

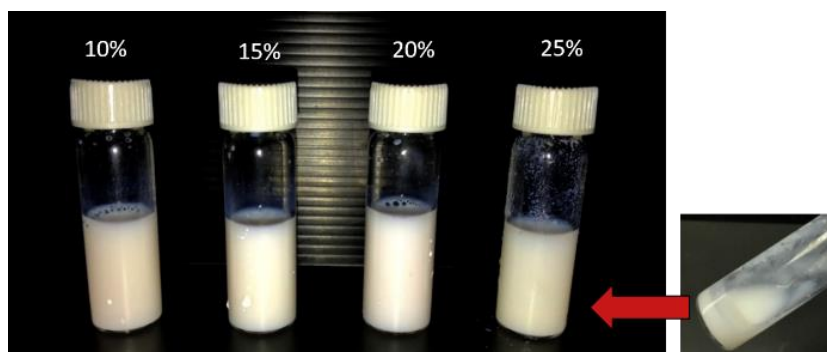
Sample	Silica loading <sup>a</sup> (%)	Particle size (nm)	Solid content (%)	Monomer conversion (%)	Silica encapsulation efficiency (%)
PMMA-Si <sub>10</sub>	10	57.6	9.5	88	67
PMMA-Si <sub>15</sub>	15	90.8	10.5	93	56.5
PMMA-Si <sub>20</sub>	20	131.7	11.0	96	48
PMMA-Si <sub>25</sub>	25	>200	-	-	-

<sup>a</sup> ร้อยละปริมาณอนุภาคซิลิกาโดยน้ำหนักของมอนอเมอร์

ภาวะ: ACP 30 มิลลิกรัม มาโคร-ราฟต์ 0.3 กรัม น้ำ DI 30 กรัม มอนอเมอร์ 3 กรัม เวลา 2 ชั่วโมง อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส



**รูปภาพที่ 4.3** ผลของปริมาณซิลิกาต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ย และประสิทธิภาพการห่อหุ้มซิลิกา  
PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion



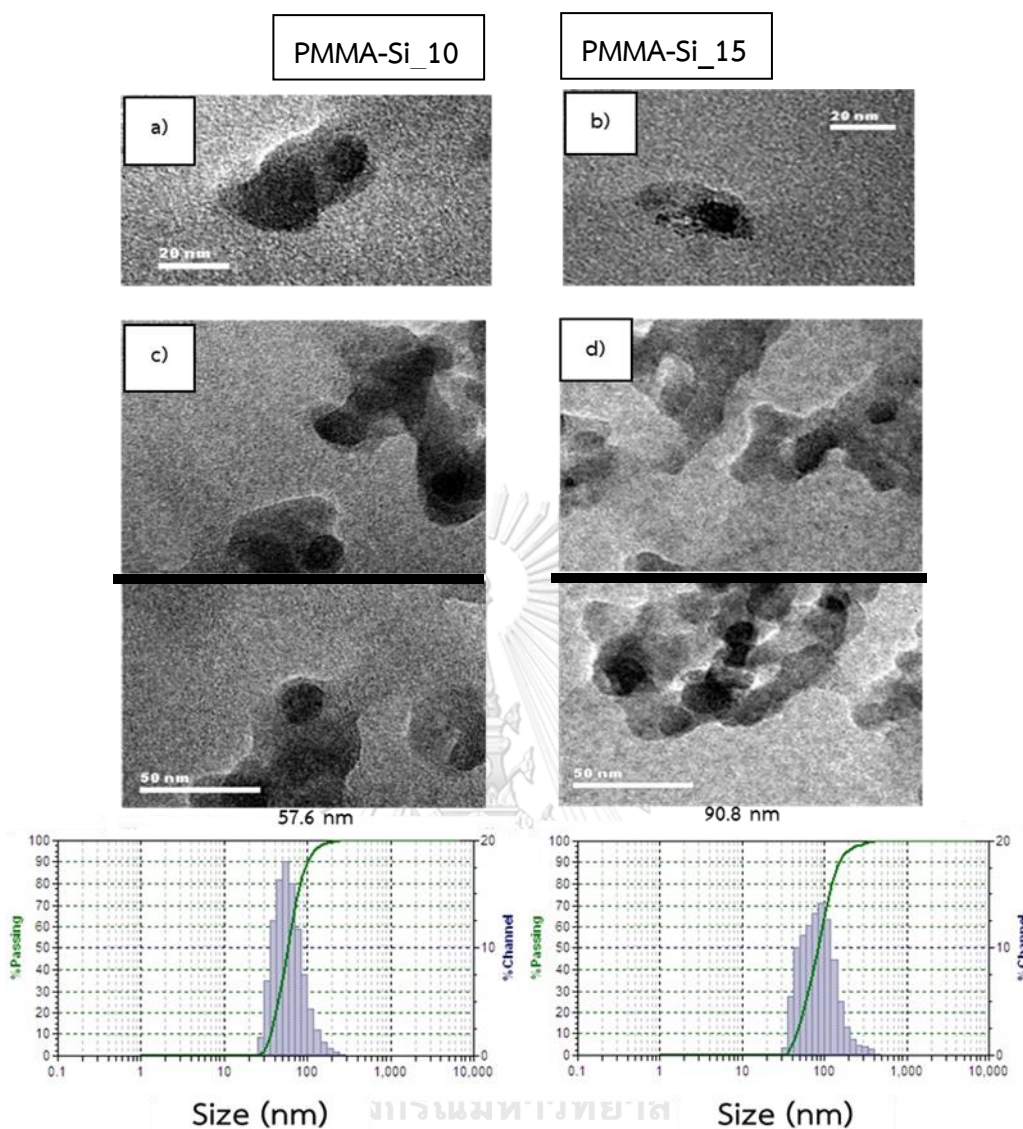
รูปภาพที่ 4.4 ผลของปริมาณสารมาโครกราฟต์ต่อลักษณะ PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion

#### 4.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคซิลิกาต่อ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต

รูปภาพที่ 4.5 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และการแจกแจงขนาดอนุภาคโดยเทคนิค DLS ของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต แสดงให้เห็นอนุภาคเดี่ยวของ PMMA-SiO<sub>2</sub> ลักษณะของโครงสร้างแกนและเปลือกของตัวอย่าง PMMA-Si<sub>10</sub> (รูปภาพที่ 4.5a) และ PMMA-Si<sub>15</sub> (รูปภาพที่ 4.5b) ตามลำดับ บริเวณที่มีสีเข้ม คือ อนุภาคซิลิกาขนาดอนุภาคประมาณ 15 nm มีลักษณะเป็นแกนที่ห่อหุ้มด้วยเปลือกพอลิเมอร์ที่มีสีอ่อน

รูปภาพที่ 4.5c แสดงลักษณะการเกิดแอกโกลเมอเรตของอนุภาค PMMA-SiO<sub>2</sub> และแสดงผลคล้ายคลึงกันในรูปภาพที่ 4.5d ซึ่งผลข้างต้นอาจเกิดขึ้นในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างวิเคราะห์ทำให้รูปร่างอนุภาคมีลักษณะไม่เป็นทรงกลมความหนาของเปลือก PMMA ไม่แน่นอนเนื่องจากเปลือก PMMA พอลิเมอร์ไม่สามารถคงรูปได้หลังจากที่อิมัลชันแห้งและเกิดการแผ่อกบนผิวของกริด [71] แต่สังเกตได้ว่าอนุภาคซิลิกานั้นถูกแยกจากกันด้วยผนังบางของพอลิเมอร์แสดงการเกิดแอกโกลเมอเรตที่เกิดขึ้นหลังจากที่อนุภาคซิลิกาถูกห่อหุ้มด้วยพอลิเมอร์เรียบร้อยแล้ว [72]

ตารางที่ 4.3 แสดงผลของปริมาณซิลิกาต่อน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ( $\bar{M}_n$ ) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก ( $\bar{M}_w$ ) และดัชนีการกระจายค่าน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index, PDI) ของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตพบว่า PMMA-Si<sub>10</sub> มีค่าน้ำหนักโมเลกุล ( $\bar{M}_n$  และ  $\bar{M}_w$ ) ต่ำสุดซึ่งสอดคล้องกับภาพขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้จากการวัดโดยเทคนิค DSL และภาพ TEM ดังรูปภาพที่ 4.5 อย่างไรก็ตามค่า PDI ของทุกตัวอย่างมีค่าอยู่ในช่วง 1.7-2.8 แสดงถึงการควบคุมขนาดอนุภาคที่ดีของเทคนิคกราฟต์อิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันควบคู่กับเทคนิค DMP สำหรับการเตรียม PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต



รูปภาพที่ 4.5 รูปภาพ TEM ลักษณะสัณฐานของ PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion a) PMMA-Si<sub>10</sub> core-shell structure, b) PMMA-Si<sub>15</sub> core-shell structure, c) PMMA-Si<sub>10</sub>, d) PMMA-Si<sub>15</sub>, e) การแจกแจงขนาดอนุภาคของ PMMA-Si<sub>10</sub>, f) การแจกแจงขนาดอนุภาคของ PMMA-Si<sub>15</sub>

ตารางที่ 4.3 ผลของปริมาณซิลิกาต่อค่าน้ำหนักโมเลกุลของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต

Sample	Silica content (%)	$\bar{M}_n$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_w$ (g/mol) <sup>b</sup>	PDI <sup>c</sup>
PMMA-Si <sub>10</sub>	10	92047	186301	2.0
PMMA-Si <sub>15</sub>	15	150084	260600	1.7
PMMA-Si <sub>20</sub>	20	174844	493440	2.8

<sup>a</sup> น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน, <sup>b</sup> น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก, <sup>c</sup> ดัชนีการกระจายของค่าน้ำหนัก



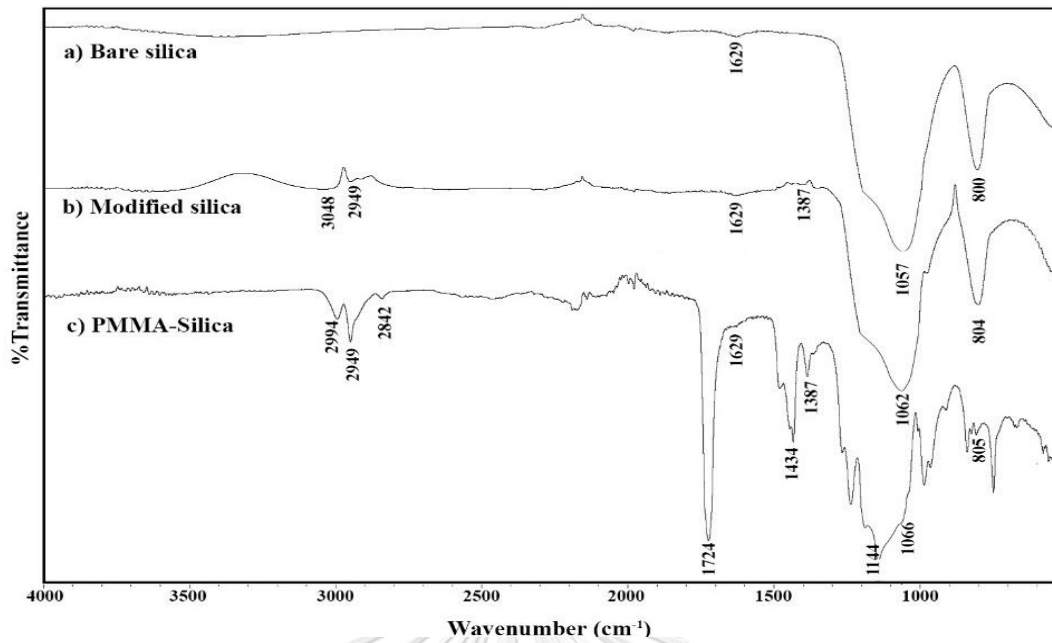
#### 4.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต

**รูปภาพที่ 4.6** แสดง FT-IR สเปกตรัมของอนุภาคซิลิกา อนุภาคซิลิกาตัดแปรร และ PMMA-SiO<sub>2</sub> (PMMA-Si\_10) อนุภาคซิลิกาแสดงการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (Si-O-Si) ที่ความยาวคลื่น 1057 และ 800 cm<sup>-1</sup> ในขณะที่ซิลิกาตัดแปรรพบค่าการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับอนุภาคซิลิกาและยังพบค่าการดูดกลืนแสงหมู่ฟังก์ชันของโครงสร้าง vinyltrimethoxysilane (VTS) บนพื้นผิวซิลิกา ได้แก่ การสั่นแบบยืดของหมู่ CH, CH<sub>2</sub>, C=C และการสั่นแบบงอของพันธะ C-H ที่ตำแหน่งการดูดกลืนเท่ากับ 2949, 2840, 1629 และ 1387 cm<sup>-1</sup> ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของอนุภาคซิลิกา และอนุภาคซิลิกาตัดแปรรจะเห็นการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างทางเคมีที่แสดงว่าสารควบคู่ไฮดรอกซิล (VTS) สามารถเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของอนุภาคซิลิกาได้สำเร็จ ในสเปกตรัมของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตแสดงลักษณะเฉพาะการดูดกลืนสอดคล้องกับสเปกตรัมของอนุภาคซิลิกาตัดแปรร และพบค่าดูดกลืนของ PMMA ที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 2994 1724 และ 1434 cm<sup>-1</sup> แสดงการสั่นแบบยืดของหมู่ CH, C=O และ CH<sub>3</sub> ตามลำดับ ทำให้สามารถยืนยันได้ว่า PMMA สามารถเกิดปฏิกิริยาและห่อหุ้มอนุภาคซิลิกาสำเร็จ

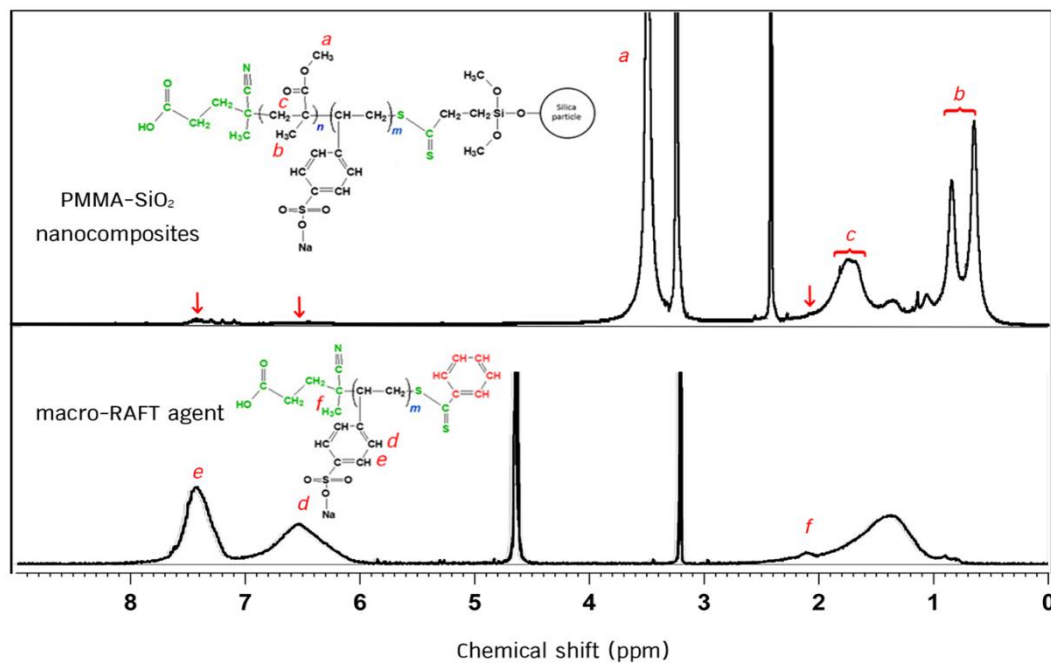
**รูปภาพที่ 4.7** แสดง <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตและสารมาโคร-ราฟต์ สเปกตรัมของ PMMA-SiO<sub>2</sub> พบค่าสัญญาณที่ 3.5 ppm แสดงโปรตอนของหมู่เมทิล (CH<sub>3</sub>-) ที่ตำแหน่งพันธะเอสเทอร์บนโครงสร้างของ PMMA สำหรับสัญญาณในช่วง 0.7-1 ppm แสดงหมู่เมทิล (CH<sub>3</sub>-) ข้างสายโซ่หลักของ PMMA และสัญญาณที่ 1.6-2 ppm เป็นสัญญาณของหมู่เมทิลีน (-CH<sub>2</sub>-) ซึ่งเป็นโครงสร้างของแกนหลักพอลิเมอร์ (backbone structure)

จาก**รูปภาพที่ 4.7** <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของสารมาโคร-ราฟต์ แสดงค่าสัญญาณที่ 6.5 และ 7.4 ppm เป็นลักษณะเฉพาะของวงแหวนอะโรมาติกของพอลิสไตรีนซัลโฟเนต (polystyrene sulfonate) ที่เป็นสารตั้งต้นของสารมาโคร-ราฟต์ และสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.1 ppm แสดงโปรตอนของหมู่เมทิล (CH<sub>3</sub>-) ข้างสายพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของโครงสร้างสารราฟต์ นอกจากนี้ สเปกตรัมของ PMMA-SiO<sub>2</sub> (**รูปภาพที่ 4.6**) ปรากฏสัญญาณที่สอดคล้องกับสเปกตรัมของสารมาโคร-ราฟต์ สามารถยืนยันว่าปฏิกิริยาการเกิด PMMA ต่อกับสายโซ่ของพอลิสไตรีนซัลโฟเนตที่อยู่บนสารมาโคร-ราฟต์ และทำให้การสังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตเกิดสำเร็จได้





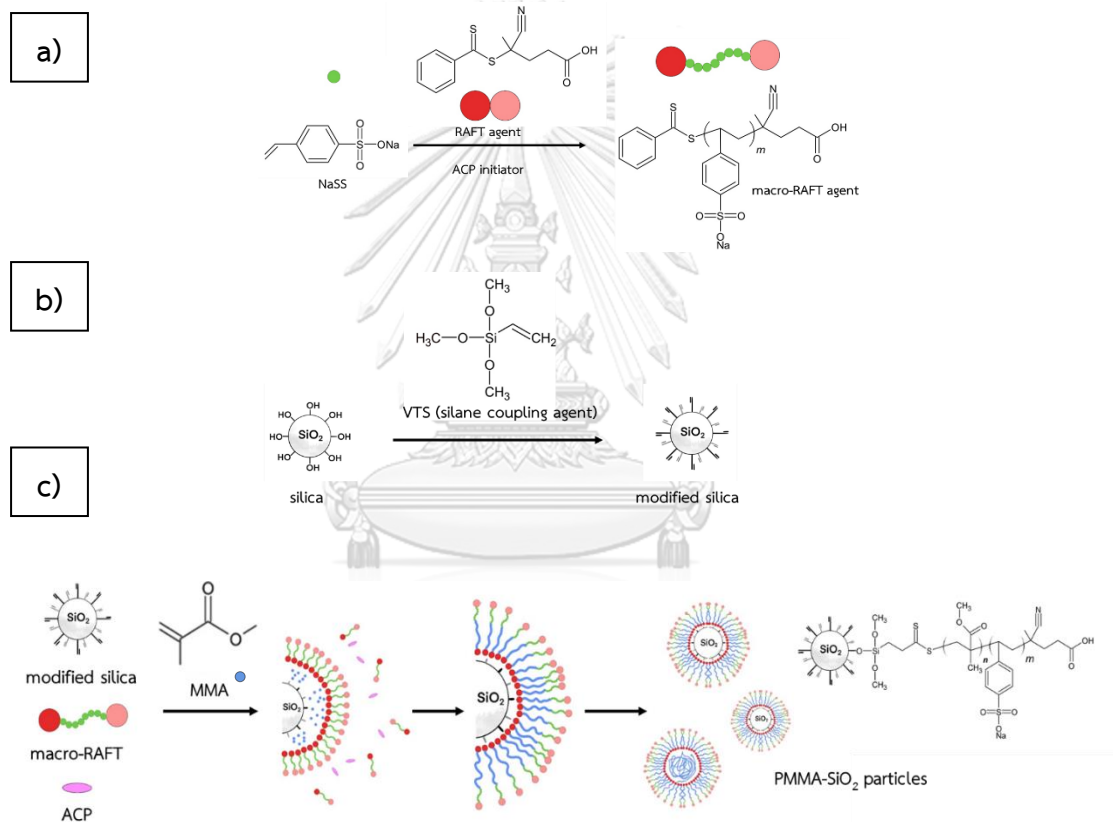
รูปภาพที่ 4.6 ATR-FTIR สเปกตรัมของ นาโนซิลิกาตัดแปรร นาโนซิลิกา และ PMMA-SiO<sub>2</sub> ตามลำดับ



รูปภาพที่ 4.7 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของ PMMA-SiO<sub>2</sub> และสารมาโคร-ราฟต์

จากการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR และศึกษาขั้นตอนการสังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต สามารถเสนอแผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังรูปภาพที่ 4.8 แบ่งออกเป็น 3 ส่วนของการทดลอง รูปภาพที่ 4.8a) แสดงการเกิดปฏิกิริยา

พอลิเมโรเซชันของสไตรีนซิลโฟเนตมอนอเมอร์และสารราฟต์ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สารมาโคร-ราฟต์ มีโครงสร้างเป็นพอลิสไตรีนซิลโฟเนต **รูปภาพที่ 4.8b**) แสดงการดัดแปรพื้นผิวของอนุภาคซิลิกาด้วยสาร VTS และ**รูปภาพที่ 4.8c**) แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาราฟต์อิมัลชันพอลิเมโรเซชัน เริ่มจากสารมาโคร-ราฟต์ก่อตัวเป็นอนุภาคไมเซลล์ที่ห่อหุ้ม MMA มอนอเมอร์ ตามด้วยตัวริเริ่ม ACP แพร่เข้าสู่ไมเซลล์และสุดท้าย เกิดปฏิกิริยาพอลิเมโรเซชันที่หมู่ thiocarbonthio ( $-C(=S)-S-$ ) ของสารมาโครราฟต์ ทำให้เกิดเป็นสายโซ่ PMMA ต่อกับพอลิสไตรีนซิลโฟเนตเมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดจึงได้ผลิตภัณฑ์ PMMA-SiO<sub>2</sub> อิมัลชันที่คงรูป มีลักษณะโครงสร้างแกนและเปลือก



**รูปภาพที่ 4.8** แผนภาพกลไก **a)** การสังเคราะห์สารมาโคร-ราฟต์ **b)** การดัดแปรพื้นผิวอนุภาคซิลิกา และ **c)** การสังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต

#### 4.5 สมบัติของไฮบริดเมมเบรน

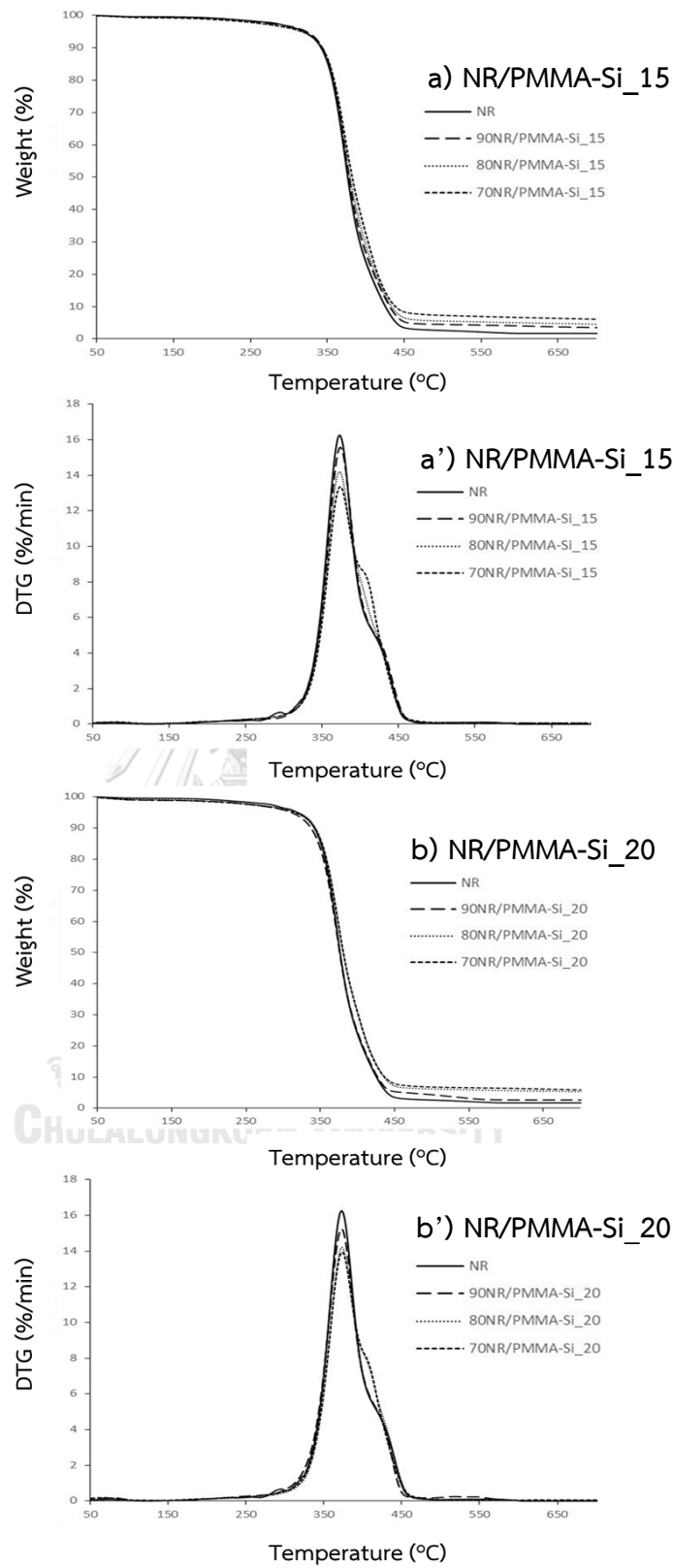
สำหรับการเตรียมไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> ในงานวิจัยนี้ได้เลือกอิมัลชันของ PMMA-Si<sub>15</sub> และ PMMA-Si<sub>20</sub> ซึ่งเป็นอิมัลชันที่มีศักยภาพสูง มีเสถียรภาพดี และมีปริมาณอนุภาคซิลิกาที่สูง (มีปริมาณอนุภาคซิลิกาในอิมัลชันร้อยละ 15 และ 20 ตามลำดับ) เหมาะในการ

นำไปใช้เป็นสารตัวเติมในไฮบริดเมมเบรน โดยการผสม PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion และน้ำยางวัลคาไนซ์โดยตรง สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรนที่มีสัดส่วนการเติม PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตที่สัดส่วนต่าง ๆ (NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> = 90/10, 80/20 และ 70/30) **ตารางที่ 4.4** ผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของไฮบริดเมมเบรน

#### 4.5.1 เสถียรภาพทางความร้อนของไฮบริดเมมเบรน

**รูปภาพที่ 4.9** แสดงเทอร์โมแกรมของไฮบริดเมมเบรน และ **ตารางที่ 4.4** ผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตสมบัติเชิงความร้อน (thermal properties) คือ อุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว (initial decomposition temperature, T<sub>id</sub>) และอุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว (maximum decomposition temperature, T<sub>max</sub>) ของเมมเบรนยางธรรมชาติ (NR) และไฮบริดเมมเบรน (NR/PMMA-SiO<sub>2</sub>) ผสมในสัดส่วนที่ต่างกันพบว่าในทุกตัวอย่างมีค่า T<sub>id</sub> ของไฮบริดเมมเบรนไม่มีความแตกต่างเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนยางธรรมชาติ เมื่อเปรียบเทียบค่า T<sub>max</sub> เมมเบรนยางธรรมชาติ (NR) มีค่า T<sub>max</sub> เท่ากับ 376.3 องศาเซลเซียส และมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณอนุภาคนาโนคอมพอสิต ตัวอย่าง 70NR/PMMA-Si<sub>15</sub> (ปริมาณซิลิกา = 4.5%) และ 70NR/PMMA-Si<sub>20</sub> (ปริมาณซิลิกา = 6%) มีค่า T<sub>max</sub> เท่ากับ 380.5 องศาเซลเซียส และ 379.9 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงให้เห็นการกระจายตัวที่ดีของอนุภาค PMMA-SiO<sub>2</sub> ในเมมเบรนส่งผลให้มีค่าเสถียรภาพทางความร้อนในเมมเบรนที่สูงขึ้น [73]

เมื่อเปรียบเทียบค่า T<sub>max</sub> ที่สูงขึ้นของไฮบริดเมมเบรน พบว่ามีค่าต่ำกว่าเมมเบรนที่เตรียมในงานวิจัยก่อนหน้าเล็กน้อย [2, 31] อธิบายได้ว่าอาจเป็นผลมาจากอนุภาคซิลิกาใน PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion (มี 10-15 %SiO<sub>2</sub>) เกิดการแอกไกลเมอเรตและเกิดการแยกชั้นบางส่วน ส่งผลให้การกระจายตัวอนุภาคนาโนคอมพอสิตในเมมเบรนลดลงและเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของเมมเบรนยางธรรมชาติได้น้อยลง

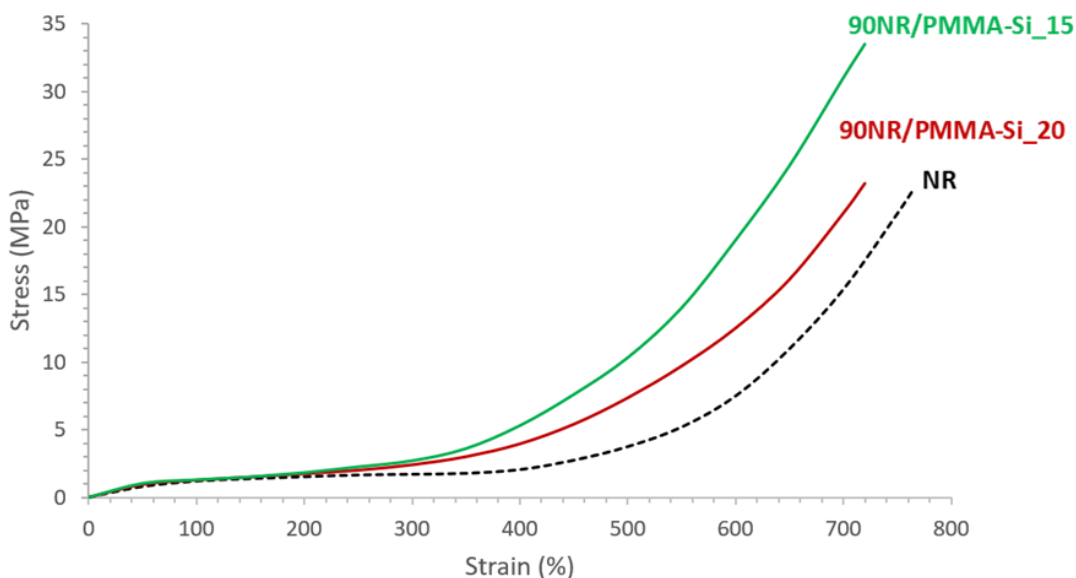


รูปภาพที่ 4.9 กราฟเทอร์โมแกรมและ DTG เปรียบเทียบสมบัติทางความร้อนของ a), a') NR/PMMA-Si<sub>15</sub> ไฮบริดเมมเบรน b), b') NR/PMMA-Si<sub>20</sub> ไฮบริดเมมเบรน

ตารางที่ 4.4 ผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของไฮบริดเมมเบรน

CODE NAME <sup>a</sup>	NR	90NR/PMMA-Si <sub>15</sub>	80NR/PMMA-Si <sub>15</sub>	70NR/PMMA-Si <sub>15</sub>	90NR/PMMA-Si <sub>20</sub>	80NR/PMMA-Si <sub>20</sub>	70NR/PMMA-Si <sub>20</sub>
SiO <sub>2</sub> in emulsion (%)	0	15	15	15	20	20	20
NR/PMMA-SiO <sub>2</sub>	100/0	90/10	80/20	70/30	90/10	80/20	70/30
SiO <sub>2</sub> content (%)	0	1.5	3.0	4.5	2.0	4.0	6.0
Thermal properties							
T <sub>ld</sub> (°C)	347.9	349.2	349.1	348.7	346.3	348.7	349.5
T <sub>max</sub> (°C)	376.3	377.5	378.8	380.5	376.1	379.1	379.9
Mechanical Properties							
Tensile strength (MPa)	22.2 ± 1.6	34.1 ± 1.0	24.1 ± 1.1	15.5 ± 0.4	25.6 ± 3.1	20.0 ± 0.7	13.8 ± 1.2
300% Modulus (MPa)	1.61 ± 0.12	2.63 ± 0.09	3.98 ± 0.26	5.72 ± 0.16	2.27 ± 0.26	3.69 ± 0.10	4.42 ± 0.31
Elongation at break (%)	762 ± 25	736 ± 31	649 ± 19	522 ± 9	742 ± 19	648 ± 9	549 ± 12

<sup>a</sup> ตัวเลขด้านหน้าคือตัวอย่างแสดงถึงร้อยละน้ำหนักแห้งของยางธรรมชาติในไฮบริดเมมเบรน



รูปภาพที่ 4.10 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเมมเบรนยางธรรมชาติและไฮบริดเมมเบรน

#### 4.5.2 สมบัติเชิงกลของไฮบริดเมมเบรน

ตารางที่ 4.4 ผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตต่อค่าความทนแรงดึงสูงสุด (tensile strength) จากเมมเบรน NR ที่มีค่าความทนต่อแรงดึงสูงสุด 22.2 MPa เมื่อเติมอนุภาคนาโนคอมพอสิต ไฮบริดเมมเบรน 90NR/PMMA-Si\_15 และ 90NR/PMMA-Si\_20 (ปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตร้อยละ 10) ค่าความทนแรงดึงสูงขึ้นเป็น 34.1 และ 25.6 MPa ตามลำดับ แต่ไฮบริดเมมเบรนที่มีปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> ที่สูงขึ้น (80NR และ 70NR) กลับมีค่าความทนต่อแรงดึงสูงสุดที่ลดลง เป็นผลจากการเกิดการแตกไกลเมอเรตของอนุภาคซิลิกาทำให้อันตรกิริยาระหว่าง PMMA-SiO<sub>2</sub> และยางธรรมชาติลดลง รูปภาพที่ 4.10 แสดงเส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของ NR เมมเบรนและไฮบริดเมมเบรน ไฮบริดเมมเบรน 90NR/PMMA-Si\_15 และไฮบริดเมมเบรน 90NR/PMMA-Si\_20 มีค่าความทนแรงดึงที่ดีขึ้นกราฟความเค้น-ความเครียดของ 90NR/PMMA-Si\_15 มีเส้นโค้งความเครียดที่ชันกว่า แสดงถึงค่ามอดุลัสที่สูงกว่าเมมเบรน 90NR/PMMA-Si\_20 และ NR ตามลำดับ

จากตารางที่ 4.4 ผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตต่อค่า 300% มอดุลัส พบว่า PMMA-SiO<sub>2</sub> สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลได้เป็น 2.63-5.72 MPa ในไฮบริดเมมเบรนที่ผสม

PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตชนิด 15% ซิลิกา (NR/PMMA-Si\_15) และ 2.27-4.42 MPa ในไฮบริดเมมเบรนที่ผสม PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตชนิด 20% ซิลิกา (NR/PMMA-Si\_20) เมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรน NR ที่มีค่า 300% มอดุลัส 1.61 MPa เป็นผลจากค่ามอดุลัสที่สูงของ PMMA และการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในเมมเบรน อนุภาคซิลิกามีความแข็งทำหน้าที่ลดความยืดหยุ่นของสายพอลิเมอร์และเสริมค่ามอดุลัสในไฮบริดเมมเบรน [57, 74]

**จากตารางที่ 4.4** ผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตต่อสมบัติเชิงกลของเมมเบรนยางธรรมชาติ (NR) และไฮบริดเมมเบรน (NR/PMMA-SiO<sub>2</sub>) ผสมในสัดส่วนต่างกัน พบว่าค่าความยืดที่จุดขาด (elongation at break) มีค่าที่ลดลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> ในเมมเบรน เป็นผลจาก PMMA เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเปราะและค่าความเครียดที่จุดขาด (strain at break) ต่ำ เมื่อมี PMMA ในเมมเบรนมากจึงส่งผลให้เมมเบรนมีค่าความยืดที่จุดขาดลดลง [2]

ดังนั้นไฮบริดเมมเบรนในภาวะการเติม PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของเมมเบรน (90NR/PMMA-Si\_15 และ 90NR/PMMA-Si\_20) มีสมบัติเชิงกลของเมมเบรนที่ดีขึ้น แสดงถึงการกระจายตัวที่ดีของอนุภาค PMMA-SiO<sub>2</sub> [75] และมีสมบัติเชิงกล 300% มอดุลัสที่สูงขึ้น อย่างมีนัยสำคัญในภาวะการเติมนาโนคอมพอสิตมากขึ้น

#### 4.5.3 ค่าสัดส่วนการบวม ความหนาแน่นพันธะเชื่อมขวางและมุมสัมพัทธ์หยดน้ำของไฮบริดเมมเบรน

**จากตารางที่ 4.5** แสดงผลของปริมาณอนุภาค PMMA-SiO<sub>2</sub> ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัวของเมมเบรน และค่าความหนาแน่นพันธะเชื่อมขวางของเมมเบรนยางธรรมชาติ (NR) และไฮบริดเมมเบรน (NR/PMMA-SiO<sub>2</sub>) พบว่าค่าสัดส่วนการบวมที่สูงขึ้นจาก 7.8 ในเมมเบรน NR ไปเป็น 9.0-10.6 ในทุกสูตรผสมของไฮบริดเมมเบรน อธิบายได้ด้วยผลของ PMMA ในไฮบริดเมมเบรนจาก PMMA เป็นพอลิเมอร์ที่โครงสร้างเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ (amorphous structure) เมื่อละลายอยู่ในสายละลายจะประพฤติตัวคล้ายโครงสร้างฟองน้ำ (sponge-like) ทำให้ค่าสัดส่วนการบวมสูงขึ้นในไฮบริดเมมเบรน [76]

**ตารางที่ 4.5** ผลของปริมาณอนุภาค PMMA-SiO<sub>2</sub> ต่อค่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง แสดงผลสอดคล้องกับค่าสมบัติเชิงกล ไฮบริดเมมเบรนชนิด 90NR/PMMA-Si<sub>15</sub> และ 90NR/PMMA-Si<sub>20</sub> มีค่าความหนาแน่นพันธะเชื่อมขวางที่สูงขึ้น เมื่อมีการเติม PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตมากขึ้น แต่ลดลงในไฮบริดเมมเบรนที่มีสัดส่วนของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตมากขึ้น (70NR และ 80NR) ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [77, 78] ดังนั้นผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นความสามารถของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตในการทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมในน้ำยางธรรมชาติเพื่อนำไปเตรียมเมมเบรนสำหรับกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน ผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตต่อค่ามุมสัมผัสหยดน้ำ (ตารางที่ 4.5) พบว่าค่ามุมสัมผัสหยดน้ำลดลงจาก 76.2 เป็น 64.2 องศา เมื่อเพิ่มปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> จากร้อยละ 10 เป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-Si<sub>15</sub> (1.5-4.5 %Si) และค่ามุมสัมผัสหยดน้ำลดลงจาก 75.7 เป็น 59.1 องศา เมื่อเพิ่มปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> จากร้อยละ 10 เป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-Si<sub>20</sub> (2-6 %Si) อธิบายได้ว่าอนุภาค PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลของซิลิกา และหมู่เอสเทอร์ของ PMMA ที่มีขั้วสูงมีจึงส่งผลให้มีพื้นผิวชอบน้ำ และลดค่ามุมสัมผัสหยดน้ำในไฮบริดเมมเบรนเมื่อเทียบกับเมมเบรนยางธรรมชาติซึ่งมีค่ามุมสัมผัสหยดน้ำ 100.8 องศา [79]

**ตารางที่ 4.5** ผลของปริมาณซิลิกาต่อค่าสัดส่วนการบวม ความหนาแน่นพันธะเชื่อมขวาง และมุมสัมผัสหยดน้ำของไฮบริดเมมเบรน

Sample <sup>a</sup>	Silica content (wt%) <sup>b</sup>	Swelling ratio	Crosslink density × 10 <sup>-5</sup> (mol/cm <sup>3</sup> )	Water contact angle (°)
NR	0	7.82	2.29	100.8 ± 3.3
90NR/PMMA-Si <sub>15</sub>	1.5	9.02	3.01	76.2 ± 1.1
80NR/PMMA-Si <sub>15</sub>	3	8.48	2.64	67.1 ± 3.4
70NR/PMMA-Si <sub>15</sub>	4.5	9.27	1.82	64.2 ± 2.2
90NR/PMMA-Si <sub>20</sub>	2	8.08	3.35	75.7 ± 3.5
80NR/PMMA-Si <sub>20</sub>	4	8.24	2.67	71.5 ± 0.9
70NR/PMMA-Si <sub>20</sub>	6	10.68	1.21	59.1 ± 0.8

<sup>a</sup> ตัวเลขด้านหน้าชื่อตัวอย่างแสดงถึงร้อยละน้ำหนักแห้งของยางธรรมชาติในไฮบริดเมมเบรน <sup>b</sup> ร้อยละของปริมาณซิลิกาในเมมเบรนโดยน้ำหนักของเมมเบรน



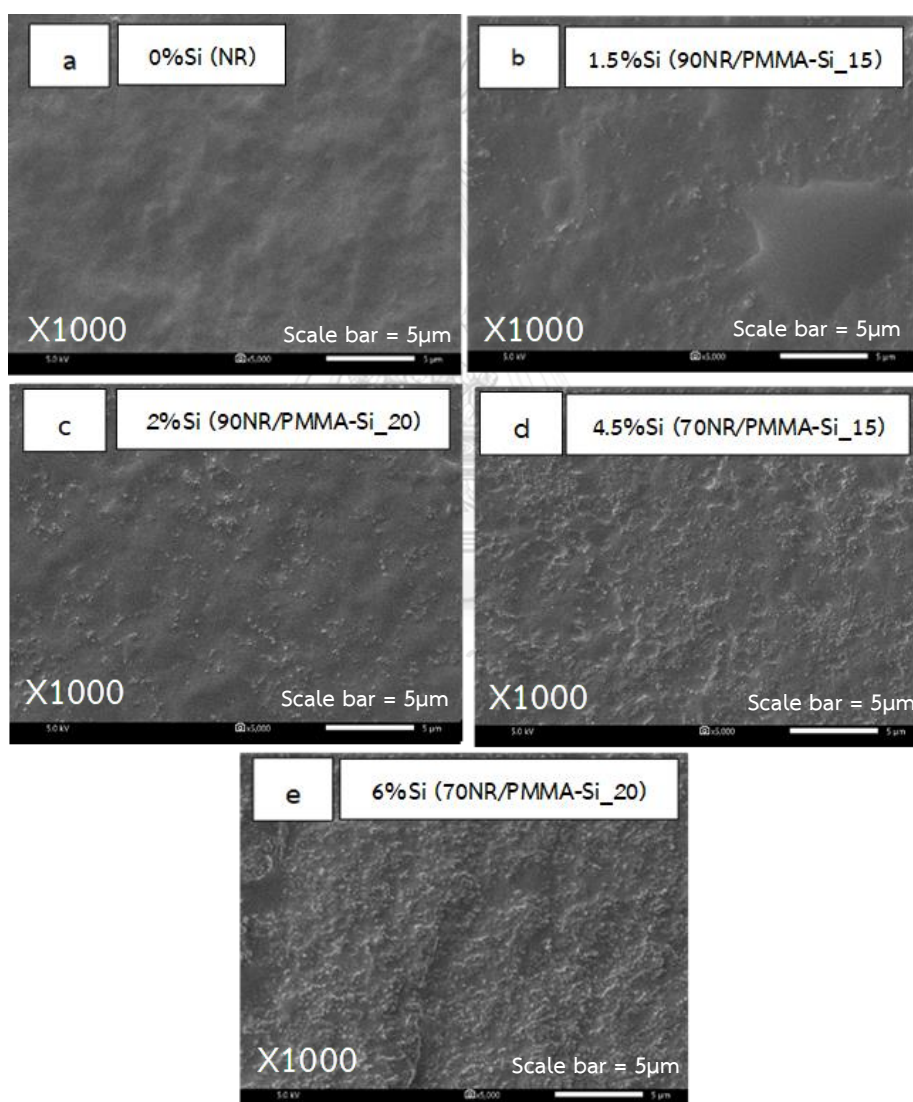
#### 4.6 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของไฮบริดเมมเบรน

**รูปภาพที่ 4.11** แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM ของภาคตัดขวางเมมเบรนยางธรรมชาติ และไฮบริดเมมเบรนที่มีการเติมสารตัวเติม PMMA-SiO<sub>2</sub> เพื่อความชัดเจนของรูปภาพ SEM ได้ทำการเลือกไฮบริดเมมเบรนที่มีสัดส่วนการเติม PMMA-SiO<sub>2</sub> น้อย (90NR) และสัดส่วนการเติม PMMA-SiO<sub>2</sub> มาก (70NR) พบว่าเมมเบรนทุกตัวอย่างเป็นลักษณะเมมเบรนแบบเนื้อแน่น (dense membrane) สำหรับไฮบริดเมมเบรนชนิด 90NR/PMMA-Si<sub>15</sub> (**รูปภาพที่ 4.11b**) และ 90NR/PMMA-Si<sub>20</sub> (**รูปภาพที่ 4.11c**) และมีการกระจายตัวของอนุภาคนาโนคอมพอสิตดี แสดงถึงอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่าง PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตกับยางธรรมชาติ สำหรับไฮบริดเมมเบรนชนิด 70NR/PMMA-Si<sub>15</sub> (**รูปภาพที่ 4.11d**) พบการแยกเฟสระหว่างพอลิเมอร์ และอนุภาคซิลิกาอย่างชัดเจนเมื่อมีสัดส่วนสารตัวเติมมากขึ้น และเกิดการแยกมากที่สุดใ NR/PMMA-Si<sub>20</sub> (**รูปภาพที่ 4.11e**) เป็นผลของอนุภาคซิลิกาปริมาณมากในไฮบริดเมมเบรนเกิด แอกลอเมอร์ต

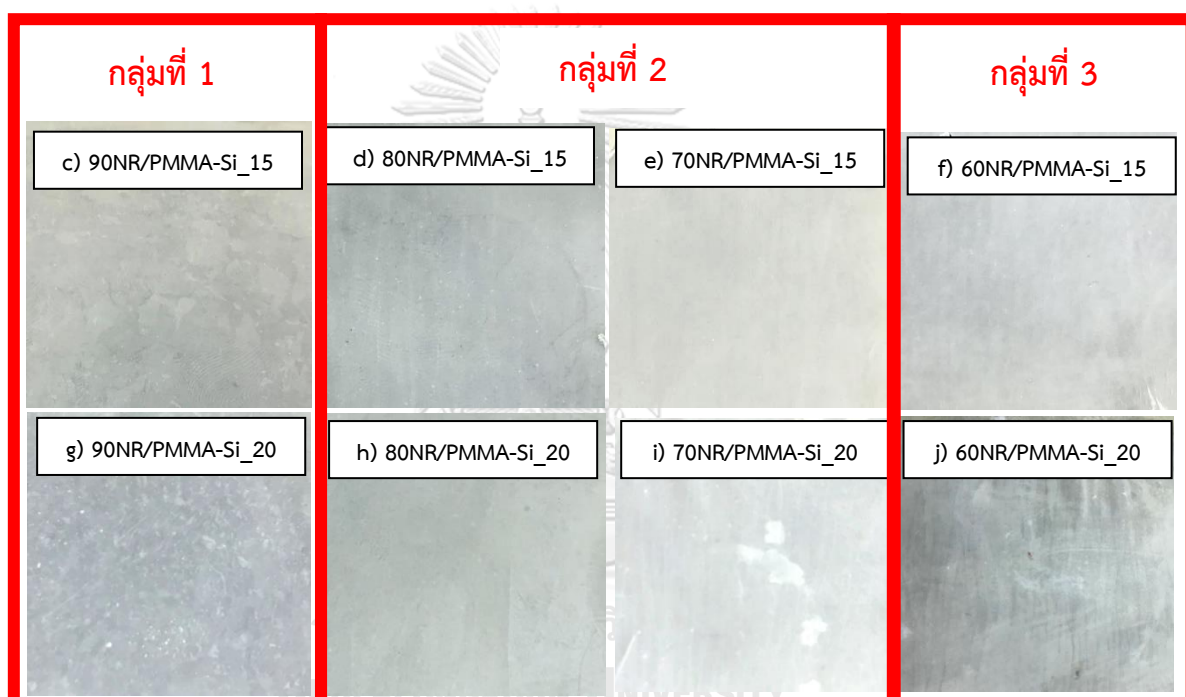
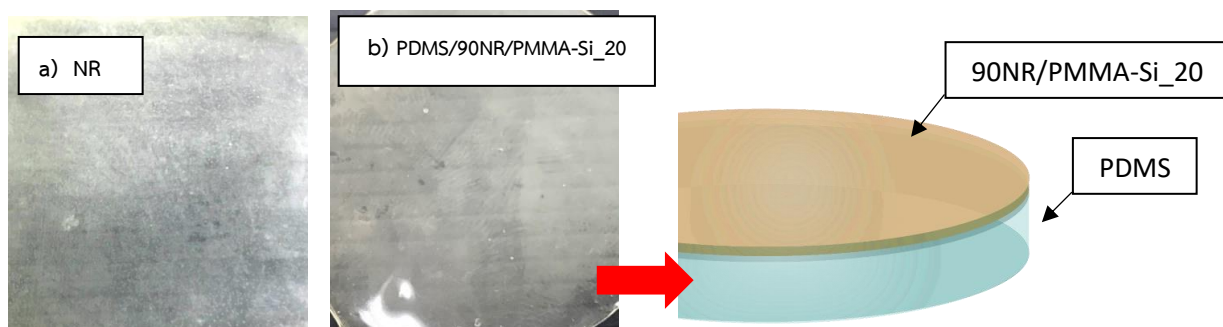
นอกจากนี้ **รูปภาพที่ 4.11** ภาพถ่ายภาคตัดขวางของ SEM ไมโครกราฟ สามารถยืนยันผลการทดสอบสมบัติเชิงกลดังตารางที่ 4.4 ค่าความทนต่อแรงดึงที่สูงขึ้นของไฮบริดเมมเบรน 90NR/PMMA-Si<sub>15</sub> และ 90NR/PMMA-Si<sub>20</sub> เมื่ออนุภาค PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตกระจายตัวดีในเนื้ออย่าง [75]

เพื่อเลือกไฮบริดเมมเบรนที่เหมาะสมต่อการใช้ทดสอบกระบวนการเพอร์แควพอเรชัน ลักษณะทางกายภาพเป็นปัจจัยที่ถูกนำมาศึกษาเพิ่มเติม **รูปภาพที่ 4.12** แสดงลักษณะผิวไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> สัดส่วนต่าง ๆ พบว่ารูปภาพที่**รูปภาพที่ 4.12a**) แสดงลักษณะของเมมเบรนยางธรรมชาติ (NR) ลักษณะโปร่งใสมีความยืดหยุ่นสูง **รูปภาพที่ 4.12b**) แสดงลักษณะของ PDMS/PMMA-Si<sub>20</sub> ไฮบริดเมมเบรนที่ซ้อนกัน 2 ชั้น ชั้นด้านล่างเป็นเมมเบรน PDMS เป็นวัสดุโปร่งแสง และชั้นบนเป็นชั้นบางของ NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> ไฮบริดเมมเบรนที่มีลักษณะเหมือนยางธรรมชาติ **รูปภาพที่ 4.12 ตัวอย่างเมมเบรนกลุ่มที่ 1** แสดงลักษณะไฮบริดเมมที่มีปริมาณซิลิกาต่ำคือ 90NR/PMMA-Si<sub>15</sub> (1.5 %Si) และ 90NR/PMMA-Si<sub>20</sub> (2 %Si) มีสีขุ่นมากกว่าเมมเบรน NR ความยืดหยุ่นใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ **รูปภาพที่ 4.12 ตัวอย่างเมมเบรนกลุ่มที่ 2** แสดงลักษณะของไฮบริดเมมเบรนที่มีปริมาณซิลิกาปานกลาง 80NR/PMMA-Si<sub>15</sub> (3 %Si), 70NR/PMMA-Si<sub>15</sub> (4.5 %Si), 80NR/PMMA-Si<sub>20</sub> (4 %Si) และ 70NR/PMMA-Si<sub>20</sub> (6 %Si)

พื้นผิวของไฮบริดเมมเบรนมีลักษณะขุ่นและแข็งความยืดหยุ่นน้อยเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ ผิวสัมผัสมีลักษณะคล้ายพลาสติก สอดคล้องกับสมบัติเชิงกลจากตารางที่ 4.4 แสดงให้เห็นค่า 300% มอดูลัสที่สูงขึ้น และความยืดที่จุดขาดมีค่าต่ำลง หมายถึงไฮบริดเมมเบรนมีสมบัติคล้ายพลาสติกมากขึ้นและสมบัติคล้ายยางลดลง และรูปภาพที่ 4.12 ตัวอย่างเมมเบรนกลุ่มที่ 3 แสดงลักษณะของเมมเบรนที่มีปริมาณซิลิกาสูงคือ 60NR/PMMA-Si<sub>15</sub> (6 %Si) และ 60NR/PMMA-Si<sub>20</sub> (8 %Si) มีการแยกชั้นของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตทำให้เมมเบรนบางและไม่สมบูรณ์ส่งผลให้ฉีกขาดง่ายไม่เหมาะกับการนำไปใช้งานต่อในกระบวนการเพอร์แวกพอเรชันของการแยกสาร



รูปภาพที่ 4.11 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดภาคตัดขวางของไฮบริดเมมเบรนที่สัดส่วนการเติมอนุภาคซิลิกาที่ต่างกัน a) 0% SiO<sub>2</sub> b) 1.5% SiO<sub>2</sub> c) 2% SiO<sub>2</sub> d) 4.5% SiO<sub>2</sub> e) 6% SiO<sub>2</sub>



รูปภาพที่ 4.12 รูปภาพของลักษณะผิวไฮบริดเมมเบรนที่เตรียมได้

a) NR (0%Si)	b) PDMS/90NR/PMMA-Si <sub>20</sub> (0.4%Si)	c) 90NR/PMMA-Si <sub>15</sub> (1.5%Si)
d) 80NR/PMMA-Si <sub>15</sub> (3%Si)	e) 70NR/PMMA-Si <sub>15</sub> (4.5%Si)	f) 60NR/PMMA-Si <sub>15</sub> (6%Si)
g) 90NR/PMMA-Si <sub>20</sub> (2%Si)	h) 80NR/PMMA-Si <sub>20</sub> (4%Si)	i) 70NR/PMMA-Si <sub>20</sub> (6%Si)
j) 60NR/PMMA-Si <sub>20</sub> (8%Si)		

#### 4.7 ประสิทธิภาพของไฮบริดเมมเบรนสำหรับกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน

ไฮบริดเมมเบรนชนิด 70NR/PMMA-Si<sub>15</sub> สกัดส่วนสารตัวเติมอนุภาค PMMA-SiO<sub>2</sub> สูง (ปริมาณอนุภาคซิลิกาในเมมเบรนร้อยละ 4.5 และค่า 300% มอดูลัส 5.72 MPa) ถูกเลือกใช้ทดสอบการแยกสารผสมเอทานอล-น้ำความเข้มข้นต่างกัน (0-50 vol% ความเข้มข้นเอทานอล) ด้วยกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน ตารางที่ 4.6 แสดงผลความเข้มข้นเอทานอลของสาร feed ต่อค่าฟลักซ์รวม (total flux) ของ permeate จากกระบวนการเพอร์แวกพอเรชันโดยใช้ไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> ค่าฟลักซ์รวมมีแนวโน้มที่สูงขึ้นจาก 1375 ไปเป็น 3834 g/m<sup>2</sup>h เมื่อลดความเข้มข้นของเอทานอลในสาร feed จากร้อยละ 50 ไปเป็นร้อยละ 10 และมีค่าฟลักซ์รวมมากเท่ากับ 4397 g/m<sup>2</sup>h ในกรณีที่สาร feed เป็นน้ำบริสุทธิ์ สำหรับสาร feed ของสารละลายเอทานอลร้อยละ 10-50 โดยปริมาตรให้ผลได้ permeate วัดโดยเทคนิค ATR/FTIR และเปรียบเทียบความเข้มข้นกับกราฟความเข้มข้นมาตรฐานของเอทานอล มีความบริสุทธิ์ของน้ำมากกว่าร้อยละ 98.9 โดยปริมาตร (98.9-99 vol%) คือมีเอทานอลอยู่ในสาร permeate ประมาณร้อยละ 1 โดยปริมาตร อธิบายได้ว่าเมื่อปริมาณน้ำในสาร feed มาก ส่งผลให้มีการเพิ่มปริมาตรอิสระ (free volume) ในเมมเบรนทำให้ค่าฟลักซ์รวมมีค่าสูงขึ้นและด้วยโครงสร้างโมเลกุลของน้ำที่มีขนาดเล็กกว่าโมเลกุลของเอทานอล น้ำจึงสามารถผ่านเมมเบรนได้ง่ายกว่า [73, 80]

ตารางที่ 4.6 ผลของความเข้มข้นเอทานอลใน feed ต่อค่าฟลักซ์ และสัมประสิทธิ์การแยกของไฮบริดเมมเบรน 70NR/PMMA-Si<sub>15</sub> (4.5 %Si)

Ethanol concentration (vol%)	Total flux (g/m <sup>2</sup> h)	% Pure water in permeate	Separation factor <sup>a</sup>
0	4397.1	100	-
10	3834.7	98.9	9.6
20	3167.7	99.0	26.0
50	1375.8	98.9	86.2

<sup>a</sup> สัมประสิทธิ์การแยก คำนวณจาก องค์ประกอบในด้าน permeate ต่่องค์ประกอบของ feed

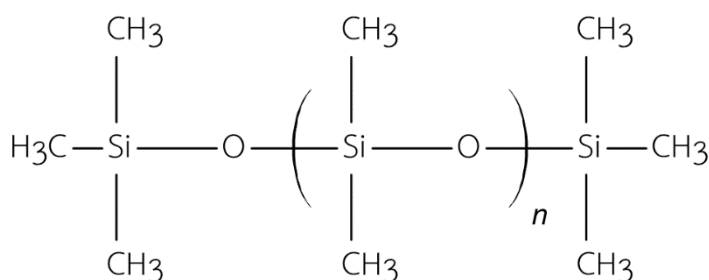
ภาวะ: ใช้ไฮบริดเมมเบรนชนิด 70NR/PMMA-Si<sub>15</sub> ในการทดลอง

การศึกษาประสิทธิภาพของไฮบริดเมมเบรนที่มีปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> ต่างกัน จากการแยกสารผสมเอทานอล-น้ำด้วยกระบวนการเพอร์แควพอเรชัน ที่ความเข้มข้นเอทานอลร้อยละ 20 โดยปริมาตร จากตารางที่ 4.7 และรูปภาพที่ 4.14 แสดงผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตที่ต่างกันไฮบริดเมมเบรนต่อ ค่าฟลักซ์รวมความบริสุทธิ์ของน้ำที่แยกได้และสัมประสิทธิ์การแยกพบว่าเมื่อปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> สูงขึ้นจากร้อยละ 10 เป็น 30 โดยน้ำหนัก ค่าฟลักซ์รวมมีค่าสูงขึ้นจาก 1873 เป็น 2244 g/m<sup>2</sup>h อธิบายได้ว่าในภาวะที่ PMMA-SiO<sub>2</sub> ปริมาณมากจะมีหมู่ไฮดรอกซิลมากบนพื้นผิวซิลิกาเช่นกัน หมู่ไฮดรอกซิลจะเกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงระหว่างโมเลกุลน้ำกับเมมเบรน ดังนั้นชั้นน้ำบริสุทธิ์ (pure water layer) ที่ผิวหน้าเมมเบรนสูงขึ้นทำให้โมเลกุลน้ำผ่านเมมเบรนไปได้มากขึ้น [73] มากไปกว่านั้น PMMA เป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างของพันธะเอสเตอร์ขั้วสูงส่งผลให้มีพื้นผิวชอบน้ำ ทั้งสองปัจจัยทำให้อนุภาค PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตสามารถเพิ่มสมบัติชอบน้ำให้กับเมมเบรน [79, 80] และผลที่ได้นี้สอดคล้องกับการทดลองมุมสัมผัสหยดน้ำแสดงดังตารางที่ 4.5

สาร permeate วัดโดยเทคนิค ATR/FTIR และเปรียบเทียบความเข้มข้นกับกราฟความเข้มข้นมาตรฐานของเอทานอล พบว่ามีความบริสุทธิ์ของน้ำมากกว่าร้อยละ 98.5 โดยปริมาตรในทุกการทดลอง แสดงความสามารถในการกระจายตัวได้ดีของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตในเมมเบรนทำให้พื้นผิวของไฮบริดเมมเบรนยอมให้โมเลกุลของน้ำผ่านไปได้มากขึ้น

ในส่วนของการทดลองกระบวนการเพอร์แควพอเรชันโดยใช้ PDMS/NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> ไฮบริดเมมเบรน แสดงให้เห็นความสามารถในการแยกสารผสมเอทานอลและน้ำที่ ดังแสดงในตารางที่ 4.7 พบว่าเมมเบรน PDMS มีค่าฟลักซ์รวมเท่ากับ 1782 g/m<sup>2</sup>h สาร permeate มีความบริสุทธิ์ของน้ำร้อยละ 97.5 (มีเอทานอลอยู่ใน permeate 2.5%) เมื่อเปรียบเทียบกับ PDMS/NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> ไฮบริดเมมเบรน พบว่ามีค่าฟลักซ์รวมลดลงมาเหลือ 413 g/m<sup>2</sup>h แต่ที่น่าสนใจคือ permeate มีความบริสุทธิ์ของน้ำร้อยละ 98.7 (มีเอทานอลอยู่ใน permeate 1.3%) และสัมประสิทธิ์การแยกที่สูงขึ้น ซึ่งเป็นผลจากเมมเบรน PDMS เป็นเมมเบรนที่มีสัมประสิทธิ์การแยกต่ำในภาวะที่อุณหภูมิไม่สูง (30-40 องศาเซลเซียส) [62] สามารถแยกสารผสมเอทานอลและน้ำได้น้อย (สัมประสิทธิ์การแยก 9.8) เมื่อเสริมชั้นเมมเบรน NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> สามารถเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์การแยกจาก 9.8 ไปเป็น 19.0 เพราะ PDMS/NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> ให้ permeate มีความ

บริสุทธิ์สูงร้อยละ 98.7 อธิบายได้ว่าเมมเบรน NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> เพิ่มความสามารถในการแยกให้กับเมมเบรน PDMS แต่มีค่าฟลักซ์รวมที่ลดลงเนื่องจากพื้นผิวของ PDMS มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ส่งผลให้โมเลกุลน้ำสามารถผ่านเมมเบรนไปได้น้อยลง



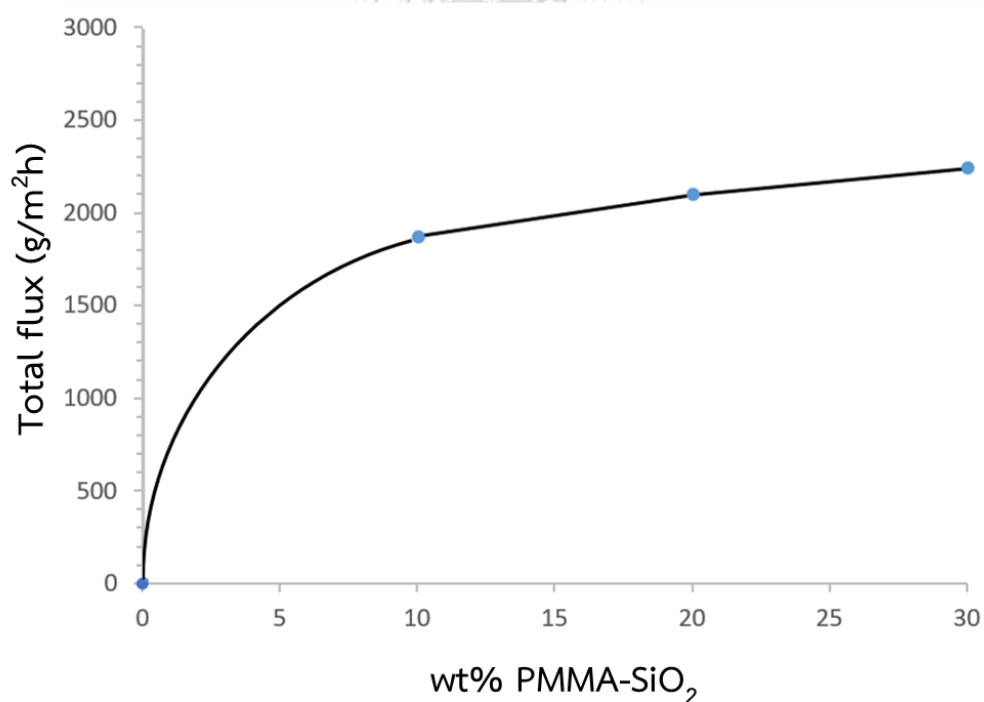
**รูปภาพที่ 4.13** โครงสร้างเคมีของพอลิไดเมทิลซิลอกเซน (polydimethylsiloxane, PDMS)

ผลการทดลองข้างต้นกล่าวไว้ว่าการเพิ่มปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตในไฮบริดเมมเบรน ส่งผลต่อประสิทธิภาพของไฮบริดเมมเบรนอย่างมีนัยสำคัญ และแสดงให้เห็นความสามารถของนาโนคอมพอสิตสำหรับการปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรนให้มีความชอบน้ำมากขึ้น นำไปสู่ความสำเร็จในการประยุกต์ใช้ไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> ในกระบวนการแยกได้จริง

สรุปจากผลการทดลองของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตต่อประสิทธิภาพของไฮบริดเมมเบรน สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติเชิงกล สามารถสรุปได้ว่าไฮบริดเมมเบรนที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการเพอร์แวกพอเรชันในการแยกสารผสมเอทานอล-น้ำคือไฮบริดเมมเบรนชนิด 80NR/PMMA-Si<sub>20</sub> (4 %Si) เพราะมีค่าฟลักซ์รวมที่สูง (2100 g/m<sup>2</sup>h) สามารถแยกน้ำได้ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5 และค่าสัมประสิทธิ์การแยก 16.4 มากกว่านั้นไฮบริดเมมเบรนชนิดนี้แสดงให้เห็นสมบัติทางความร้อนที่สูงขึ้นเล็กน้อย สมบัติเชิงกลในด้านค่าความทนต่อแรงดึงสูง (20 MPa) และค่าใกล้เคียงยางธรรมชาติ (22.2 MPa) ค่า 300% มอดุลัสที่สูง (3.69 MPa) เมื่อเทียบกับเมมเบรนยางธรรมชาติ (1.61 MPa) แสดงให้เห็นความสามารถในการกระจายตัวที่ดีของอนุภาค PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต และศักยภาพของไฮบริดเมมเบรนในการนำไปประยุกต์ใช้สำหรับการแยกประสิทธิภาพสูง

ตารางที่ 4.7 ผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต ต่อค่าฟลักซ์ และสัมประสิทธิ์การแยกของไฮบริดเมมเบรน

Sample	SiO <sub>2</sub> content (%)	Total flux (g/m <sup>2</sup> h)	Pure water in permeate (%)	Separation factor
NR	0	0	-	-
90NR/PMMA-Si_20	2	1873.1	98.6	17.6
80NR/PMMA-Si_20	4	2100.7	98.5	16.4
70NR/PMMA-Si_20	6	2244.6	98.7	19.0
PDMS	0	1781.9	97.5	9.8
PDMS/90NR/PMMA-Si_20	0.4	412.9	98.7	19.0



รูปภาพที่ 4.14 ผลของปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตต่อค่าฟลักซ์รวม

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลองการเตรียม PMMA-SiO<sub>2</sub> โนคอมพอลิต

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอลิตด้วยเทคนิคRAFTอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน ควบคู่ไปกับ DMP ศึกษาผลของตัวแปรเพื่อเลือก PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอลิตที่เหมาะสมจะนำไปเป็นสารตัวเติมของไฮบริดเมมเบรนจากยางธรรมชาติ จากไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> ที่ได้ ศึกษาสมบัติเชิงกลและใช้ในกระบวนการเพอร์แควพอเรชันสำหรับการแยกสารผสมเอทานอลและน้ำ

#### ก) ผลของการเตรียม PMMA และ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอลิตอิมัลชัน

จากราฟต์พอลิเมอไรเซชัน ปริมาณสารมาโครราฟต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ PMMA อิมัลชันมีอนุภาคขนาดเล็กขนาด 86.2 nm และเสถียรอยู่ในรูปอิมัลชัน ค่าร้อยละการเปลี่ยนมากกว่า 80 แสดงให้เห็นประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันของสารมาโคร-ราฟต์ ภาพถ่าย TEM ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PMMA แสดงลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลมมีขนาดสอดคล้องกับขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากการแจกแจงอนุภาคที่วัดโดยเทคนิค DLS

การสังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> ด้วยราฟต์พอลิเมอไรเซชันให้อิมัลชันที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ PMMA-SiO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้นจาก 57.6 nm ไปถึง 131.1 nm เมื่อเพิ่มปริมาณอนุภาคซิลิกาจากร้อยละ 10 ไปถึง 20 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ ตามลำดับ ผลของปริมาณซิลิกาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของมอนอเมอร์มีค่าสูงขึ้นจากร้อยละ 88 เป็นร้อยละ 96 ผลของปริมาณซิลิกาประสิทธิภาพการห่อหุ้มซิลิกาของมอนอเมอร์มีแนวโน้มลดลงจากร้อยละ 67 ไปเป็นร้อยละ 48 เมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 10 ไปถึงร้อยละ 20 ตามลำดับ ยืนยันผลนี้จากลักษณะ PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion ที่เกิดการแยกชั้นเมื่อมีการเพิ่มอนุภาคซิลิกาในปริมาณมากขึ้น ภาพถ่ายTEM ของลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอลิตให้เห็นอนุภาคเดี่ยวลักษณะของโครงสร้างแกนและเปลือกอนุภาคซิลิกาถูกแยกด้วยผนังบางของพอลิเมอไรเซชันแสดงการห่อหุ้มของ PMMA บนอนุภาคซิลิกาอย่างชัดเจน จากค่าน้ำหนักโมเลกุลมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 92047 g/mol ( $\bar{M}_n$ ) และ 186301 g/mol ( $\bar{M}_w$ ) เป็น 174844 g/mol ( $\bar{M}_n$ ) และ 493443 g/mol ( $\bar{M}_w$ ) เมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกาจากร้อยละ 10 ไป 20



ตามลำดับ และค่าดัชนีการกระจายค่าน้ำหนัก มีค่าอยู่ในช่วง 1.7-2.8 แสดงถึงการควบคุมน้ำหนักโมเลกุล และการควบคุมขนาดอนุภาคที่ดีของเทคนิคกราฟต์อิมัลชันพอลิเมอไรเซชันควบคู่กับเทคนิค DMP

#### ข) ผลการทดสอบสมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงความร้อนของไฮบริดเมมเบรน

สำหรับสมบัติเชิงความร้อนค่า  $T_{max}$  ของไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 380.5 องศาเซลเซียส (70NR/PMMA-Si<sub>15</sub>) และ 379.9 องศาเซลเซียส (70NR/PMMA-Si<sub>20</sub>) ตามลำดับ เมื่อเทียบกับเมมเบรน NR (376 องศาเซลเซียส) แสดงให้เห็นการกระจายตัวที่ดีของอนุภาค PMMA-SiO<sub>2</sub> ในเมมเบรนส่งผลให้มีค่าเสถียรภาพทางความร้อนในเมมเบรนที่สูงขึ้น

สมบัติเชิงกลของไฮบริดเมมเบรนมีค่า 300% มอดุลัสเพิ่มขึ้นเป็น 2.63-5.72 MPa สำหรับไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-Si<sub>15</sub> และ 2.27-4.42 MPa สำหรับไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-Si<sub>20</sub> เมื่อเทียบกับ NR (1.61 MPa) เป็นผลจากค่ามอดุลัสที่สูงของ PMMA และการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในเมมเบรนทำหน้าที่ลดความยืดหยุ่นของสายพอลิเมอร์และเสริมค่ามอดุลัสในไฮบริดเมมเบรน การเติมอนุภาค PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตของไฮบริดเมมเบรน 90NR/PMMA-Si<sub>15</sub> และ 90NR/PMMA-Si<sub>20</sub> ค่าความทนแรงดึงสูงขึ้นเป็น 34.1 และ 25.6 MPa ตามลำดับ เมื่อเทียบกับเมมเบรน NR ที่มีค่าความทนต่อแรงดึง 22.2 MPa และการจับตัวเป็นแอ็กโกลเมอเรตของอนุภาคซิลิกาส่งผลให้ค่าความทนแรงดึงลดลงในภาวะการเติมอนุภาคนาโนคอมพอสิตที่สูงขึ้น

#### ค) ผลการทดสอบประสิทธิภาพของไฮบริดเมมเบรน

จากกระบวนการเพอร์แควพอเรชันโดยใช้ไฮบริดเมมเบรน 70NR/PMMA-Si<sub>15</sub> สำหรับผลของความเข้มข้นเอทานอลในสาร feed ค่าฟลักซ์รวมมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นจาก 1375 เป็น 3834 g/m<sup>2</sup>h เมื่อลดความเข้มข้นของเอทานอลในสาร feed จากร้อยละ 50 เป็นร้อยละ 10 และมีความบริสุทธิ์ของน้ำใน permeate มากกว่าร้อยละ 98.9 โดยปริมาตร สำหรับผลของปริมาณอนุภาคนาโนคอมพอสิตในไฮบริดเมมเบรนเมื่อปริมาณ PMMA-SiO<sub>2</sub> สูงขึ้นจาก 10 (90NR/PMMA-Si<sub>20</sub>) เป็น 30% (70NR/PMMA-Si<sub>20</sub>) โดยน้ำหนัก ค่าฟลักซ์รวมมีค่าสูงขึ้นจาก 1873 เป็น 2244

$\text{g/m}^2\text{h}$  เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้นบนพื้นผิวซิลิกา มาก ดังนั้นหมู่ไฮดรอกซิลจะเกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงระหว่างโมเลกุลน้ำกับเมมเบรน ทำให้โมเลกุลน้ำผ่านเมมเบรนไปได้มากขึ้น

จากผลการทดลองข้างต้นสรุปได้ว่าไฮบริดเมมเบรนที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการเพอร์แวกเซอร์ชันในการแยกสารผสม เอทานอล-น้ำคือไฮบริดเมมเบรนชนิด **80NR/PMMA-Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** เพราะมีค่าฟลักซ์รวมที่สูง ( $2100 \text{ g/m}^2\text{h}$ ) สามารถแยกน้ำได้ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5 และค่าสัมประสิทธิ์การแยกที่สูง รวมถึงสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนที่ได้รับการพัฒนา แสดงให้เห็นความสามารถในการกระจายตัวที่ดีของอนุภาค PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิต ดังนั้นไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> จึงเป็นวัสดุ ที่มีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้ในการแยกเอทานอล-น้ำที่มีประสิทธิภาพสูง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. สำหรับผลของปริมาณสารมาโคร-ราฟต์ควรเพิ่มความเข้มข้นของสารมาโคร-ราฟต์ให้สูงขึ้นอีกเพื่อหาขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุดที่เป็นไปได้ของ PMMA emulsion เพื่อศึกษาต่อไปในการเตรียม PMMA-SiO<sub>2</sub> และไฮบริดเมมเบรน
2. ไฮบริดเมมเบรนชนิด PDMS/NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> สามารถพัฒนาได้อีกควรหาภาวะที่เหมาะสมของการเตรียมเมมเบรนและศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการขึ้นรูปเสถียรภาพของเมมเบรน
3. ในกระบวนการเพอร์แวกเซอร์ชันควรศึกษาอุณหภูมิสาร feed ต่อประสิทธิภาพของไฮบริดเมมเบรน เนื่องจากเป็นตัวแปรที่อาจเพิ่ม/ลดประสิทธิภาพของไฮบริดเมมเบรนได้



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

## ภาคผนวก ก

## องค์ประกอบของยางธรรมชาติ

ตารางที่ ก-1 สมบัติของน้ำยางธรรมชาติ

สมบัติ	ผลการทดสอบ
ปริมาณของแข็งรวม (total solid content, %)	61.79
ปริมาณเนื้อยาง (dry rubber content, %)	60.12
ปริมาณของแข็งอื่น (non rubber content, %)	1.67
ปริมาณแอมโมเนียม (ammonia content on total weight, %)	0.69
ปริมาณแอมโมเนียม (ammonia content on water phase, %)	1.81
ค่า pH	10.32
ค่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH number, %)	0.602
ค่ากรดไขมันระเหยได้ (volatile fatty acid number)	0.0288
ความเสถียรเชิงกล (mechanical stability time at 55% TS., sec)	900
ค่าความถ่วงจำเพาะ ที่ 25 องศาเซลเซียส	0.9461
ปริมาณแมกนีเซียม (ppm)	33.75
ความหนืด (viscosity at 60% TS., cps.)	76
ค่ายางจับก้อน (coagulum content, 80 mesh, ppm)	28
การทดสอบปฏิบัติตามมาตรฐาน ISO 2004-1997(E)	

## ภาคผนวก ข

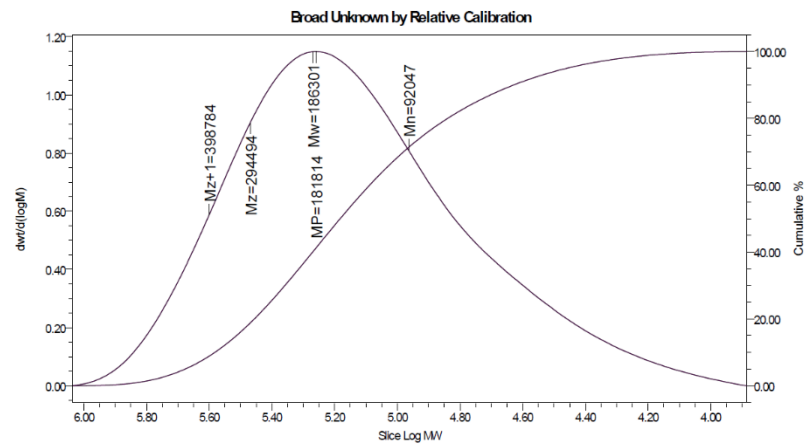
ข้อมูลการสังเคราะห์ PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsionตารางที่ ข-1 ตารางการทดลองผลของปริมาณซิลิกาต่อสมบัติของ PMMA-SiO<sub>2</sub> emulsion

Sample	SiO <sub>2</sub> loading (%)	Monomer conversion (%)	SiO <sub>2</sub> encapsulation efficiency (%)	Solid content (%)	Average particle size (nm)
PMMA <sub>0</sub>	0	84	-	n/a	88.7
PMMA	0	88	-	n/a	83.7
PMMA-Si <sub>10</sub>	10	87	63	9.4	54.8
PMMA-Si <sub>10</sub>	10	88	71	9.6	60.4
PMMA-Si <sub>15</sub>	15	93	55	10.5	99.4
PMMA-Si <sub>15</sub>	15	93	58	10.5	84.2
PMMA-Si <sub>20</sub>	20	97	52	11.2	136.2
PMMA-Si <sub>20</sub>	20	95	44	11.0	127.2

ภาวะ : มอดอเมอร์ MMA 3 กรัม น้ำ DI 30 กรัม ตัวริเริ่ม ACP 0.03 กรัม สารมาโคร-ราฟต์ 0.3 กรัม ทำปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส 2 ชม.

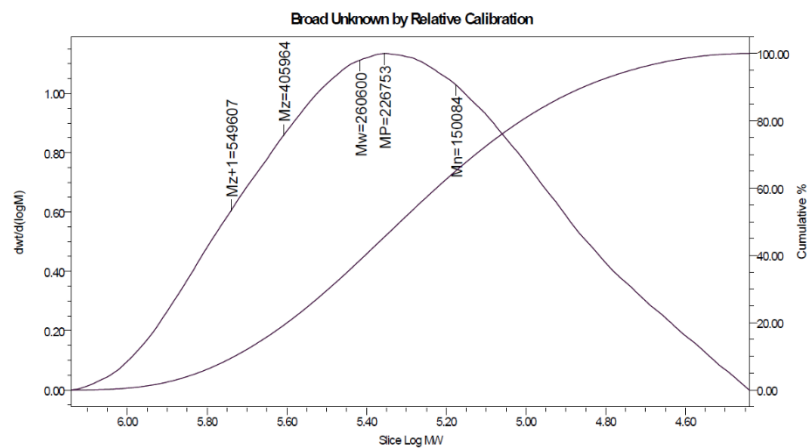
## ภาคผนวก ก

## ข้อมูลดิบน้ำหนักโมเลกุลของพีเอ็มเอ็มเอ-ซิลิกานาโนคอมพอสิต



Broad Unknown Relative Peak Table

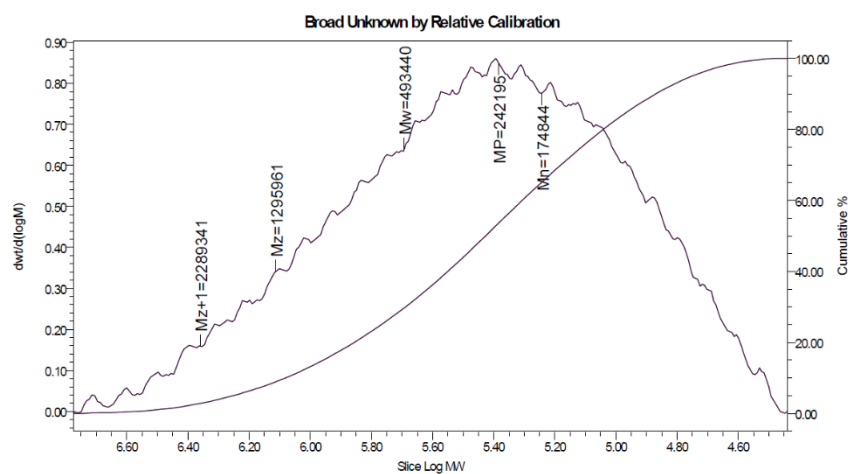
Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	92047	186301	181814	294494	398784	2.023980	1.580748	2.140542

รูปภาพที่ ค-1 ผลจากการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของ PMMA-Si<sub>10</sub>

Broad Unknown Relative Peak Table

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	150084	260600	226753	405964	549607	1.736358	1.557806	2.109007

รูปภาพที่ ค-2 ผลจากการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของ PMMA-Si<sub>15</sub>



**Broad Unknown Relative Peak Table**

Distribution Name	Mh (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	174844	493440	242195	1295961	2289341	2.822164	2.626383	4.639557

รูปภาพที่ ค-3 ผลจากการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของ PMMA-Si<sub>20</sub>



## ภาคผนวก ง

## องค์ประกอบของไฮบริดเมมเบรนชนิดต่าง ๆ

ตารางที่ ง-1 ตารางแสดง

Sample	Ratio	wet/dry Latex 60 DRC (g)	DI water (g)	PMMA-SiO <sub>2</sub> solid content (%)	wet/dry PMMA-SiO <sub>2</sub> (g)
NR	100/0	4.17/2.50	2.08	-	-
90NR/PMMA-Si_15	90/10	3.75/2.25	1.88	10.5	2.38/0.25
80NR/PMMA-Si_15	80/20	3.33/2.00	1.67	10.5	4.76/0.50
70NR/PMMA-Si_15	70/30	2.92/1.75	1.46	10.5	7.14/0.75
90NR/PMMA-Si_20	90/10	3.75/2.25	1.88	11.1	2.25/0.25
80NR/PMMA-Si_20	80/20	3.33/2.00	1.67	11.1	4.50/0.50
70NR/PMMA-Si_20	70/30	2.92/1.75	1.46	11.1	6.76/0.75



### ภาคผนวก จ

#### การคำนวณค่าสัดส่วนการบวมและค่าความหนาแน่นพันธะเชื่อมขวาง

ค่าการบวมตัวของยางธรรมชาติ/ PMMA-SiO<sub>2</sub> นาโนคอมพอสิตไฮบริดเมมเบรนหาได้จากวิธีตามมาตรฐาน ASTM D471 โดยการเตรียมตัวอย่างขนาด 10 × 10 × 1 มิลลิเมตร แล้วนำไปแช่ในโทลูอินเป็นเวลา 7 วัน ที่อุณหภูมิห้อง [64] สัดส่วนค่าการบวมตัวคำนวณดังสมการ

$$\text{สัดส่วนค่าการบวมตัว} = \frac{(W_{S2} - W_{S1})}{W_{S1}}$$

$W_{S1}$  และ  $W_{S2}$  คือน้ำหนักของตัวอย่างก่อนและหลังแช่ในโทลูอินตามลำดับ

ตัวอย่างการคำนวณ: फिल्मยาง 90NR/PMMA-Si<sub>15</sub> (ขนาดฟิล์ม 1.0 × 1.0 × 0.04 เซนติเมตร<sup>3</sup>)

น้ำหนักของฟิล์มยางก่อนแช่ = 0.0315 กรัม

น้ำหนักของฟิล์มยางหลังแช่ = 0.3156 กรัม

สัดส่วนค่าการบวมตัว =  $\frac{(0.3156 - 0.0315)}{0.0315}$

9.02

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การคำนวณค่าความหนาแน่นพันธะเชื่อมขวางของไฮบริดเมมเบรนคำนวณโดยใช้สมการ Flory-Rehner [65, 66] ดังสมการ

$$\text{ความหนาแน่นพันธะเชื่อมขวาง (mol/cm}^3\text{)} = \frac{-[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2]}{V_s (V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2})}$$

โดยที่ค่า  $V_s$  คือปริมาตรโมลาร์ของโทลูอิน (106.2 cm<sup>3</sup>/mol) ค่า  $\chi$  คือตัวแปรอันตรกิริยาระหว่าง

พอลิเมอร์และสารละลาย (0.3795) และค่า  $V_r$  คือเศษส่วนปริมาตร คำนวณดังสมการ

$$V_r = \frac{\frac{W_{S1}}{\rho_r} - \frac{W_f}{\rho_f}}{\left(\frac{W_{S1}}{\rho_r} - \frac{W_f}{\rho_f}\right) + \left(\frac{W_{S2} - W_1}{\rho_s}\right)}$$

โดยค่า

$W_f$  น้ำหนักของสารตัวเติมในยางธรรมชาติ (กรัม)

$\rho_r$  คือความหนาแน่นของยางธรรมชาติ ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_f$  คือความหนาแน่นของสารตัวเติมใช้เป็นค่าความหนาแน่นของสารผสมระหว่างอนุภาคซิลิกา และ PMMA ( $15\% \text{ Si} = 0.578 \text{ g/cm}^3$ ,  $20\% \text{ Si} = 0.662 \text{ g/cm}^3$ )

$\rho_s$  คือค่าความหนาแน่นของทรูลูอิน ( $0.862 \text{ g/cm}^3$ )

การคำนวณความหนาแน่นของฟิล์มยาง ( $\rho_r$ )

$$\begin{aligned} \rho_r &= 0.0315 / (1.0 \times 1.0 \times 0.04) \\ &= 0.7875 \text{ กรัม/เซนติเมตร}^3 \end{aligned}$$

การคำนวณสัดส่วนโดยปริมาตรของยางที่บวมตัว ( $V_r$ )

$$\begin{aligned} V_r &= \frac{0.0315 - \frac{0.25}{81}}{0.7875 - 0.578} \\ &= \frac{0.0315}{0.7875} - \frac{0.25}{81} + \left( \frac{0.3156 - 0.0315}{0.862} \right) \\ &= 0.095 \end{aligned}$$

การคำนวณความหนาแน่นพันธะเชื่อมความ (crosslink density)

$$\begin{aligned} &= \frac{-[\ln(1-0.095)+0.095+(0.3795 \times 0.095^2)]}{106.2(0.095^{1/3} - (\frac{0.095}{2}))} \\ &= 3.01 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \end{aligned}$$

## ภาคผนวก ฉ

## ข้อมูลของมุมสัมผัสหยดน้ำของไฮบริดเมมเบรน

ตารางที่ ฉ-1 ตารางแสดงข้อมูลมุมสัมผัสหยดน้ำของเมมเบรนและไฮบริดเมมเบรน NR/PMMA-SiO<sub>2</sub>

Sample	NR	90NR/PMMA-		80NR/PMMA-		70NR/PMMA-		90NR/PMMA-		80NR/PMMA-		70NR/PMMA-		PDMS
		Si_15	Si_20	Si_15	Si_20	Si_15	Si_20	Si_15	Si_20	Si_15	Si_20			
Run 1	102.6	76.8	70.3	65.0	72.2	70.2	58.7	108.4						
Run 2	104.1	77.2	69.1	62.0	80.0	71.6	58.4	102.4						
Run 3	95.5	76.7	68.7	64.4	76.8	72.2	58.9	103.1						
Run 4	100.1	76.1	65.7	67.3	73.6	71.9	60.3	105.5						
Run 5	101.5	74.4	68.8	62.3	-	-	-	109.2						
Mean	100.76	76.24	67.12	64.20	75.65	71.48	59.08	105.72						
SD	3.29	1.10	3.42	2.16	3.48	0.89	0.84	3.05						

Droplet



## ภาคผนวก ข

## ข้อมูลดิบของการทดสอบสมบัติเชิงกลของไฮบริดเมมเบรน

ตารางที่ ข-1 ตารางแสดงผลการทดสอบสมบัติเชิงกลด้านความทนต่อแรงดึงของไฮบริดเมมเบรน

SiO <sub>2</sub> in emulsion (%)	0	15	15	15	15	20	20	20
NR/PMMA-SiO <sub>2</sub>	100/0	90/10	80/20	70/30	90/10	80/20	70/30	70/30
Tensile strength (MPa)	22.82	33.57	22.59	15.34	28.84	19.58	14.98	14.98
	19.81	35.32	24.11	16.06	22.59	20.86	12.55	12.55
	23.35	33.49	25.32	15.55	24.21	19.60	13.83	13.83
	23.00		24.27	15.37	29.15	-	-	-
	-	-	-	15.00	23.26	-	-	-
Mean	22.24	34.13	24.07	15.46	25.61	20.01	13.78	13.78
Standard deviation	1.64	1.04	1.12	0.39	3.14	0.73	1.22	1.22

ตารางที่ ข-2 ตารางแสดงผลการทดสอบสมบัติเชิงกลค่าร้อยละ 300% มอดูลัสของไฮบริดเมมเบรน

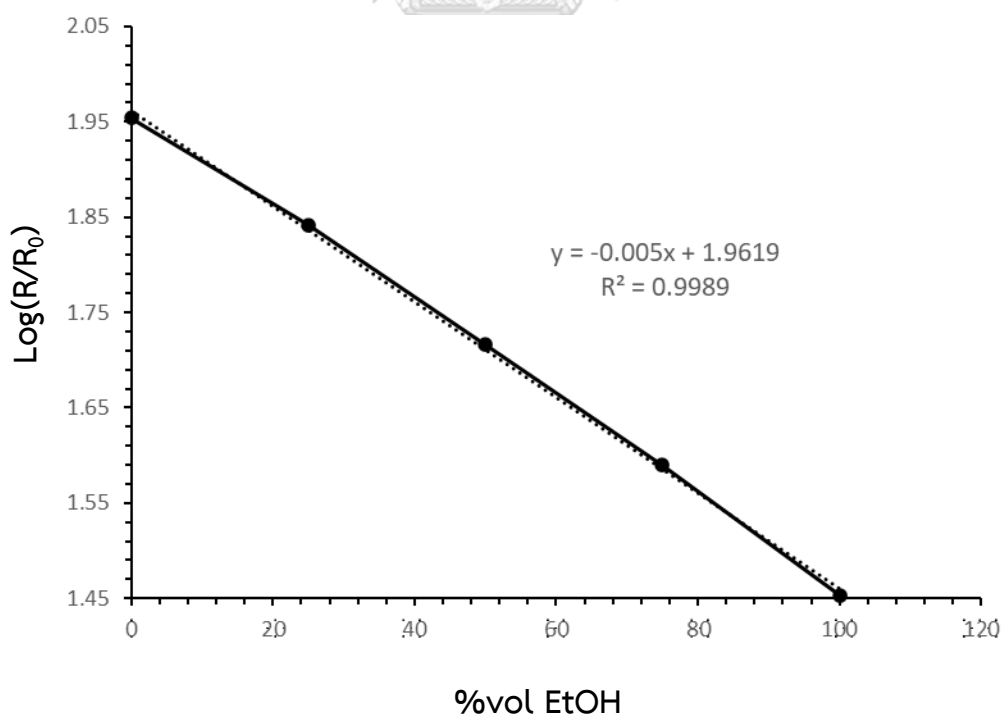
SiO <sub>2</sub> in emulsion (%)	0	15	15	15	15	20	20	20
NR/PMMA-SiO <sub>2</sub>	100/0	90/10	80/20	70/30	90/10	80/20	70/30	70/30
Elongation at break (%)	774.5	717.4	637.4	531.2	742.1	650.7	553.9	553.9
	777.9	771.9	673.0	524.8	751.7	638.2	534.7	534.7
	723.9	719.2	652.8	528.2	768.3	654.5	557.2	557.2
	770.7	-	630.8	511.0	725.6	-	-	-
	-	-	-	512.8	721.1	-	-	-
Mean	761.7	736.2	648.5	521.6	741.8	647.8	548.6	548.6
Standard deviation	25.4	30.9	18.7	9.2	19.3	8.5	12.2	12.2
300% modulus (MPa)	1.53	2.68	3.89	5.66	2.36	3.72	4.77	4.77
	1.55	2.53	3.68	5.84	2.08	3.78	4.18	4.18
	1.55	2.70	4.27	5.72	1.98	3.59	4.31	4.31
	1.79	-	4.09	5.49	2.64	-	-	-
	-	-	-	5.90	2.29	-	-	-
Mean	1.61	2.63	3.98	5.17	2.27	3.69	4.42	4.42
Standard deviation	0.12	0.09	0.23	0.16	0.26	0.10	0.31	0.31

## ภาคผนวก ข

## กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของเอทานอล

ตารางที่ ข-1 แสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น  $1040\text{ cm}^{-1}$  ของสารละลายมาตรฐานเอทานอลด้วยเทคนิค ATR-FTIR สเปกโทรสโกปี

Ethanol concentration (%vol)	R/R <sub>0</sub> (1040 cm <sup>-1</sup> )	Log(R/R <sub>0</sub> )
0	90	1.954
25	69.5	1.842
50	52	1.716
75	38.9	1.590
100	28.4	1.453



รูปภาพที่ ข-1 กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของสารละลายเอทานอล

## ภาคผนวก ฅ

## ข้อมูลการทดลองเพอร์แวกพอร์เรชัน

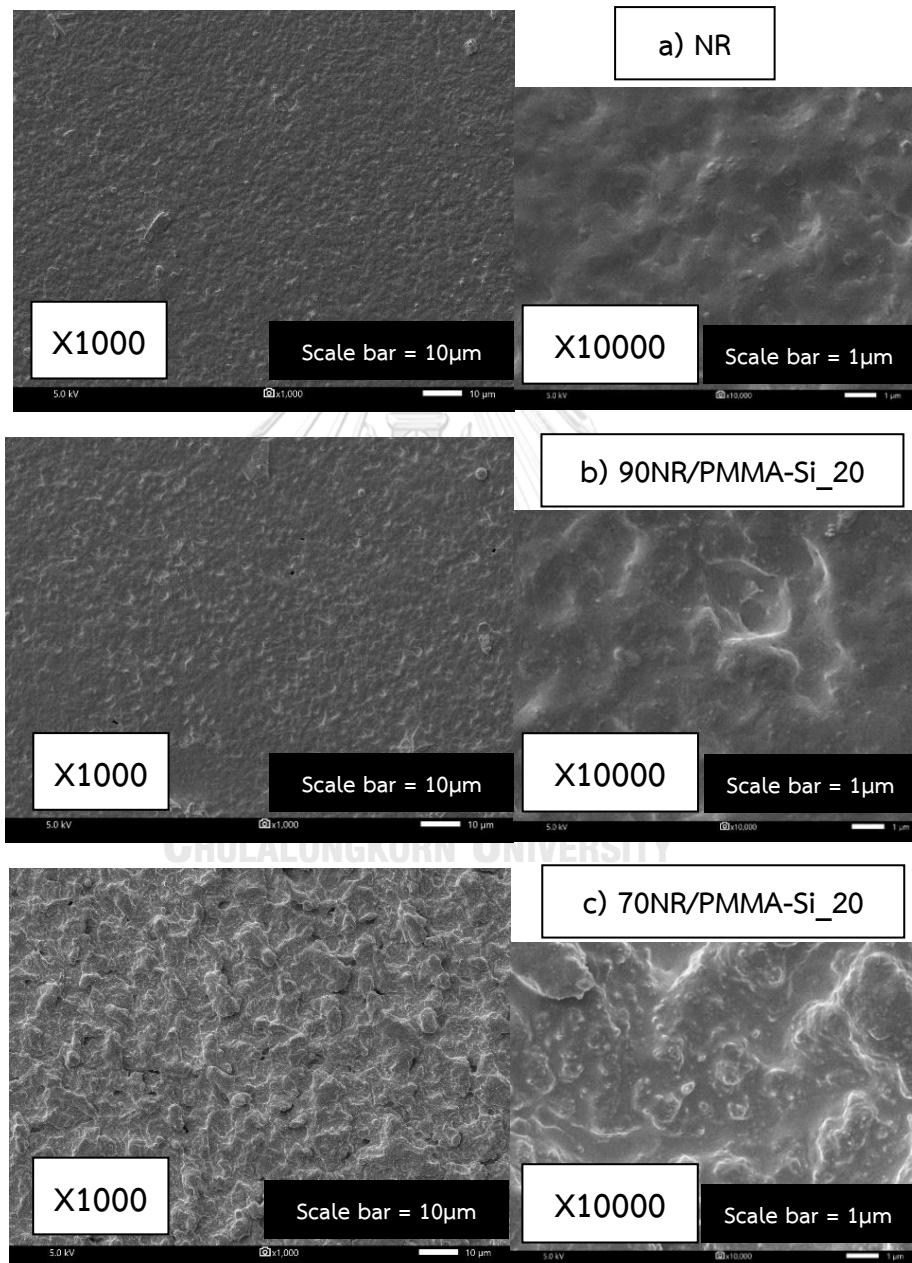
ตารางที่ ฅ-1 ตารางข้อมูลจากการทดสอบไฮบริดเมมเบรนด้วยกระบวนการเพอร์แวกพอร์เรชัน

Sample	Area (m <sup>2</sup> )	Time (h)	Permeate weight (g)	Total flux (g/m <sup>2</sup> h)
NR	0.00113	3	0	0
90NR/PMMA-Si_20	0.00113	3	5.24	1539
90NR/PMMA-Si_20	0.00113	3	6.37	1873
80NR/PMMA-Si_20	0.00113	3	7.14	2100
80NR/PMMA-Si_20	0.00113	3	7.15	2100
70NR/PMMA-Si_20	0.00113	3	7.42	2182
70NR/PMMA-Si_20	0.00113	3	7.64	2244

ภาวะ : ทำการทดลองแยกสาร feed ของสารละลายเอทานอลร้อยละ 20 โดยปริมาตร ทำการหมวนเวียนสาร feed ที่ผิวหน้าเมมเบรนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนลดความดันที่ฝั่ง permeate เพื่อเริ่มกระบวนการเพอร์แวกพอร์เรชัน และใช้เวลาในการทดสอบเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ภาคผนวก ๑

SEM ไมโครกราฟของพื้นผิวไฮบริดเมมเบรน



รูปภาพที่ ๑-1 แสดงภาพ SEM ไมโครกราฟของ a) NR b) 90NR/PMMA-Si<sub>20</sub>  
c) 70NR/PMMA-Si<sub>20</sub>



## บรรณานุกรม

- [1] M. Salami-Kalajahi, V. Haddadi-Asl, S. Rahimi-Razin, F. Behboodi-Sadabad, M. Najafi, H. Roghani-Mamaqani, A study on the properties of PMMA/silica nanocomposites prepared via RAFT polymerization, *Journal of Polymer Research* 19(2) (2012).
- [2] D. Tumnantong, G.L. Rempel, P. Prasassarakich, Preparation of poly(methyl methacrylate)-Silica nanoparticles via differential microemulsion polymerization and physical properties of NR/PMMA-SiO<sub>2</sub> hybrid membranes, *Polymer Engineering & Science* 58(5) (2018) 759-766.
- [3] K. Matyjaszewski, J. Spanswick, Controlled/living radical polymerization, *Materials Today* 8(3) (2005) 26-33.
- [4] J.O. Stoffer, T. Bone, Polymerization in water-in-oil microemulsion systems. I, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 18(8) (1980) 2641-2648.
- [5] A. Elaissari, *Colloidal polymers: synthesis and characterization*, CRC press 2003.
- [6] F. Candau, M. Pabon, J.-Y. Anquetil, Polymerizable microemulsions: some criteria to achieve an optimal formulation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 153(1-3) (1999) 47-59.
- [7] F. Candau, *Polymerization in microemulsions*, Gordon and Breach Science Publishers: Philadelphia 1992.
- [8] L. Gan, C. Chew, I. Lye, T. Imae, Microemulsion polymerization of styrene, *Polymer bulletin* 25(2) (1991) 193-198.
- [9] C. Larpent, E. Bernard, J. Richard, S. Vaslin, Polymerization in microemulsions with polymerizable cosurfactants: a route to highly functionalized nanoparticles, *Macromolecules* 30(3) (1997) 354-362.
- [10] G. He, Q. Pan, G.L. Rempel, Synthesis of poly (methyl methacrylate) nanosize particles by differential microemulsion polymerization, *Macromolecular rapid communications* 24(9) (2003) 585-588.
- [11] A. Kongsinlark, G.L. Rempel, P. Prasassarakich, Synthesis of monodispersed polyisoprene-silica nanoparticles via differential microemulsion polymerization and mechanical properties of polyisoprene nanocomposite, *Chemical Engineering*

- Journal 193-194 (2012) 215-226.
- [12] C. Norakankorn, Q. Pan, G.L. Rempel, S. Kiatkamjornwong, Synthesis of Poly(methyl methacrylate) Nanoparticles Initiated by 2,2'-Azoisobutyronitrile via Differential Microemulsion Polymerization, *Macromolecular Rapid Communications* 28(9) (2007) 1029-1033.
- [13] L. Yuan, Y. Wang, M. Pan, G.L. Rempel, Q. Pan, Synthesis of poly(methyl methacrylate) nanoparticles via differential microemulsion polymerization, *European Polymer Journal* 49(1) (2013) 41-48.
- [14] Y. Chong, T.P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, A more versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization: the RAFT process, *Macromolecules* 32(6) (1999) 2071-2074.
- [15] R. Wei, Y. Luo, Z. Li, Synthesis of structured nanoparticles of styrene/butadiene block copolymers via RAFT seeded emulsion polymerization, *Polymer* 51(17) (2010) 3879-3886.
- [16] Y. Chen, W. Luo, Y. Wang, C. Sun, M. Han, C. Zhang, Synthesis and self-assembly of amphiphilic gradient copolymer via RAFT emulsifier-free emulsion polymerization, *Journal of colloid and interface science* 369(1) (2012) 46-51.
- [17] S. Freal-Saison, M. Save, C. Bui, B. Charleux, S. Magnet, Emulsifier-free controlled free-radical emulsion polymerization of styrene via RAFT using dibenzyltrithiocarbonate as a chain transfer agent and acrylic acid as an ionogenic comonomer: Batch and spontaneous phase inversion processes, *Macromolecules* 39(25) (2006) 8632-8638.
- [18] B. Hojjati, P.A. Charpentier, Synthesis of TiO<sub>2</sub>-polymer nanocomposite in supercritical CO<sub>2</sub> via RAFT polymerization, *Polymer* 51(23) (2010) 5345-5351.
- [19] J. Chiefari, Y. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P. Le, R.T. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L. Moad, G. Moad, Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process, *Macromolecules* 31(16) (1998) 5559-5562.
- [20] D.J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, RAFT agent design and synthesis, *Macromolecules* 45(13) (2012) 5321-5342.
- [21] G. Moad, RAFT (Reversible addition-fragmentation chain transfer) crosslinking (co)

- polymerization of multi-olefinic monomers to form polymer networks, *Polymer International* 64(1) (2015) 15-24.
- [22] M. Beija, J.-D. Marty, M. Destarac, RAFT/MADIX polymers for the preparation of polymer/inorganic nanohybrids, *Progress in Polymer Science* 36(7) (2011) 845-886.
- [23] S. Perrier, 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization—A User Guide, *Macromolecules* 50(19) (2017) 7433-7447.
- [24] J. Ji, L. Yan, D. Xie, Surfactant-free synthesis of amphiphilic diblock copolymer in aqueous phase by a self-stability process, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 46(9) (2008) 3098-3107.
- [25] C.J. Ferguson, R.J. Hughes, D. Nguyen, B.T. Pham, R.G. Gilbert, A.K. Serelis, C.H. Such, B.S. Hawkett, Ab initio emulsion polymerization by RAFT-controlled self-assembly, *Macromolecules* 38(6) (2005) 2191-2204.
- [26] J. Rieger, G. Osterwinter, C. Bui, F.o. Stoffelbach, B. Charleux, Surfactant-Free Controlled/Living Radical Emulsion (Co)polymerization of n-Butyl Acrylate and Methyl Methacrylate via RAFT Using Amphiphilic Poly(ethylene oxide)-Based Trithiocarbonate Chain Transfer Agents, *Macromolecules* 42(15) (2009) 5518-5525.
- [27] Y. Mitsukami, M.S. Donovan, A.B. Lowe, C.L. McCormick, Water-soluble polymers. 81. Direct synthesis of hydrophilic styrenic-based homopolymers and block copolymers in aqueous solution via RAFT, *Macromolecules* 34(7) (2001) 2248-2256.
- [28] N. Yeole, D. Hundiwale, T. Jana, Synthesis of core-shell polystyrene nanoparticles by surfactant free emulsion polymerization using macro-RAFT agent, *J Colloid Interface Sci* 354(2) (2011) 506-10.
- [29] J. Engström, F.L. Hatton, L. Wågberg, F. D'Agosto, M. Lansalot, E. Malmström, A. Carlmark, Soft and rigid core latex nanoparticles prepared by RAFT-mediated surfactant-free emulsion polymerization for cellulose modification – a comparative study, *Polymer Chemistry* 8(6) (2017) 1061-1073.
- [30] D. Tumnantong, G.L. Rempel, P. Prasassarakich, Synthesis of polystyrene-silica nanoparticles via RAFT emulsifier-free emulsion polymerization, *European Polymer Journal* 80 (2016) 145-157.
- [31] D. Tumnantong, G.L. Rempel, P. Prasassarakich, Polyisoprene-Silica Nanoparticles

- Synthesized via RAFT Emulsifier-Free Emulsion Polymerization Using Water-Soluble Initiators, *Polymers (Basel)* 9(11) (2017).
- [32] B.J. Jankiewicz, D. Jamiola, J. Choma, M. Jaroniec, Silica-metal core-shell nanostructures, *Adv Colloid Interface Sci* 170(1-2) (2012) 28-47.
- [33] R.P. Bagwe, L.R. Hilliard, W. Tan, Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and nonspecific binding, *Langmuir* 22(9) (2006) 4357-4362.
- [34] S.H. Ahn, S.H. Kim, S.G. Lee, Surface-modified silica nanoparticle-reinforced poly(ethylene 2,6-naphthalate), *Journal of Applied Polymer Science* 94(2) (2004) 812-818.
- [35] X.-k. Ma, N.-H. Lee, H.-J. Oh, J.-W. Kim, C.-K. Rhee, K.-S. Park, S.-J. Kim, Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 358(1-3) (2010) 172-176.
- [36] X. Ma, Y. Zare, K.Y. Rhee, A Two-Step Methodology to Study the Influence of Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on Young's Modulus of Polymer Nanocomposites, *Nanoscale Res Lett* 12(1) (2017) 621.
- [37] H. Zou, S. Wu, J. Shen, Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications, *Chemical reviews* 108(9) (2008) 3893-3957.
- [38] S. Sun, C. Li, L. Zhang, H.L. Du, J.S. Burnell-Gray, Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly(vinyl chloride) composites, *European Polymer Journal* 42(7) (2006) 1643-1652.
- [39] J. Lin, J.A. Siddiqui, R.M. Ottenbrite, Surface modification of inorganic oxide particles with silane coupling agent and organic dyes, *Polymers for Advanced Technologies* 12(5) (2001) 285-292.
- [40] Y. Haldorai, W.S. Lyoo, S.K. Noh, J.-J. Shim, Ionic liquid mediated synthesis of silica/polystyrene core-shell composite nanospheres by radical dispersion polymerization, *Reactive and Functional Polymers* 70(7) (2010) 393-399.
- [41] A.C. Balazs, T. Emrick, T.P. Russell, Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet, *Science* 314(5802) (2006) 1107-1110.
- [42] L.D. Pérez, L. Sierra, B.L. López, Effect of the filler characteristics on the miscibility

- of styrene-butadiene rubber and nitrile-butadiene rubber blends, *Polymer Engineering & Science* 48(10) (2008) 1986-1993.
- [43] E. Kontou, G. Anthoulis, The effect of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of polystyrene, *Journal of Applied Polymer Science* 105(4) (2007) 1723-1731.
- [44] E. Kontou, M. Niaounakis, Thermo-mechanical properties of LLDPE/SiO<sub>2</sub> nanocomposites, *Polymer* 47(4) (2006) 1267-1280.
- [45] L. Huang, R. Zhan, Y. Lu, Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Polypropylene/Nano-SiO<sub>2</sub> Composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 25(9) (2016) 1001-1012.
- [46] F. Yang, G.L. Nelson, PMMA/silica nanocomposite studies: synthesis and properties, *Journal of applied polymer science* 91(6) (2004) 3844-3850.
- [47] J. Lee, C.K. Hong, S. Choe, S.E. Shim, Synthesis of polystyrene/silica composite particles by soap-free emulsion polymerization using positively charged colloidal silica, *J Colloid Interface Sci* 310(1) (2007) 112-20.
- [48] Y. Yang, Y. Dan, Preparation of PMMA/SiO<sub>2</sub> composite particles via emulsion polymerization, *Colloid & Polymer Science* 281(8) (2003) 794-799.
- [49] Y. Li, B.C. Benicewicz, Functionalization of silica nanoparticles via the combination of surface-initiated RAFT polymerization and click reactions, *Macromolecules* 41(21) (2008) 7986-7992.
- [50] C.-H. Liu, C.-Y. Pan, Grafting polystyrene onto silica nanoparticles via RAFT polymerization, *Polymer* 48(13) (2007) 3679-3685.
- [51] D.N. Bikiaris, G.Z. Papageorgiou, E. Pavlidou, N. Vouroutzis, P. Palatzoglou, G.P. Karayannidis, Preparation by melt mixing and characterization of isotactic polypropylene/SiO<sub>2</sub> nanocomposites containing untreated and surface-treated nanoparticles, *Journal of Applied Polymer Science* 100(4) (2006) 2684-2696.
- [52] R.Y. Hong, H.P. Fu, Y.J. Zhang, L. Liu, J. Wang, H.Z. Li, Y. Zheng, Surface-modified silica nanoparticles for reinforcement of PMMA, *Journal of Applied Polymer Science* 105(4) (2007) 2176-2184.
- [53] A. Zhu, Z. Shi, A. Cai, F. Zhao, T. Liao, Synthesis of core-shell PMMA-SiO<sub>2</sub> nanoparticles with suspension-dispersion-polymerization in an aqueous system

- and its effect on mechanical properties of PVC composites, *Polymer Testing* 27(5) (2008) 540-547.
- [54] Z. Buhin, S.L. Blagojević, M. Leskovic, In situ emulsion polymerization and characterization of poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate)/silica nanosystems, *Polymer Engineering & Science* 53(11) (2013) 2292-2298.
- [55] N. Suzuki, M. Ito, F. Yatsuyanagi, Effects of rubber/filler interactions on deformation behavior of silica filled SBR systems, *Polymer* 46(1) (2005) 193-201.
- [56] X. Liu, S. Zhao, Measurement of the condensation temperature of nanosilica powder organically modified by a silane coupling agent and its effect evaluation, *Journal of Applied Polymer Science* 108(5) (2008) 3038-3045.
- [57] Z. Peng, L.X. Kong, S.D. Li, Y. Chen, M.F. Huang, Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites: Its preparation and characterization, *Compos Sci Technol* 67(15) (2007) 3130-3139.
- [58] X. Feng, R.Y. Huang, Liquid separation by membrane pervaporation: a review, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36(4) (1997) 1048-1066.
- [59] R. Guo, X. Ma, C. Hu, Z. Jiang, Novel PVA-silica nanocomposite membrane for pervaporative dehydration of ethylene glycol aqueous solution, *Polymer* 48(10) (2007) 2939-2945.
- [60] G.L. Jadav, P.S. Singh, Synthesis of novel silica-polyamide nanocomposite membrane with enhanced properties, *Journal of Membrane Science* 328(1-2) (2009) 257-267.
- [61] Y.-L. Liu, C.-Y. Hsu, Y.-H. Su, J.-Y. Lai, Chitosan-silica complex membranes from sulfonic acid functionalized silica nanoparticles for pervaporation dehydration of ethanol-water solutions, *Biomacromolecules* 6(1) (2005) 368-373.
- [62] D. Sun, B.-B. Li, Z.-L. Xu, Pervaporation of ethanol/water mixture by organophilic nano-silica filled PDMS composite membranes, *Desalination* 322 (2013) 159-166.
- [63] X. Zhan, J. Li, J. Huang, C. Chen, Enhanced pervaporation performance of multi-layer PDMS/PVDF composite membrane for ethanol recovery from aqueous solution, *Appl Biochem Biotechnol* 160(2) (2010) 632-42.
- [64] B. Chaichua, P. Prasassarakich, S. Poompradub, In situ silica reinforcement of natural rubber by sol-gel process via rubber solution, *Journal of sol-gel science*

- and technology 52(2) (2009) 219-227.
- [65] P. Satraphan, A. Intasiri, V. Tangpasuthadol, S. Kiatkamjornwong, Effects of methyl methacrylate grafting and in situ silica particle formation on the morphology and mechanical properties of natural rubber composite films, *Polymers for Advanced Technologies* 20(5) (2009) 473-486.
- [66] S. Poompradub, M. Thirakulrati, P. Prasassarakich, In situ generated silica in natural rubber latex via the sol-gel technique and properties of the silica rubber composites, *Materials Chemistry and Physics* 144(1-2) (2014) 122-131.
- [67] N. Yeole, D. Hundiwale, Effect of hydrophilic macro-RAFT agent in surfactant-free emulsion polymerization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 392(1) (2011) 329-334.
- [68] N. Yeole, D. Hundiwale, Effect of varying hydrophobic monomers and their copolymerization in surfactant-free emulsion polymerizations using a macro-RAFT agent, *RSC Advances* 3(44) (2013).
- [69] F.-A. Zhang, J.-S. Kang, C.-L. Yu, Effect of acrylic acid and hydroxyethyl methacrylate modified nano-SiO<sub>2</sub> particles on poly(methyl methacrylate-hydroxyethyl methacrylate) soap-free emulsion polymerization, *Journal of Polymer Research* 18(4) (2010) 615-620.
- [70] C.-L. Yu, J.-S. Kang, F.-A. Zhang, The Effect of Nano-SiO<sub>2</sub> Colloid on Soap-free Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate and Hydroxyethyl Methacrylate, *Journal of Macromolecular Science, Part A* 46(9) (2009) 870-875.
- [71] M. Joubert, C. Delaite, E. Bourgeat-Lami, P. Dumas, Hairy PEO-Silica Nanoparticles through Surface-Initiated Polymerization of Ethylene Oxide, *Macromolecular Rapid Communications* 26(8) (2005) 602-607.
- [72] J.-C. Daigle, J.P. Claverie, A Simple Method for Forming Hybrid Core-Shell Nanoparticles Suspended in Water, *Journal of Nanomaterials* 2008 (2008) 1-8.
- [73] T. Tancharernrat, G.L. Rempel, P. Prasassarakich, Preparation of styrene butadiene copolymer-silica nanocomposites via differential microemulsion polymerization and NR/SBR-SiO<sub>2</sub> membranes for pervaporation of water-ethanol mixtures,

- Chemical Engineering Journal 258 (2014) 290-300.
- [74] E.d.S. Silva, L.A. Ribeiro, M.C.B.C.d. Nascimento, E.N. Ito, Rheological and mechanical characterization of poly (methyl methacrylate)/silica (PMMA/SiO<sub>2</sub>) composites, *Materials Research* 17(4) (2014) 926-932.
- [75] K. Ahmed, S.S. Nizami, N.Z. Raza, F. Habib, The effect of silica on the properties of marble sludge filled hybrid natural rubber composites, *Journal of King Saud University - Science* 25(4) (2013) 331-339.
- [76] Q. Meng, H.-C. Kuan, S. Araby, N. Kawashima, N. Saber, C.H. Wang, J. Ma, Effect of interface modification on PMMA/graphene nanocomposites, *Journal of Materials Science* 49(17) (2014) 5838-5849.
- [77] S. Thongsang, N. Sombatsompop, Effect of filler surface treatment on properties of fly ash/NR blends, *Polymer Processing and Flow Group School of Energy and material*, email: narongrit.som@kmutt.ac.th (2005) 3278-3282.
- [78] N. Sombatsompop, S. Thongsang, T. Markpin, E. Wimolmala, Fly ash particles and precipitated silica as fillers in rubbers. I. Untreated fillers in natural rubber and styrene-butadiene rubber compounds, *Journal of Applied Polymer Science* 93(5) (2004) 2119-2130.
- [79] Y. Ma, X. Cao, X. Feng, Y. Ma, H. Zou, Fabrication of super-hydrophobic film from PMMA with intrinsic water contact angle below 90°, *Polymer* 48(26) (2007) 7455-7460.
- [80] X. Liu, Y. Sun, X. Deng, Studies on the pervaporation membrane of permeation water from methanol/water mixture, *Journal of Membrane Science* 325(1) (2008) 192-198.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	เกื้อชนม์ ศรีสัมพันธ์
วัน เดือน ปี เกิด	31 มีนาคม 2538
สถานที่เกิด	ราชบุรี
วุฒิการศึกษา	จบการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนศรีธาดาสมุทร จังหวัดสมุทรสงคราม จบการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ในปีการศึกษา 2560 และศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY