

การสังเคราะห์พอลิแอนิลีนบนเหล็กกล้าไร้สนิมโดยวิธีเคมีไฟฟ้า



นางสาววิภาสศรี วิริยะรักษ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF POLYANILINE ON STAINLESS STEEL BY ELECTROCHEMICAL
METHOD

Miss. Wipassri Wiriyarak

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์พอลิแอนิลีนบนเหล็กกล้าไร้สนิมโดยวิธี
เคมีไฟฟ้า

โดย

นางสาววิภาสศรี วิริยะรักษ์

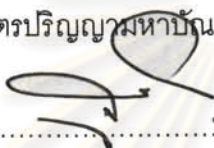
สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต

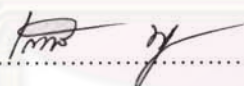


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ นารหนองบัว)

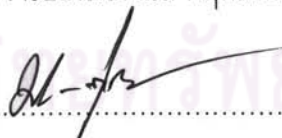
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์)



..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร)



..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)



..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย)

วิทยาสตรี วิจารณ์รักษ์ : การสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์บนเหล็กกล้าไร้สนิมโดยวิธีเคมีไฟฟ้า.
(SYNTHESIS OF POLYANILINE ON STAINLESS STEEL BY
ELECTROCHEMICAL METHOD) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ. ดร. เก็จวลี
พฤกษาทรร, 97 หน้า.

อิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน เป็นการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิเมอไรเซชันบนผิวหน้าของโลหะด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า โดยส่วนมากนำไปประยุกต์ใช้ในการป้องกันการกัดกร่อนของโลหะ งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์ (PANI) บนเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า ด้วยเทคนิคการให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ (Potentiostatic) ตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ ค่าศักย์ไฟฟ้า ระยะเวลาในการสังเคราะห์ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และชนิดของสารประกอบ อิเล็กโทรไลต์ โดยขั้นตอนแรกทำการศึกษาวงศ์ศักย์ไฟฟ้าการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ PANI ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่า ฟิล์มของพอลิแอนิไลน์จะเกิดในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 - 1.2 V/SCE ผลการทดลองพบว่า เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของแอนิไลน์เพิ่มขึ้น ฟิล์มของ PANI จะเกิดได้เร็วขึ้น โดยนำมาศึกษาลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบของฟิล์ม PANI ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) และเครื่อง Fourier transform infrared (FTIR) ตามลำดับ พบว่าฟิล์มมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันและได้หมู่ฟังก์ชันเป็นรูปแบบเดียวกับ PANI ที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยอื่นๆ ชิ้นงานที่เคลือบด้วยฟิล์ม PANI ที่ได้จากการเตรียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริก กรดออกซาลิก และโซเดียมโอดีเดซิลซัลเฟตสามารถเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรได้ดี โดยฟิล์ม PANI ที่ได้จากการเตรียมในสารละลายกรดออกซาลิกที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.95 V/SCE ความเข้มข้นแอนิไลน์มอนอเมอร์ 0.1 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 20 นาทีสามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ดีที่สุด จากการทดสอบสมบัติการนำไฟฟ้า พบว่าการเตรียมในสารละลายกรดซัลฟิวริกและกรดออกซาลิกให้ค่าความต้านทานเชิงสัมผัสใกล้เคียงกัน คือ 32 และ 28.4 มิลลิโห์มตารางเซนติเมตร ตามลำดับ โดยเฉพาะในสารละลายโซเดียมโอดีเดซิลซัลเฟตมีค่าความต้านทานเชิงสัมผัสมากที่สุดถึง 53.7 มิลลิโห์มตารางเซนติเมตร

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต..... วิทยาสตรี วิจารณ์รักษ์
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา2553.....

5172455223 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : ELECTROPOLYMERIZATION POLYANILINE (PANI) STAINLESS STEEL
POTENTIOSTATIC METHOD

WIPASSRI WIRIYARAK : SYNTHESIS OF POLYANILINE ON STAINLESS STEEL
BY ELECTROCHEMICAL METHOD. ADVISOR : ASSOC. PROF. KEJVALEE
PRUKSATHORN, Ph.D., 97 pp.

Electropolymerization is a synthesis of polymer film on the surface of the metal using electrochemical process. This method is applied to prevent corrosion of the metal. In this research, the synthesis of polyaniline (PANI) on stainless steel using potentiostatic method (constant potential) was investigated. The studied parameters were applied potential, time synthesis, concentration of aniline monomer and type of supporting electrolyte. Cyclic voltammetry method was used to find out the range of applied potential for PANI synthesis. The result was shown that PANI film was occurred at potential between 0.8 and 1.2 V/SCE. The increase of applied potential and aniline monomer concentration was rapidly increased PANI film growth rate. The results of morphology and composition of the PANI film were revealed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FTIR), respectively, The film was homogeneous and same functional groups as synthesized PANI in other researches. The PANI film obtained from the synthesis in electrolytes solutions: sulfuric acid, oxalic acid and sodium dodecyl sulfate, could be increased the corrosion resistance of stainless steel in 0.5 M sulfuric acid solution. The optimum condition of PANI film synthesis that provided the best corrosion protection was found at the applied potential of 0.95 V/SCE in oxalic acid containing 0.1 M aniline monomer for 20 minutes. From the electrical properties test, the PANI films prepared in sulfuric acid and oxalic acid had the contact resistances 32 and 28.4 $m\Omega \cdot cm^2$, respectively. Particularly, the sodium dodecyl sulfate had the most contact resistance of 53.7 $m\Omega \cdot cm^2$.

Department :Chemical Technology..... Student's Signature... *Wipassri Wiriyarak*.....

Field of Study :Chemical Technology..... Advisor's Signature... *B. Pruksathorn*.....

Academic Year2010.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พุฒษาทร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้ให้คำแนะนำ และความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. มะลิ นุ่นสม และ รองศาสตราจารย์ ดร. สมศักดิ์ วรรณกุลชัย ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์และให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียมปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง ที่ได้มอบทุนอุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ บุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำกรวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือคำแนะนำ และให้กำลังใจ ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า.....	4
2.2 โครงสร้างและกลไกการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า.....	5
2.3 การกระตุ้นให้เกิดพาหะพาประจุ (Doping) ของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า.....	7
2.4 พอลิแอนิลีน (Polyaniline).....	8
2.4.1 การสังเคราะห์พอลิแอนิลีน.....	10
2.4.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิแอนิลีน.....	12
2.5 ทฤษฎีพื้นฐานเกี่ยวกับเคมีไฟฟ้า (Electrochemistry).....	13
2.5.1 องค์ประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า.....	14
2.5.2 ตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า.....	15
2.6 การสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical synthesis).....	17
2.7 อิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน (Electropolymerization).....	19
2.7.1 วิธีควบคุมการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน.....	19
2.7.2 ตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน.....	21
2.8 การหาค่าการกีดกัน.....	22

บทที่	หน้า
2.9	การทดสอบการกัดกร่อนกับวิธีเคมีไฟฟ้า..... 24
2.10	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 27
3	เครื่องมือและวิธีการทดลอง..... 30
3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย..... 30
3.2	สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย..... 31
3.3	ขั้นตอนการดำเนินงาน..... 31
3.3.1	การกลั่นนอมอเมอร์..... 31
3.3.2	การเตรียมชิ้นงานที่ใช้ในการเคลือบ..... 32
3.3.3	การเตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrochemical cell)..... 32
3.3.4	การเคลือบโลหะโดยวิธีอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน..... 33
3.3.4.1	ศึกษาช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry)..... 33
3.3.4.2	ศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์บนเหล็กกล้าไร้สนิมโดยเทคนิค Chronoamperometry (ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่)..... 33
3.3.5	การทดสอบการกัดกร่อนของโลหะ..... 34
3.3.6	การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของชิ้นงานด้วยวิธีอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy..... 35
3.3.7	การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)..... 35
3.3.8	การวัดค่าความต้านทานระหว่างหน้าสัมผัสของชิ้นงาน (Interfacial Contact Resistance, ICR)..... 36
3.3.9	การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer.. 38
3.3.10	การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical characterization)..... 38
3.3.11	การทดสอบการยึดเกาะของฟิล์ม..... 39
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง..... 40
4.1	ภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์ในสารละลายกรดซัลฟิวริก..... 40
4.1.1	ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์..... 41

บทที่	หน้า
4.1.2 ผลของเวลาในการสังเคราะห์	44
4.1.3 ผลของความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์.....	46
4.2 ภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์ในสารละลายกรดออกซาลิก	49
4.2.1 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์.....	50
4.2.2 ผลของเวลาในการสังเคราะห์.....	51
4.2.3 ผลของความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์.....	54
4.3 ภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์ในสารละลายโซเดียมโดเดซิล ซัลเฟต.....	57
4.3.1 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์.....	58
4.3.2 ผลของเวลาในการสังเคราะห์.....	59
4.3.3 ผลของความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์.....	61
4.4 การศึกษาสมบัติของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ได้.....	63
4.4.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	63
4.4.2 การวิเคราะห์ค่าความต้านทานเชิงสัมผัส.....	65
4.5 ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิแอนิไลน์โดยการเติมสารละลายตัวเติม (Dopant).....	67
4.6. การศึกษาสมบัติของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ทางเคมีไฟฟ้า.....	70
4.7 การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มพอลิแอนิไลน์.....	71
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	73
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	73
5.2 ข้อเสนอแนะในงานวิจัย.....	74
รายการอ้างอิง.....	75
ภาคผนวก.....	80
ภาคผนวก ก ข้อมูลการคำนวณ.....	81
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ.....	90
ภาคผนวก ค ขั้นตอนการทดสอบและวิเคราะห์หาตัวแปรการกัดกร่อนโดยวิธี Tafel slope analysis ด้วยโปรแกรม GPES.....	93
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	97

สารบัญญัตราจ

ตาราง	หน้า
2.1 โครงสร้างและค่าการนำไฟฟ้าของพอลิเมออร์นำไฟฟ้าที่ผ่านการโด๊ป (Doping).....	9
2.2 พอร์มที่แตกต่างกันของพอลิแอนิลีน.....	11
2.3 ค่าคงที่กำหนดหน่วยอัตราการกัดกร่อน, K.....	27
4.1 ตำแหน่งการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่สำคัญซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของพอลิแอนิลีน....	64
ก1 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิลีนที่สังเคราะห์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริก ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ.....	81
ก2 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิลีนที่สังเคราะห์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริก ที่เวลาในการสังเคราะห์ต่าง ๆ.....	82
ก3 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิลีนที่สังเคราะห์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริก ที่ความเข้มข้นของแอนิลีนมอนอเมอร์ ต่าง ๆ.....	83
ก4 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิลีนที่สังเคราะห์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิก ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ.....	84
ก5 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิลีนที่สังเคราะห์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิก ที่เวลาในการสังเคราะห์ต่าง ๆ.....	85
ก6 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิลีนที่สังเคราะห์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริก ที่ความเข้มข้นของแอนิลีนมอนอเมอร์ ต่าง ๆ.....	86
ก7 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิลีนที่สังเคราะห์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโอดีดซัลเฟต ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ.....	87
ก8 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิลีนที่สังเคราะห์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโอดีดซัลเฟต ที่เวลาในการสังเคราะห์ต่าง ๆ.	88
ก9 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิลีนที่สังเคราะห์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโอดีดซัลเฟต ที่ความเข้มข้นของแอนิลีน มอนอเมอร์ต่าง ๆ.....	89

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า	
2.1	ลักษณะแถบพลังงานที่พบในโลหะ วัสดุกึ่งตัวนำและวัสดุฉนวน.....	6
2.2	ก. แถบพลังงานของพอลิเมอร์ที่ไม่ได้ผ่านการโดป ข. สถานะโพลารอน (Polaron) มีสปินเท่ากับ $\frac{1}{2}$ (ระดับการโดปต่ำ) ค. สถานะไบโพลารอน (Bipolaron) มีสปินเท่ากับ 0 (ระดับการโดปสูง).....	7
2.3	โครงสร้างทั่วไปของพอลิแอนิไลน์.....	8
2.4	กลไกกระบวนการโดปของพอลิแอนิไลน์.....	11
2.5	ขั้นการเกิดเรดิคัลประจุบวกของแอนิไลน์ และโครงสร้างเรโซแนนซ์แบบต่างๆ.....	12
2.6	ขั้นการรวมตัว และการดึงโปรตอนเกิดเป็นไดเมอร์ และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไดเมอร์.....	12
2.7	ขั้นขยายสายโซ่ได้เป็นพอลิเมอร์.....	13
2.8	ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า.....	16
2.9	การถ่ายโอนมวลสารในสารละลาย.....	17
2.10	การถ่ายโอนอิเล็กตรอนในการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	18
2.11	พิกของการออกซิเดชัน-รีดักชันของไซคลิกโวลแทมโมแกรม.....	21
2.12	ไดอะแกรมโพลาริเซชันที่ใช้เทคนิคทาเฟล.....	23
3.1	การติดตั้งอุปกรณ์การกลั่นมอโนเมอร์.....	32
3.2	เซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์.....	33
3.3	การวัดค่าความต้านทานเชิงสัมผัส (ICR).....	36
3.4	ค่าความต้านทานเป็นความชันของกราฟระหว่างค่าความต่างศักย์ และกระแสไฟฟ้า.....	37
3.4	การจัดเรียงอุปกรณ์การวัดความต้านทานเชิงผิวสัมผัส (ICR).....	38
4.1	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิแอนิไลน์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของแอนิไลน์มอโนเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร).....	41
4.2	ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิแอนิไลน์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของแอนิไลน์มอโนเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่างๆ (โวลต์เทียบกับ SCE).....	42

ภาพประกอบ	หน้า
4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และความหนาของฟิล์มกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลา 60 นาที.....	43
4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการยึดติดของฟิล์มกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลา 60 นาที....	43
4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และความหนาของฟิล์มกับเวลาในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE.....	45
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการยึดติดของฟิล์มกับเวลาในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร และแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE.....	45
4.7 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิแอนิไลน์โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า	46
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และความหนาของฟิล์มกับความเข้มข้นแอนิไลน์มอนอเมอร์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 30 นาที.....	47
4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการยึดติดของฟิล์มกับความเข้มข้นแอนิไลน์มอนอเมอร์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 30 นาที	48

ภาพประกอบ	หน้า
4.10 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิแอนิซีนโดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิซีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 30 นาที ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า	48
4.11 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันของพอลิแอนิซีนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของแอนิซีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร และกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร.....	49
4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และความหนาของฟิล์มกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิซีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลา 60 นาที.....	50
4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการยึดติดของฟิล์มกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิซีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 60 นาที.....	51
4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และประสิทธิภาพเชิงกระแสกับเวลาในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรด ออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิซีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE.....	52
4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มกับเวลาในการสังเคราะห์โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิซีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE.....	53
4.16 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิแอนิซีนโดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิซีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า	54

ภาพประกอบ	หน้า
4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และความหนาของฟิล์มกับความเข้มข้นแอนิซีนมอนอเมอร์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 20 นาที.....	55
4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันของพอลิแอนิซีนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 20 นาที ที่ความเข้มข้นของแอนิซีนมอนอเมอร์ต่างกัน.....	56
4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการยึดติดของฟิล์มกับความเข้มข้นแอนิซีนมอนอเมอร์โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 20 นาที.....	56
4.20 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันของพอลิแอนิซีนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของแอนิซีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรและโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร.....	57
4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และความหนาของฟิล์มกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรและแอนิซีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลา 60 นาที.....	58
4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการยึดติดของฟิล์มกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้สังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรและแอนิซีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลา 60 นาที.....	59
4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้ากับเวลาในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรและแอนิซีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE.....	60

ภาพประกอบ	หน้า
4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มกับเวลาในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโอดีซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE	60
4.25 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิแอนิไลน์โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโอดีซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า	61
4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และความหนาของฟิล์มกับความเข้มข้นแอนิไลน์มอนอเมอร์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโอดีซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 20 นาที.....	62
4.27 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการยึดติดของฟิล์มกับความเข้มข้นแอนิไลน์มอนอเมอร์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโอดีซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 20 นาที.....	62
4.28 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิแอนิไลน์โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโอดีซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร และแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 20 นาที ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า.....	63
4.29 FTIR spectra ของพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ได้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ...	65
4.30 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานเชิงสัมผัสกับฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ในภาวะที่เหมาะสมของแต่ละสารประกอบอิเล็กโทรไลต์.....	66
4.31 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันของฟิล์มพอลิแอนิไลน์.....	67
4.32 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า (ออกซิเดชัน) ของพอลิแอนิไลน์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยเติมสารตัวเติมโซเดียมโอดีซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร.....	68

ภาพประกอบ	หน้า
4.33 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันของพอลิแอนิไลน์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยเติมสารตัวเติมโซเดียมโคเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 3 นาที.....	69
4.34 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานเชิงสัมผัส และประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนกับฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ในภาวะที่เหมาะสมของแต่ละสารประกอบอิเล็กโทรไลต์.....	69
4.35 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ได้ทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร.....	70
4.36 แสดงสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของฟิล์มพอลิแอนิไลน์.....	72
ค.1 การเปิดโปรแกรม GPES.....	93
ค.2 การป้อนค่าพารามิเตอร์ในการทดสอบด้วยโปรแกรม GPES.....	94
ค.3 กราฟที่วิเคราะห์ได้ (Tafel plot).....	95
ค.4 ค่าพารามิเตอร์ที่เครื่องอ่านได้หลังจาก Fit Tafel slope.....	96
ค.5 ค่าพารามิเตอร์ที่เครื่องอ่านได้หลังจากเลือกคลิก Start fit.....	96

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

การเสื่อมสภาพของโลหะที่ทำให้สมบัติของโลหะเปลี่ยนไปในทางที่ไม่ดี หรือเกิดการกัดกร่อน (Corrosion) เป็นกระบวนการไม่พึงประสงค์ที่เกิดกับโลหะโดยสิ่งแวดล้อม เนื่องจากการใช้โลหะกันอย่างแพร่หลาย ดังนั้นการกัดกร่อนจึงพบได้ตั้งแต่การกัดกร่อนของรถยนต์ เครื่องใช้ในบ้าน อาคารและส่วนอื่นๆ เช่น ท่อน้ำ เป็นต้น และที่สำคัญส่งผลกระทบต่อระบบงานในอุตสาหกรรมเคมี ปิโตรเคมี ทั้งในส่วนอุปกรณ์ เครื่องมือ และผลิตภัณฑ์ที่ผ่านจากกระบวนการต่างๆ ออกมา ซึ่งเมื่อเกิดปัญหาการกัดกร่อน ทำให้ต้องสิ้นเปลืองงบประมาณในส่วนของการซ่อมแซม บำรุงรักษา หรือการรีไซเคิลใหม่ทดแทน จึงมีการพัฒนาเทคนิคการป้องกัน หรือเพิ่มความคงทนแก่โลหะเพื่อลดปัญหาการกัดกร่อน และเพิ่มอายุการใช้งานของโลหะ

การเคลือบ (Coating) เป็นวิธีที่เหมาะสมวิธีหนึ่งในการป้องกันพื้นผิวของโลหะจากการกัดกร่อนโดยการชุบด้วยไฟฟ้า (Electroplating) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับงานเคลือบด้วยโลหะ และเป็นกระบวนการที่ใช้คุณสมบัติทำให้ไม่เกิดปัญหาเรื่องการเสียรูปทรงหรือการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของชิ้นงาน โดยมากมักใช้ในงานเคลือบบางสำหรับการตกแต่ง การป้องกันการกัดกร่อน และงานที่ต้องการความทนทานต่อการสึกหรอ โลหะที่ใช้ในการเคลือบ เช่น นิกเกิล โครเมียม สังกะสี เป็นต้น ปัจจุบันพบว่าการใช้โลหะในการเคลือบผิวถึงแม้จะช่วยลดการกัดกร่อน และเพิ่มอายุการใช้งานของชิ้นงานได้ แต่ก็มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างรุนแรง พอลิเมอร์ หรือพลาสติกจึงเป็นวัสดุที่เหมาะสมในการนำมาใช้ในการเคลือบเนื่องจากมีศักยภาพในการใช้งานได้หลายประเภท มีน้ำหนักเบา บิดงอได้ และง่ายในการผลิต นอกจากผลในการป้องกันการกัดกร่อนจากสารกัดกร่อนต่างๆ แล้ว พอลิเมอร์ที่มีสมบัติในการนำไฟฟ้ายังให้สมบัติการนำไฟฟ้าได้เช่นเดียวกับโลหะ การเคลือบหรือการสร้างฟิล์มของพอลิเมอร์บนผิวโลหะสามารถทำได้โดยใช้วิธีอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชัน (Electropolymerization) ข้อดีคือสามารถเกิดฟิล์มพอลิเมอร์บนผิวของโลหะได้โดยตรง ใช้มอนอเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำทำให้มีความสามารถในการละลายในตัวกลางได้ดี นอกจากนั้นกระบวนการนี้ยังไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูง และไม่ต้องใช้ภาวะรุนแรงในการดำเนินการ โดยจะเกิดกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันของมอนอเมอร์ในเวลาเดียวกับการสร้างฟิล์มบนผิวของโลหะ ด้วยเหตุนี้ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาการสังเคราะห์พอลิแอนิลีนบนเหล็กกล้าไร้สนิมโดยวิธี

เคมีไฟฟ้า เพื่อใช้ป้องกันการกัดกร่อนที่จะเกิดขึ้นกับโลหะ โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอสแตติก (Potentiostatic) หรือการให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ โดยศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์ ซึ่งประกอบด้วย ค่าศักย์ไฟฟ้า ระยะเวลาในการสังเคราะห์ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และ ชนิดของสารประกอบอิเล็กโทรไลต์

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์ด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า
2. ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์บนเหล็กกล้าไร้สนิมโดยวิธีเคมีไฟฟ้า เช่น ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ค่าศักย์ไฟฟ้า เป็นต้น

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์โดยวิธีเคมีไฟฟ้า ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอสแตติก (Potentiostatic) โดยศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการเคลือบผิวด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า ซึ่งประกอบด้วย ค่าศักย์ไฟฟ้า ระยะเวลาในการสังเคราะห์ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ชนิดของสารประกอบอิเล็กโทรไลต์ จากนั้นทดสอบสมบัติการทนการกัดกร่อนของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ภาวะที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์มพอลิแอนิไลน์บนเหล็กกล้าไร้สนิม โดยวิธีทางเคมีไฟฟ้า
2. เพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อนของโลหะในการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ค้นคว้าทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องต่าง ๆ
2. ทำการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิแอนิไลน์เคลือบบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า โดยใช้เทคนิค Potentiostatic แล้วศึกษาการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน โดยมีตัวแปรที่ศึกษาดังนี้

- ค่าศักย์ไฟฟ้า
- ระยะเวลาในการสังเคราะห์
- ความเข้มข้นของมอนอเมอร์
- ชนิดของสารประกอบอิเล็กทรอนิกส์

3. วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของฟิล์มพอลิแอนิลีนโดยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)
4. ทดสอบการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการเคลือบในสารละลายกรด และวิเคราะห์หาอัตราการกัดกร่อนโดยวิธี Tafel slope analysis
5. วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการเคลือบก่อน และหลังการทดสอบการกัดกร่อน โดยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)
6. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า

พอลิเมอร์ส่วนใหญ่เป็นโมเลกุลสารอินทรีย์ที่ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนเป็นจำนวนมาก ยึดติดกันด้วยพันธะโคเวเลนต์เป็นโครงสร้างหลัก (Black bone) และอาศัยแรงวันเดอร์วาลส์ยึดติดกันระหว่างโมเลกุล พอลิเมอร์โดยทั่วไปมีสภาพการนำไฟฟ้าน้อยมากหรืออาจเป็นฉนวนไฟฟ้าเนื่องจากโมเลกุลหรือหน่วยของอะตอมในพอลิเมอร์ไม่มีอิเล็กตรอนอิสระในการนำไฟฟ้ามากพอ แต่ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1977 หลังจากศาสตราจารย์ อัลัน จี แมคไดอาร์มิด (Alan G. MacDiarmid) และทีมวิจัยของศาสตราจารย์ฮิเดกิ ชิรากาวา (Hideki Shirakawa) ได้สังเคราะห์พอลิเอธิทิลีนและพบว่าพอลิเอธิทิลีนที่สังเคราะห์ได้มีค่าการนำไฟฟ้า 10^3 ซีเมนต่อเซนติเมตร [1] ซึ่งสูงกว่าสารประกอบอินทรีย์ทั่วไป โดยมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าเหมือนโลหะ หรือเรียกว่าพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conductive Polymer) ทำให้ได้รับรางวัลโนเบล สาขาเคมี เมื่อปี ค.ศ. 2000 ในเรื่องการค้นคว้าและพัฒนาพอลิเมอร์นำไฟฟ้า ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นทำให้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าได้รับความสนใจและถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในลักษณะงานที่หลากหลายมากขึ้น

พอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีโครงสร้างที่ประกอบด้วยพันธะเดี่ยวสลับพันธะคู่ หรือที่เรียกว่า “คอนจูเกชัน” (Conjugation) เช่น พอลิแอนิลีน (Polyaniline) พอลิไพร์โรล (Polypyrrole) พอลิไทโอฟิน (Polythiophene) และพอลิพาราฟีนิลีนไวนิลีน (Polyparaphenylene vinylene) เป็นต้น พอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถรับและให้อิเล็กตรอนได้ง่ายกว่าพอลิเมอร์ทั่วไป และแสดงพฤติกรรมคล้ายสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ประเภทซิลิกอน (Silicon) โดยสามารถปรับเปลี่ยนสถานะการนำไฟฟ้าได้โดยผ่านกระบวนการโดป (Doping Reaction) ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) หรือออกซิเดชัน (Oxidation) พอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ถูกโดปจะมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน หรือประจุบวกภายในสายโซ่ส่งผลให้เกิดการนำไฟฟ้าในที่สุด พอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ถูกพัฒนาขึ้นสามารถนำมาใช้ในเชิงการค้า เนื่องจากมีราคาถูกและสามารถเตรียมให้อยู่ในรูปของแผ่นฟิล์มได้ ตัวอย่างเช่น อนุพันธ์ของพอลิไทโอฟินใช้เพื่อป้องกันการเกิดไฟฟ้าสถิตในฟิล์มถ้ำรูปพอลิพาราฟีนิลีนไวนิลีนจะใช้เป็นจอแสดงผลในหน้าจอตระกูล TFT-LED ที่เคลื่อนที่ พอลิแอนิลีนที่ผ่านกระบวนการโดปแล้วจะใช้กันมากในการป้องกันไฟฟ้าสถิตบนหน้าจอกอมพิวเตอร์ และยับยั้งการสึกกร่อนของวัสดุได้ ต่อมาได้มีการนำพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามาใช้เป็นทรานซิสเตอร์ (Transistor)

อุปกรณ์แสดงผลฟิล์มบางอินทรีย์เปล่งแสง (Organic light-emitting diode, OLED) และใช้ในการตรวจสอบสารเคมีในปัจจุบัน

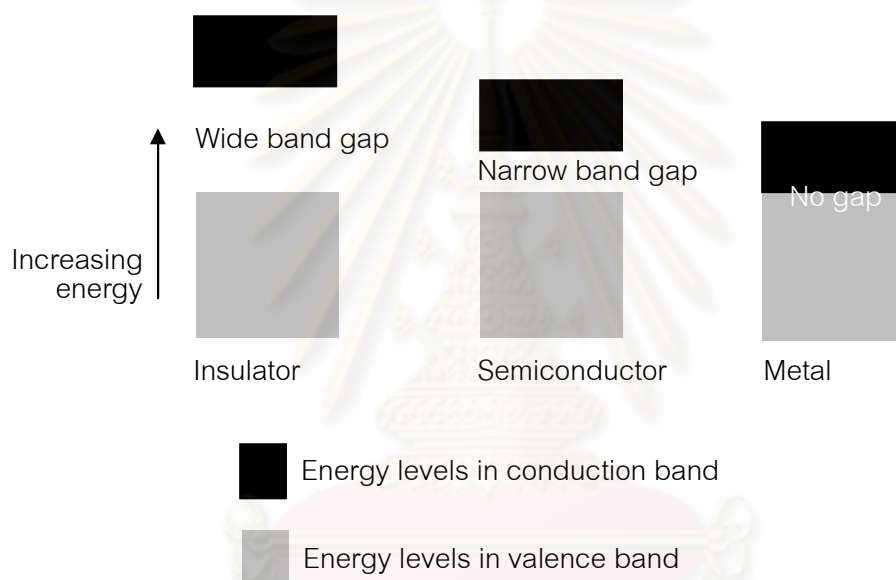
2.2 โครงสร้างและกลไกการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า [2]

โดยทั่วไปแล้วพอลิเมอร์ส่วนใหญ่จัดอยู่ในกลุ่มสารกึ่งตัวนำหรือเป็นฉนวนทางไฟฟ้า เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำมาก อธิบายโดยแถบพลังงานซึ่งประกอบด้วยระดับชั้นพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) หรือเรียกว่าแถบวาเลนซ์ (Valence band) กับระดับชั้นพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) หรือเรียกว่าแถบการนำ (Conduction Band) โดยช่องว่างระหว่างแถบพลังงานทั้งสอง (Energy Band Gap, E_g) หรือเรียกว่าแถบพลังงานต้องห้าม เป็นตัวกำหนดสมบัติทางไฟฟ้าของสารแสดงดังรูปที่ 2.1 ปกติพอลิเมอร์จะมีแถบพลังงานแบบที่เป็นฉนวน ($E_g > 1.5$ eV) แต่พอลิเมอร์บางชนิดสามารถเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้าได้จากการเคลื่อนที่ของตัวพาประจุ เช่น อิเล็กตรอน โพลารอน (Polaron) และโซลิตอน เป็นต้น โดยผ่านกระบวนการโดปทางเคมีหรือทางไฟฟ้า ปัจจุบันได้มีการค้นคว้าและพัฒนาพอลิเมอร์ที่มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ต่ำมากจนสามารถนำไฟฟ้าได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการโดป พอลิเมอร์นำไฟฟ้าส่วนใหญ่จะมีระบบไพคอนจูเกชัน (π -conjugation) อยู่ในโครงสร้างโมเลกุล กล่าวคือ มีการซ้อนเหลื่อมกันของออร์บิทัล p ของแต่ละอะตอมส่งผลทำให้เกิดการดีโลคัลไลเซชัน (Delocalization) ของอิเล็กตรอนได้ ปัจจัยของคอนฟอร์เมชัน (Conformation) ของสายโซ่ การจัดเรียงตัวของสายโซ่ และขนาดหรือการเรียงทิศของผลึก เป็นตัวจำกัดความสามารถในการเกิดดีโลคัลไลเซชันของอิเล็กตรอน ทำให้แต่ละโมเลกุลใช้พลังงานในการเกิดไม่เท่ากัน

กลไกการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์นำไฟฟ้านั้นสามารถอธิบายได้ดังนี้ เมื่อพอลิเมอร์นำไฟฟ้าได้รับการกระตุ้นให้เกิดพาหะนำไฟฟ้า (Doping) โดยอะตอมของสารตัวเติม (Dopant) จะทำให้เกิดระดับพลังงาน (Electronic state) ใหม่ขึ้นมาระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบการนำ เป็นผลทำให้โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงไป โดยเกิดจากอิเล็กตรอนของแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นโดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็นหลุม (Hole) หรือเรดิคัลประจุบวก (Radical cation) ที่เรียกว่า โพลารอน คือเกิดจากบางส่วนของโมเลกุลที่เกิดการดีโลคัลไลเซชันได้ เนื่องจากมีประจุและเรดิคัลอยู่ด้วยกัน บางครั้งถูกเรียกว่าเรดิคัลประจุบวก หรือเรดิคัลประจุลบ (Radical anion) ที่มีสปิน (Spin) เท่ากับ $\frac{1}{2}$ และไบโพลารอน (Bipolaron) คือ บางส่วนของโมเลกุลที่ประกอบไปด้วยประจุ 2 ตำแหน่งอยู่ด้วยกันซึ่งไม่มีสปิน [3] โดยทั้งโพลารอนและ

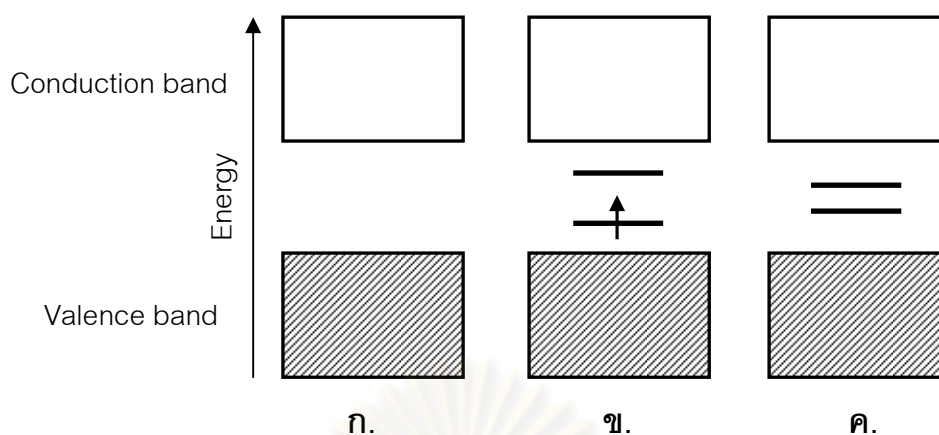
ไบโพลารอนจะทำหน้าที่เป็นตัวพาประจุในโมเลกุล จึงเป็นตัวบอกระดับการโคปหากระดับการโคปเกิดขึ้นในปริมาณน้อยจะทำให้ได้โพลารอนสูง แต่หากเพิ่มระดับการโคปให้สูงขึ้นจะทำให้เกิดเป็นไบโพลารอนขึ้น ซึ่งทั้งโพลารอนและไบโพลารอนนี้จะเคลื่อนที่พาประจุไปตลอดความยาวของพอลิเมอร์ โดยที่ไบโพลารอนจะมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่แคบกว่า ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายกว่าโพลารอนดังรูปที่ 2.2

เมื่อทำการเปรียบเทียบสมบัติการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์กับวัสดุชนิดอื่น ๆ พบว่า พอลิเมอร์นั้นสามารถเป็นได้ทั้งฉนวน สารกึ่งตัวนำ และตัวนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นอยู่กับโครงสร้างและปริมาณการโคป



รูปที่ 2.1 ลักษณะแถบพลังงานที่พบในโลหะ วัสดุกึ่งตัวนำและวัสดุฉนวน [4]

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.2 ก. แถบพลังงานของพอลิเมอร์ที่ไม่ได้ผ่านการโดป

ข. สถานะโพลารอนมีสปินเท่ากับ $\frac{1}{2}$ (ระดับการโดปต่ำ)

ค. สถานะโพลารอนมีสปินเท่ากับ 0 (ระดับการโดปสูง) [3]

2.3 การกระตุ้นให้เกิดพาหะพาประจุ (Doping) ของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า

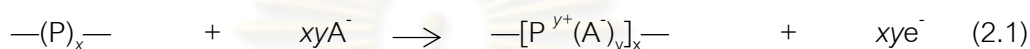
เป็นกระบวนการที่สามารถเปลี่ยนพอลิเมอร์จากเดิมที่เป็นฉนวน เช่น พอลิเอทิลีน ที่มีค่าการนำไฟฟ้าเพียง 0.1 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตรให้กลายเป็นตัวนำไฟฟ้า โดยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่สามารถส่งผ่านประจุได้ ทำให้เกิดเป็นสารตัวนำไฟฟ้า (Conductor) ได้ทั้งแบบชนิดพี (p-type) และชนิดเอ็น (n-type) ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวเติมที่ใช้ ดังนี้

1. สารเจือปนที่รับอิเล็กตรอน (Electron-accepting species) ก่อให้เกิดสารตัวนำไฟฟ้าชนิดพี ด้วยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโมเลกุลของพอลิเมอร์ สารเจือปนในกลุ่มนี้ได้แก่ I_2 , AsF_5 , $FeCl_3$, H_2SO_4 , $HClO_4$
2. สารเจือปนที่ให้อิเล็กตรอน (Electron-donating species) ก่อให้เกิดสารตัวนำไฟฟ้าชนิดเอ็น ด้วยการเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับโมเลกุลของพอลิเมอร์ สารเจือปนในกลุ่มนี้ได้แก่ โซเดียมหรือโพแทสเซียม

โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ผ่านกระบวนการโดปแล้วจะมีประจุบวกหรือลบเกิดขึ้นบนสายโซ่หลัก และมีสารเจือปนที่มีประจุตรงกันข้าม (Counterion) กับโมเลกุลพอลิเมอร์เช่น Na^+ , K^+ , I_3^- , I_5^- , AsF_6^- , $FeCl_4^-$ ช่วยเพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างของพอลิเมอร์ พอลิเมอร์สามารถเปลี่ยนสภาพตัวเองเป็นสภาพที่สามารถนำไฟฟ้าได้เมื่อผ่านการโดป และสามารถกลับไปสู่สภาพที่เป็นฉนวนได้เมื่อผ่านการ dedoping โดยการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไปคล้ายกับการ

ชาร์ตแบตเตอรี่แบบชาร์ตไฟได้ พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเมื่อผ่านการโม่แล้วจะมีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ดังตัวอย่างแสดงในตารางที่ 2.1 การโม่ด้วยวิธีไฟฟ้าเคมีเกิดจากขั้วไฟฟ้าจะส่งผ่านประจุไฟฟ้ารีดอกซ์ให้แก่พอลิเมอร์นำไฟฟ้า ขณะที่ไอออนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะแพร่เข้าหรือออกจากโครงสร้างของพอลิเมอร์แทนที่ประจุไฟฟ้า ระดับการโม่ถูกกำหนดโดยความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและขั้วไฟฟ้าวร่วม (Counter electrode) ปฏิบัติการโม่ทางเคมีไฟฟ้าทั้งแบบชนิดพีและเอ็น แสดงดังสมการที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ โดย $(P)_x$ แทนสายโซ่พอลิเมอร์ A^- และ M^+ แทนไอออนของสารตัวเติมที่ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน และให้อิเล็กตรอน ตามลำดับ [5]

p-type ;

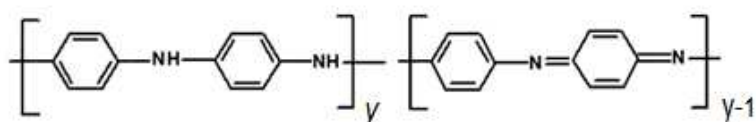


n-type ;



2.4 พอลิแอนิลีน (Polyaniline)

พอลิแอนิลีนเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าประเภท π -conjugated linear polymers คือมีโมเลกุลสายยาวที่อยู่ในโครงสร้างประกอบด้วยพันธะเดี่ยวสลับพันธะคู่ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ไปได้ตามออร์บิทัลที่เกิดการซ้อนเหลื่อมกัน ประกอบด้วย -NH- ต่อต้านข้างกับวงแหวนของฟีนิลในสายโซ่ของพอลิเมอร์ โดยการเพิ่มโปรตอน การดึงออกโปรตอน และสมบัติทางกายภาพและเคมีของพอลิแอนิลีนขึ้นอยู่กับหมู่ -NH- พอลิแอนิลีนเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอนิลีนในสภาวะกรด และเป็นที่ยุ้จักตั้งแต่ว่า 1982 ในชื่อ "Aniline black" ใช้เป็นหมึกย้อม สามารถนำไฟฟ้าได้ ประมาณ 10 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร [6] มีสมบัติเด่นคือ มีความเสถียรในสถานะต่าง ๆ มีความสามารถป้องกันการกัดกร่อน และสังเคราะห์ง่าย [7] โดยมีโครงสร้างทั่วไปดังรูปที่ 2.3 ซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วน คือ Reduced repeating units และ Oxidized repeating units โครงสร้างพอลิแอนิลีนจะขึ้นกับสถานะออกซิเดชัน (Oxidation state)

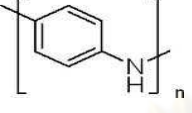
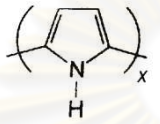
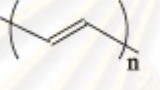
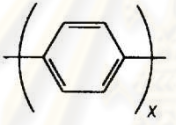
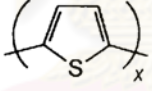
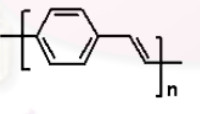
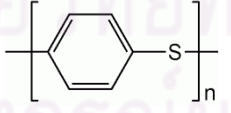


Reduced repeating units

Oxidized repeating units

รูปที่ 2.3 โครงสร้างทั่วไปของพอลิแอนิลีน [6]

ตารางที่ 2.1 โครงสร้างและค่าการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ผ่านการโดป (Doping) [8]

พอลิเมอร์	โครงสร้าง	วิธีการโดป (doping)	ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)
Polyaniline		เคมีไฟฟ้า เคมี (HCl, R-SO ₃ H)	1-400
Polypyrrole		เคมีไฟฟ้า เคมี (FeCl ₃ , BF ₃)	10 ² -10 ³
Polyacetylene		เคมีไฟฟ้า เคมี (AsF ₅ , I ₂ , Li, K)	10 ⁴ -10 ⁵
Poly (p-phenylene)		เคมี (AsF ₅ , I ₂ , Li, K)	10 ² -10 ³
Polythiophene		เคมีไฟฟ้า เคมี (FeCl ₃ , BF ₃)	10-10 ³
Poly (p-phenylene vinylene)		เคมี (AsF ₅)	10 ² -10 ⁴
Poly (phenylenesulfide)		เคมี (AsF ₅)	100-500

จากรูปที่ 2.3 สมบัติการนำไฟฟ้าของพอลิแอนิไลน์จะขึ้นอยู่กับหน่วยของ reduced repeating แทนด้วย y โดยจากคุณสมบัติดังกล่าวสามารถแบ่งฟอร์มของพอลิแอนิไลน์ที่ไม่นำไฟฟ้าและนำไฟฟ้าได้แสดงดังตารางที่ 2.2 โดยพอลิแอนิไลน์ที่ไม่นำไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนให้นำไฟฟ้าได้ในรูปของ Emeraldine salt (ES) ซึ่งมีสีเขียวและมีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ $1-400 \text{ S cm}^{-1}$ [8] จากกระบวนการโดปซึ่งมีแบ่งเป็น 2 วิธีโดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation doping) กับสารออกซิแดนต์ เช่น FeCl_3 หรือโดยทางเคมีไฟฟ้าของ leucoemeraldine base (LEB) และการเกิดโปรตอนเนชัน (Protonation doping) ของ Emeraldine base (EB) จากการทำปฏิกิริยาของ EB กับกรดแก่ เช่น กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก เป็นต้น ซึ่งทั้ง 2 วิธีแสดงดังรูปที่ 2.4

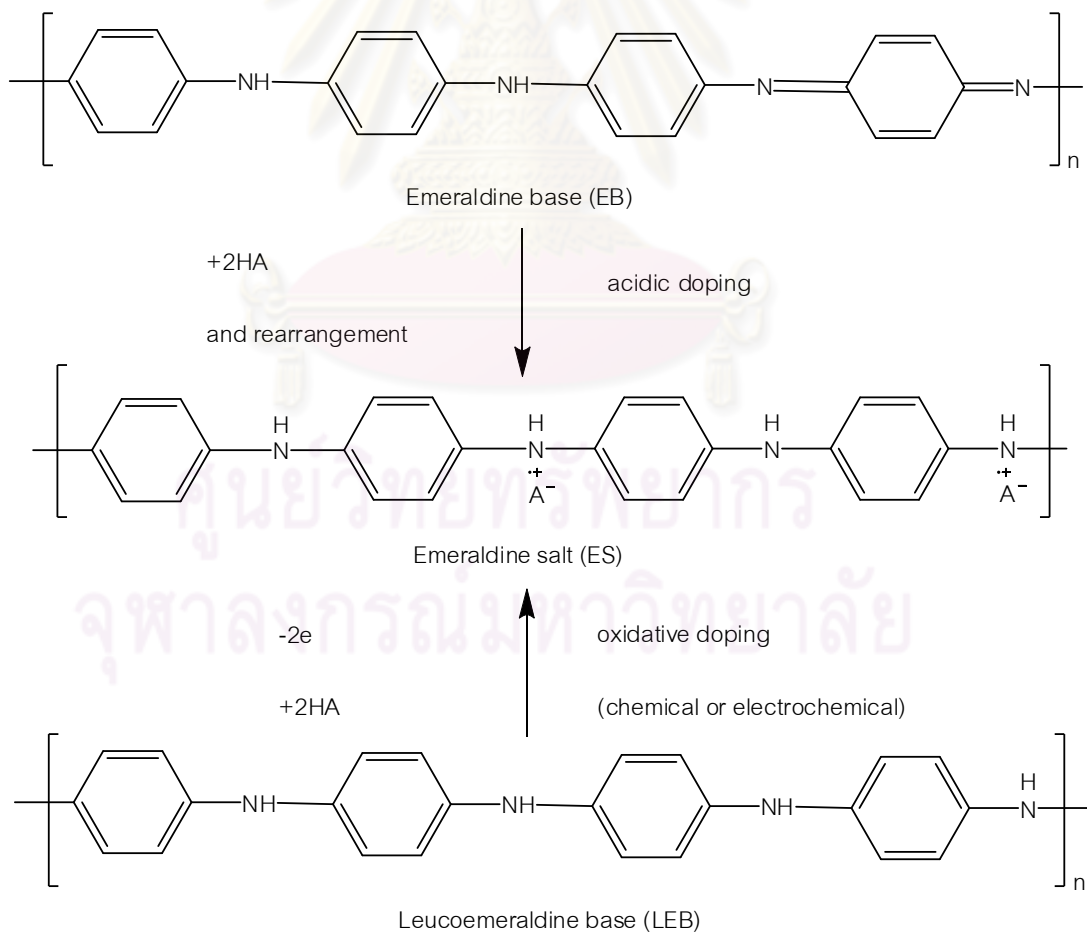
2.4.1 การสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์

พอลิแอนิไลน์ โดยส่วนใหญ่สังเคราะห์ทางเคมี (Chemical polymerization) ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอนิไลน์กับสารออกซิแดนต์ เช่น แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (Ammonium persulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) โพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium dichromate, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) หรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) เป็นต้น โดยจะทำการพอลิเมอไรเซชันในภาวะกรดซึ่งในภาวะกรดทำให้เกิดการละลายของมอนอเมอร์ รวมทั้งเกิดการจัดรูปแบบนำไฟฟ้า (PANI-ES) หรือโดยทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical polymerization) โดยการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์จะทำการสังเคราะห์บนขั้วไฟฟ้า เช่น แพลทินัม อัลลอยด์ อะลูมิเนียม และเหล็กกล้าไร้สนิม นอกจากนี้การสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์แบบอื่นๆ มีอีกหลายวิธี เช่น Photochemical initiated polymerization, Enzyme-catalyzed polymerization หรือ Polymerization employing electron acceptors [8] โดยวิธีการสังเคราะห์จะขึ้นอยู่กับลักษณะการนำไปใช้งาน เช่น ต้องการเตรียมแบบฟิล์มบาง ควรจะสังเคราะห์แบบเคมีไฟฟ้า ซึ่งเป็นวิธีที่ได้รับความสนใจโดยจะทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์บนผิวของโลหะต่างๆ เพื่อป้องกันการกัดกร่อน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.2 รูปแบบที่แตกต่างกันของพอลิแอนิลีน

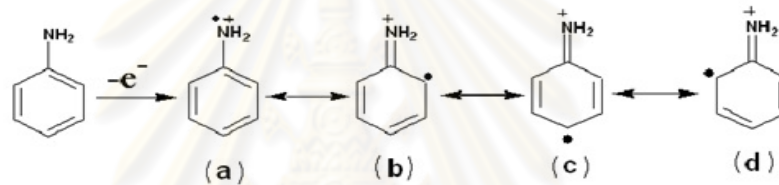
y	ชื่อ	สี	ค่าการนำไฟฟ้า (Scm ⁻¹)
1 (Reduced form)	Leucoemeraldine base (PANI-LEB)	เหลือง	< 10 ⁻⁵
0.5	Emeraldine base (PANI-EB)	ฟ้า	< 10 ⁻⁵
0 (Oxidized form)	Pernigraniline (PANI-PNB)	ม่วง	< 10 ⁻⁵
	Emeraldine salt (PANI-ES)	เขียว	~1-400



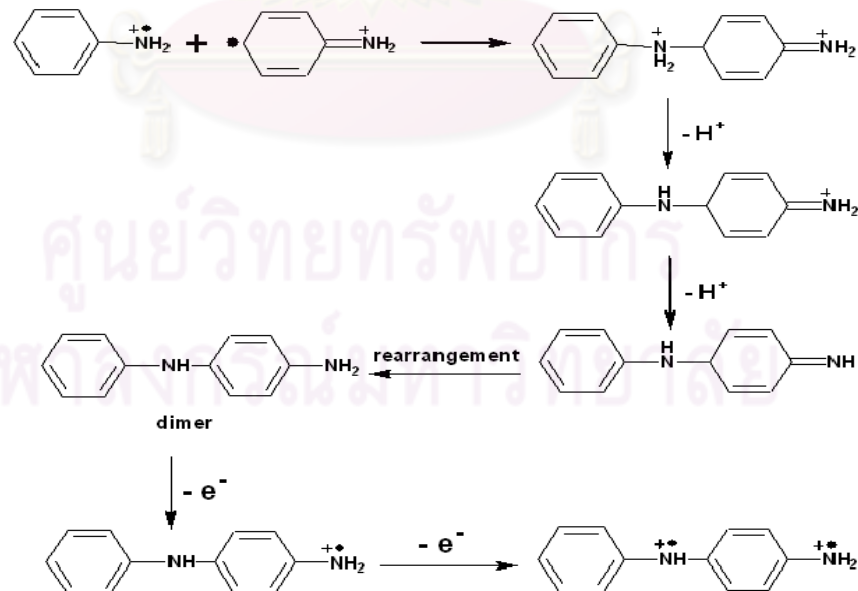
รูปที่ 2.4 กลไกกระบวนการโด๊ปของพอลิแอนิลีน [8]

2.4.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิแอนิลีน

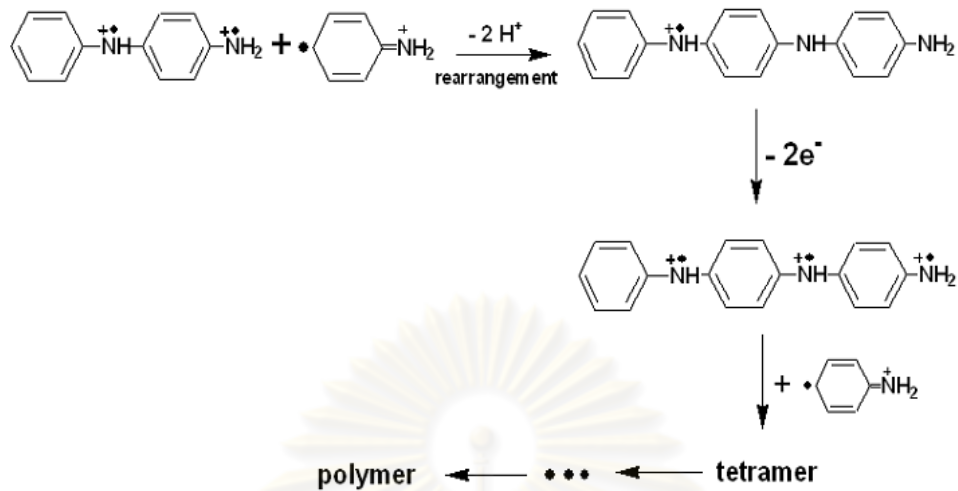
กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของการสังเคราะห์พอลิแอนิลีนทางเคมี และทางเคมีไฟฟ้า เกิดดังนี้ ขั้นที่ 1 เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอนิลีนมอนอเมอร์ได้เป็นแรดิคัลประจุบวกของมอนอเมอร์แอนิลีน และเกิดโครงสร้างเรโซแนนซ์หลายรูปแสดงดังรูปที่ 2.5 ขั้นที่ 2 แรดิคัลประจุบวกของมอนอเมอร์แอนิลีนเกิดการรวมตัวกัน (Coupling) ในตัวกลางภาวะกรด และมีการดึงโปรตอนออก (Deprotonation) ได้เป็นไดเมอร์ ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไดเมอร์ต่อไปแสดงดังรูปที่ 2.6 ขั้นสุดท้ายเป็นขั้นขยายสายโซ่โดยแรดิคัลประจุบวกของไดเมอร์จะรวมตัวกับแรดิคัลประจุบวกของแอนิลีนเกิดเป็นไตรเมอร์ เตตระเมอร์ และสายโซ่พอลิเมอร์ ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการเกิดแรดิคัลประจุบวกของแอนิลีน และโครงสร้างเรโซแนนซ์แบบต่างๆ [6]



รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการรวมตัว และการดึงโปรตอนเกิดเป็นไดเมอร์ และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไดเมอร์ [6]



รูปที่ 2.7 ชั้นขยายสายโซ่ได้เป็นพอลิเมอร์ [6]

2.5 ทฤษฎีพื้นฐานเกี่ยวกับเคมีไฟฟ้า (Electrochemistry) [9]

เคมีไฟฟ้า (Electrochemistry) เป็นศาสตร์แขนงหนึ่งของวิชาเคมี ซึ่งว่าด้วยความสัมพันธ์ระหว่างไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี หลักการของเคมีไฟฟ้าได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการศึกษาต่าง ๆ ทางเคมีมากมาย เช่น การศึกษากลไกและจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ เป็นต้น โดยกระบวนการเคมีไฟฟ้าส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่เรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ หรือปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชัน ซึ่งจะมีสารตัวหนึ่งทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน เรียกสารตัวนี้ว่า ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) และอีกสารหนึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน เรียกสารนี้ว่า ตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) หากแบ่งปฏิกิริยารีดอกซ์ออกเป็น 2 ส่วน จะได้ครึ่งปฏิกิริยา (Half reaction) สองปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยารีดักชัน (ปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน)

2.5.1 องค์ประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า

ประกอบด้วย 3 ส่วน ได้แก่

2.5.1.1 **ขั้วไฟฟ้า (Electrode)** เป็นส่วนประกอบของแต่ละครึ่งเซลล์ไฟฟ้า ทำหน้าที่เป็นตัวนำกระแสไฟฟ้าในระบบ โดยเชื่อมต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์และแหล่งกำเนิดไฟฟ้าภายนอก ถ้าแบ่งขั้วไฟฟ้าตามหน้าที่และการใช้งานสามารถแบ่งได้ 3 ประเภทใหญ่ ๆ ได้แก่

- ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) คือ ขั้วไฟฟ้าที่เราใช้เคลือบ โดยการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ในสารละลายอันเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง จะมีผลต่อค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้าชนิดนี้

- ขั้วไฟฟ้าวร่วม (Counter electrode) คือ ขั้วไฟฟ้าที่เป็นตัวช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอน หรือกระแสไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยไม่ต้องผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของวงจร

- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) คือ ขั้วไฟฟ้าที่มีลักษณะเฉพาะคือ ค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้ามีค่าเฉพาะที่ไม่แปรตามการไหลของกระแสในวงจร จัดเป็นขั้วไฟฟ้าแบบนอนโพลาร์ไรซีในอุดมคติ (Idea nonpolarization)

ในการใช้งานทั่วไป ระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีจะต้องประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าช่วยซึ่งในระบบเซลล์อิเล็กโทรไลซิส ขั้วไฟฟ้าใช้งานจะทำหน้าที่เป็นขั้วลบและขั้วไฟฟ้าช่วยจะทำหน้าที่เป็นขั้วบวก ซึ่งมักเรียกว่าขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ตามลำดับ

2.5.1.2 **สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)** ทำหน้าที่ส่งผ่านกระแสไฟฟ้า โดยผ่านทางไอออนต่าง ๆ ที่อยู่ในสารละลายหรือเรียกว่าตัวนำไฟฟ้าทางไอออน (Ionic conductor) ไอออนเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการส่งกระแสไฟฟ้าผ่านระหว่างขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วในกระบวนการเคมีไฟฟ้า โดยสมบัติของสารอิเล็กโทรไลต์ที่จะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาและกระบวนการ ได้แก่ ความเข้มข้น องค์ประกอบ ค่าความเป็นกรด-เบส และอุณหภูมิ

2.5.1.3 **เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง** ในระบบเซลล์กัลวานิกระบบสามารถเกิดปฏิกิริยาให้กระแสไฟฟ้าได้เอง ซึ่งแตกต่างจากระบบของอิเล็กโทรไลซิสเนื่องจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าไม่สามารถเกิดขึ้นได้เองจึงจำเป็นต้องมีแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอกเป็นตัวป้อนพลังงานไฟฟ้าให้แก่ระบบ โดยกระแสภายนอกจะทำให้เกิดสนามไฟฟ้าผลักดันให้อิเล็กตรอนในสายไฟเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทด ส่วนโมเลกุลหรือไอออนของตัวออกซิไดซ์ในสารละลายจะถ่ายโอนเข้าสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าแล้วเกิดปฏิกิริยารีดักชันแก่อิเล็กตรอน สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันโมเลกุลหรือไอออนของตัวรีดิวซ์ในสารละลายจะถูกออกซิไดซ์ซึ่งจะให้อิเล็กตรอนออกสู่ระบบ

2.5.2 ตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า

2.5.2.1 ตัวแปรทางไฟฟ้า (Electrical parameters) ได้แก่

1. ศักย์ไฟฟ้า (Potential, E) ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ามีผลต่อ ทิศทางการเกิดปฏิกิริยา โดยพิจารณาในรูปผลต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วกับค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ชนิดเดียวกัน โดยชนิดขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ใช้ส่วนมาก เช่น ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (Standard hydrogen electrode, SHE) ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล (Standard calomel electrode, SCE) มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.245 V/SHE ซึ่งเป็นขั้วอ้างอิงที่ใช้กันมากอีกขั้วหนึ่ง และขั้วไฟฟ้ามาตรฐานเงิน-เงินคลอไรด์ (Silver-silver chloride electrode) มีค่าศักย์ไฟฟ้าเป็น 0.222 V/SHE เป็นต้น

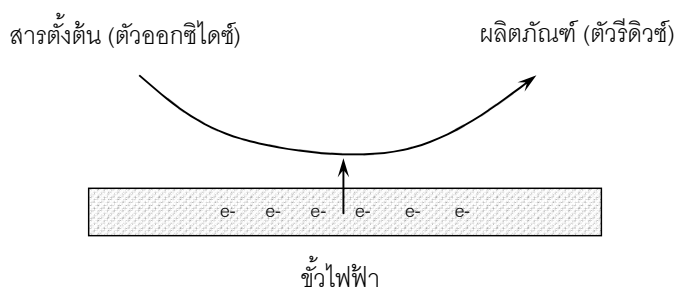
2. ความเข้มกระแสไฟฟ้า หรือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current, I หรือ current density, i) จะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าศักย์ไฟฟ้า หรือชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบ

3. ประจุ (Charge) หรือปริมาณไฟฟ้า (Quantity of electricity, Q) เป็นความสัมพันธ์ของค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาซึ่งแสดงถึงปริมาณของสารที่เกิดขึ้นโดยปริมาณของสารที่เกิดขึ้นแปรผันโดยตรงกับปริมาณของประจุตามกฎของฟาราเดย์

4. ตัวแปรสารละลาย (Solution variables) ได้แก่ สมบัติของสารละลายมีผลต่อปฏิกิริยาและการทำงานของระบบ เช่น ความเข้มข้นของสารละลาย ความเป็นกรด-เบส ค่าการนำไฟฟ้า ค่าความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) สารอื่น ๆ ที่ปนอยู่ในสารละลาย เช่น ตัวทำละลาย

2.5.2.2 ตัวแปรขั้วไฟฟ้า (Electrode parameter) ได้แก่

- ธรรมชาติของปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าเป็นปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เกิดขึ้นบริเวณระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลาย เนื่องจากการกระจายตัวของประจุที่บริเวณดังกล่าวจะแตกต่างจากบริเวณที่ห่างออกจากขั้วไฟฟ้า (Bulk solution) ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกันของขั้วไฟฟ้า โดยขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดมีความสามารถในการแบ่งแยกประจุทางไฟฟ้าขึ้นอยู่กับความจุไฟฟ้าและความยากง่ายของการถ่ายโอนประจุเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า โดยหลักการการทำงานของขั้วไฟฟ้าจะทำหน้าที่เป็นแหล่งจ่ายหรือรับอิเล็กตรอนของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารเคมีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.8



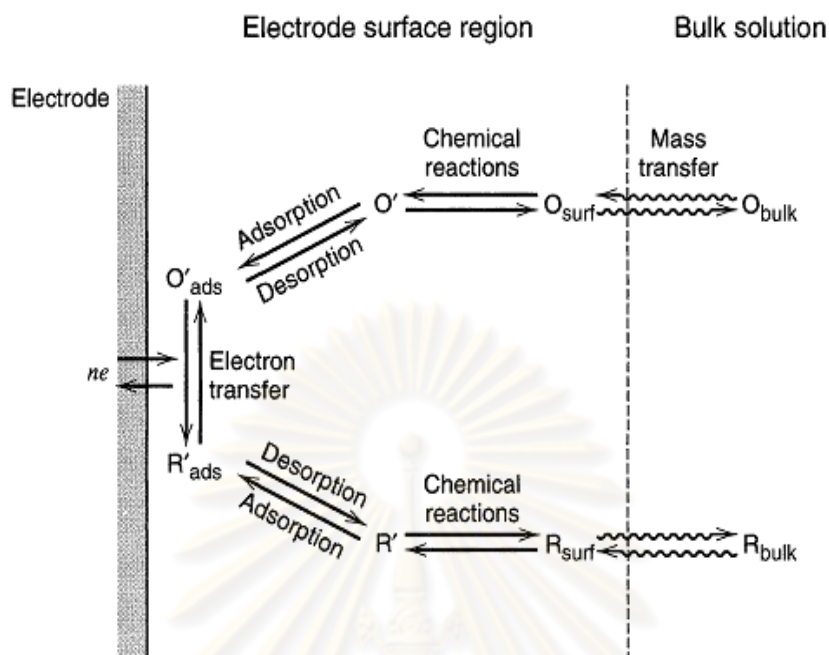
รูปที่ 2.8 ปฏิกริยาที่ขั้วไฟฟ้า [10]

- พื้นที่ผิว ลักษณะ รูปร่างและขนาดของขั้วไฟฟ้า หากขั้วไฟฟ้าที่ใช้มีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับสารละลายในเซลล์ และจะส่งผลทำให้สารละลายในเซลล์เกิดปฏิกิริยาได้น้อยลง และความเข้มข้นของสารในบริเวณที่ห่างออกจากขั้วเกือบจะไม่เปลี่ยนแปลง นอกจากนี้จะส่งผลทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่ช่วยปรับปริมาณประจุที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงศักย์ของขั้วไฟฟ้าต่ำลงอีกด้วย

2.5.2.3 ตัวแปรการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer parameter) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือสารต่างๆ ที่อยู่ในสารละลายในเซลล์เคมีไฟฟ้าไปที่ผิวของขั้วไฟฟ้าสามารถเกิดได้ 3 กลไก ดังนี้ การไมเกรชัน (Migration) การแพร่ (Diffusion) และการพา (Convection) โดยสารแต่ละตัวอาจเกิดการเคลื่อนที่โดยกระบวนการอันใดอันหนึ่งหรือเกิดหลายกระบวนการ การถ่ายโอนมวลในเซลล์เคมีไฟฟ้าต้องการการถ่ายโอนมวลสารอย่างต่อเนื่องซึ่งสามารถอธิบายแต่ละกระบวนการดังรูปที่ 2.9 ได้ดังนี้ การไมเกรชันเป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในสารละลาย โดยไอออนบวกจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแคโทด และไอออนลบจะเคลื่อนที่เข้าหาแอโนด ส่วนการแพร่เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลในสารละลายจากบริเวณที่ความเข้มข้นสูงกว่าไปยังบริเวณความเข้มข้นต่ำจนกว่าจะไม่เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นในสารละลาย โดยอัตราเร็วในการแพร่เป็นส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นโดยไอออนหรือ และการพาเป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลเข้าหาหรือออกจากขั้วไฟฟ้า ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างของอุณหภูมิหรือความหนาแน่นของสารละลาย

2.5.2.4 ตัวแปรภายนอก (External parameters) ได้แก่

- อุณหภูมิ มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
- ความดัน มีผลต่อระบบที่เป็นแก๊ส
- เวลา มีผลต่อปริมาณสารที่เกิดปฏิกิริยา



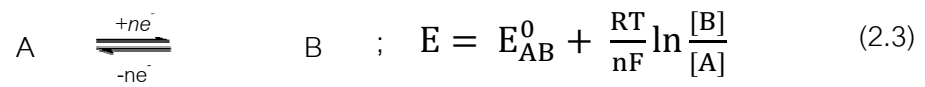
ภาพที่ 2.9 การถ่ายโอนมวลสารในสารละลาย [11]

2.6 การสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical synthesis) [12]

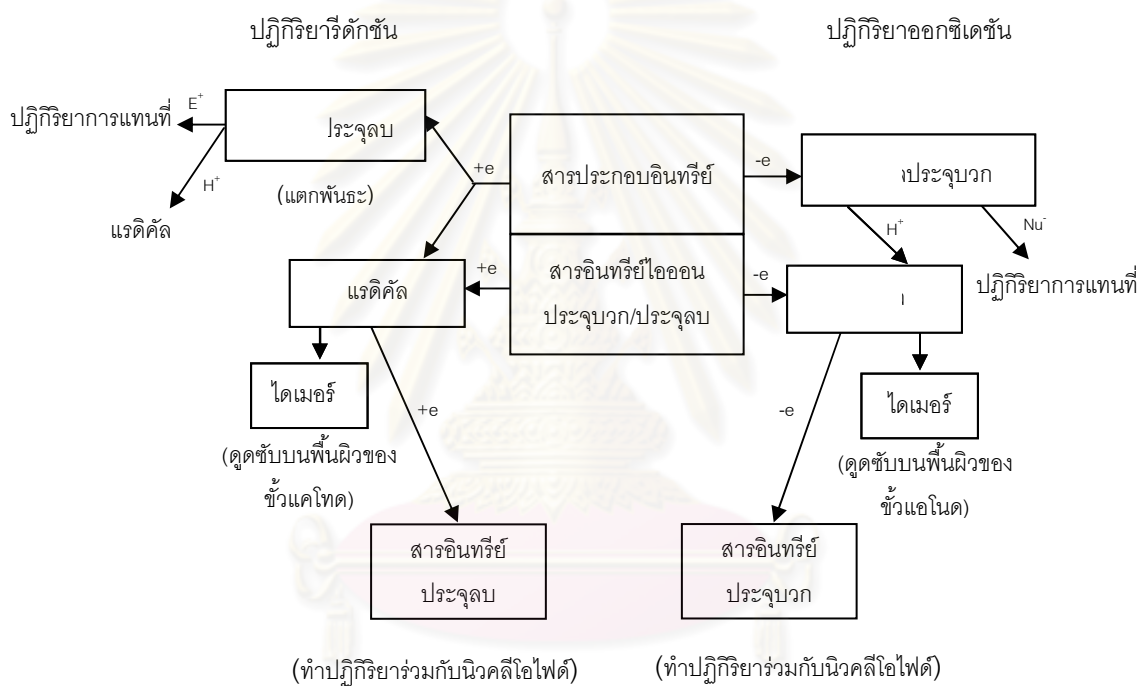
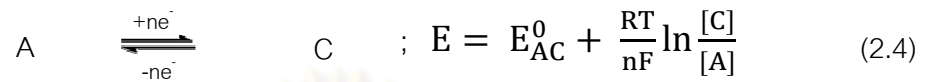
สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ หรือสารประกอบโลหะอินทรีย์ (Organometallic compound) สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า โดยการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความสามารถของโมเลกุล ไอออน หรือแรดิคัลที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า โดยปฏิกิริยาการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าจะเกี่ยวข้องกับการที่สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาร่วมกับอิเล็กตรอนซึ่งได้จากแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงภายนอก เมื่อสารดังกล่าวเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะทำให้ได้สารตัวกลาง (Intermediate) เช่น ไอออนประจุบวก ไอออนประจุลบ แรดิคัล และแรดิคัลที่มีประจุ ซึ่งจะสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นไปสารผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในภาพที่ 2.10 โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอาจเป็นการเติมอิเล็กตรอนให้แก่สารอิเล็กโทรฟิลิก (Electrophilic substance, E^+) ให้กลายเป็นสารนิวคลีโอฟิลิก (Nucleophilic substance, Nu^-) หรือในทางกลับกันเพื่อกำจัดอิเล็กตรอนออกจากสารนิวคลีโอฟิลิกให้กลายเป็นสารอิเล็กโทรฟิลิก

ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าสารตั้งต้น (A) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยการสูญเสียอิเล็กตรอนออกจากโมเลกุลที่ขั้วแอโนด ในขณะที่เดียวกันสารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยการรับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทด ดังแสดงในสมการ (2.3) - (2.4) [9]

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน :



ปฏิกิริยารีดักชัน :



รูปที่ 2.10 การถ่ายโอนอิเล็กตรอนในการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า [12]

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.7 อิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน (Electropolymerization)

ปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันเกิดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของมอนอเมอร์หรือโมเลกุลที่เป็นวง และมีสมบัติเป็นแอโรแมติก (Aromatic heterocyclic) และตัวทำละลายที่เหมาะสม โดยสารประกอบแอโรแมติกของมอนอเมอร์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ค่าศักย์ไฟฟ้าแอโนดิกเกิดเป็นฟิล์มของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าบนขั้วไฟฟ้า ข้อดีของวิธีอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันคือใช้มอนอเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำทำให้มีความสามารถในการละลายในตัวกลางได้ดีจากนั้นกระบวนการนี้ยังไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูง ไม่ต้องใช้ภาวะรุนแรงในการดำเนินการ โดยจะเกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ในเวลาเดียวกับการสร้างฟิล์มบนผิวของโลหะ และพอลิเมอร์จะถูกเจือสาร (Doped) อยู่ในรูปนำไฟฟ้าได้โดยตรง โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยสารที่ชอบอิเล็กตรอน (Electrophilic substitution reaction) หรือสารที่มีประจุบวก ชั้นแรกมอนอเมอร์จะถูกออกซิไดส์เปลี่ยนเป็นมอนอเมอร์เรดิคัลประจุบวกซึ่งจะถูกดูดซับไว้บนผิวขั้วไฟฟ้า หลังจากนั้นมอนอเมอร์เรดิคัลประจุบวกและมอนอเมอร์จะเกิดการรวมตัว (Coupling) และการดึงโปรตอน (Deprotonation) ได้เป็นไดเมอร์ ชั้นต่อมาไดเมอร์จะถูกออกซิไดส์และรวมตัวกับมอนอเมอร์เรดิคัลประจุบวกต่อไปเรื่อยๆ เป็น ไตรเมอร์ โอลิโกเมอร์ จนเกิดการเชื่อมต่อเป็นพอลิเมอร์ขึ้น [13] การเกิดฟิล์มพอลิเมอร์นี้ขึ้นอยู่กับลักษณะทางไฟฟ้าของพอลิเมอร์นั้น ถ้าพอลิเมอร์ที่ไม่นำไฟฟ้าการเคลือบจะเกิดได้เพียงเล็กน้อย ได้ฟิล์มที่มีความหนาประมาณ 10-100 นาโนเมตร แต่ในทางตรงกันข้ามฟิล์มที่เป็นตัวนำไฟฟ้าจะเกิดขึ้นได้ไม่จำกัด กระบวนการจะถูกควบคุมโดยศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งจะทำให้สามารถควบคุมความหนาของฟิล์มได้ ซึ่งมีวิธีการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันมีหลายวิธี เช่น ควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ (Potentiostatic) ควบคุมค่ากระแสไฟฟ้าคงที่ (Galvanostatic) และควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าสองค่าหรือไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry) โดยเปลี่ยนค่าศักย์ไฟฟ้าไปมาในช่วงที่ควบคุม

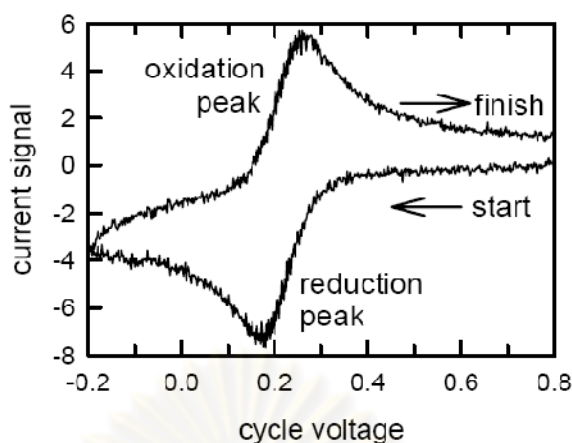
2.7.1 วิธีควบคุมการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน

2.7.1.1 ควบคุมกระแสไฟฟ้าคงที่ (Galvanostatic) ในระบบของการควบคุมกระแสไฟฟ้าคงที่ที่จะประกอบด้วย 2 ขั้วไฟฟ้า คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน และขั้วไฟฟ้าวร่วม โดยการส่งผ่านกระแสไฟฟ้าคงที่จากภายนอกเข้าไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์และค่าศักย์ไฟฟ้าในระบบจะเปลี่ยนแปลงตามเวลา ซึ่งความหนาของฟิล์มสามารถควบคุมได้จากเวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ข้อเสียของเทคนิคนี้ คือ มีความจำเพาะต่ำ โดยความต้านทานของฟิล์มที่เพิ่มขึ้น

จะนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงของค่าศักย์ไฟฟ้าซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction)

2.7.1.2 ควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ (Potentiostatic) ในระบบของการควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ประกอบด้วย 3 ขั้วไฟฟ้า คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าร่วม และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง หลักการของการทำงานเป็นการควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงให้คงที่โดยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat) ซึ่งค่ากระแสไฟฟ้าในระบบจะเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา โดยความต่างศักย์ (Voltage) ระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเรียกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization potential, E_{pol}) ข้อดีของการควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าให้คงที่ คือสามารถกำจัดไอออนที่ไม่ต้องการได้ โดยเทคนิคนี้การส่งผ่านค่าศักย์ไฟฟ้าในกระบวนอิเล็กโทรไลซิส ควรทำการหาช่วงของค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตริกก่อน

2.7.1.3 ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) หลักการของการทำไซคลิกโวลแทมเมตรี คือ ทำการตรวจวัดค่าความต่างศักย์ในช่วงที่ต้องการศึกษา จะแสดงผลเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับเวลา โดยเมื่อให้ความต่างศักย์จะเริ่มมีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุดเป็นกระแสไฟฟ้าเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งมีลักษณะเป็นพีก และเมื่อลดค่าศักย์ไฟฟ้าด้วยอัตราเร็วเท่าเดิมกระแสไฟฟ้าก็จะค่อย ๆ ลดลงจนถึงต่ำสุดเนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งมีลักษณะเป็นพีกเช่นกันแต่กลับทิศทางกับพีกแรก โดยลักษณะของไซคลิกโวลแทมเมแกรมที่ได้จะมีลักษณะที่สมมาตรกันดังแสดงในรูปที่ 2.11 แต่ถ้าปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้จะไม่เกิดพีก และถ้าปฏิกิริยาผันกลับได้ไม่สมบูรณ์ ลักษณะพีกที่เกิดขึ้นจะไม่สมมาตรกัน โดยข้อดีเทคนิคนี้สามารถบอกได้ถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยา บอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ อยู่ในรูปถูกออกซิไดส์ (Oxidized) หรือถูกรีดิวซ์ (Reduced) และบอกอัตราการเกิดปฏิกิริยาของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าโดยพิจารณาจากกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นตามจำนวนรอบที่เกิดปฏิกิริยา จะบอกถึงพื้นผิวของฟิล์มที่นำไฟฟ้า (Redox-active polymer) ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ปัจจัยที่มีผลต่อไซคลิกโวลแทมเมแกรมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่ ชนิดของสารที่เป็นองค์ประกอบ ความเข้มข้น และอุณหภูมิ เป็นต้น



รูปที่ 2.11 พีคของการออกซิเดชัน-รีดักชันของไซคลิกโวลแทมโมแกรม [14]

2.7.2 ตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชัน [15]

2.7.2.1 **ความเข้มข้นของมอนอเมอร์** เนื่องจากในการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชันมอนอเมอร์จะถูกออกซิไดส์อย่างต่อเนื่องระหว่างการเกิดพอลิเมอร์นำไฟฟ้าบนผิวขั้วไฟฟ้าทำให้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ลดลง และอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) รวมทั้งเกิดการเชื่อมโยง (Crosslinking) หรือการเกิด Overoxidation ของพอลิเมอร์แทน

2.7.2.2 **สารละลายอิเล็กโทรไลต์** เป็นตัวแปรที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพและโครงสร้างของพอลิเมอร์โดยขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตัวเติม รวมถึงสารประกอบอิเล็กโทรไลต์ (Supporting electrolyte) สารประกอบอิเล็กโทรไลต์นอกจากมีหน้าที่ช่วยให้เกิดการนำไฟฟ้าในสารละลายแล้ว ยังทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมของพอลิเมอร์โดยไอออนของสารประกอบอิเล็กโทรไลต์จะเข้าไปอยู่ร่วมกับโมเลกุลของมอนอเมอร์ [16] นอกจากนี้ยังสามารถละลายมอนอเมอร์ได้ดีและเป็นสาร nucleophilic (สารที่มีประจุลบ) สารตัวเติมแบ่งออกเป็นสารอินทรีย์ และอนินทรีย์ โดยจะมีขนาดของไอออนต่างกัน ซึ่งขนาดของไอออนจะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) และความเป็นรูพรุนของพอลิเมอร์และเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่เข้าไปในพอลิเมอร์ของสารตัวเติมระหว่างเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์

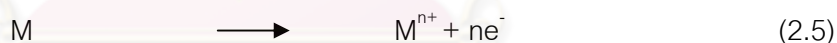
2.7.2.3 **เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า** เป็นตัวแปรที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้าง รูปร่าง และการยึดติดของพอลิเมอร์ โดยการให้กระแสและค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่จะทำให้เกิดโครงสร้างโมเลกุลที่ซับซ้อน ฟิล์มมีความเป็นเนื้อเดียวกันต่ำเนื่องจากเกิดการปนเปื้อนของสารละลาย

ระหว่างขั้วไฟฟ้าและฟิล์มพอลิเมอร์ นอกจากนี้ฟิล์มที่เตรียมได้จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี จะมีลักษณะเรียบเป็นเนื้อเดียวกัน และเกาะติดดี

2.7.24 อุณหภูมิ เป็นตัวแปรที่ส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไอโซชัน ตลอดจนสมบัติเชิงกล สมบัติการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์และการนำไฟฟ้าของฟิล์มโดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นคุณสมบัติการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จะลดลง ที่อุณหภูมิสูงจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ตัวทำละลายและสาร Nucleophilic จะเป็นสารปนเปื้อนอยู่บนโมเลกุลพอลิเมอร์เรดิคัลส่งผลให้การนำไฟฟ้าของฟิล์มพอลิเมอร์ต่ำ อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำทำให้ผิวของฟิล์มมีความขรุขระและการยึดเกาะไม่ดีมากกว่าที่อุณหภูมิสูง

2.8 การหาค่าการกัดกร่อน

โลหะโดยส่วนใหญ่เกิดการกัดกร่อนผ่านทางปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าระหว่างผิวหน้าของโลหะกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอัตราการกัดกร่อนจะถูกกำหนดโดยสมดุลระหว่างปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ตรงข้ามกัน อัตราการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันจะเท่ากัน และจะไม่มี การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนสุทธิเกิดขึ้น โดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งโลหะ (M) จะถูกออกซิไดซ์และปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมาและโลหะจะอยู่ในรูปไอออนในสารละลาย (M^{n+}) หรืออยู่ในรูปที่ไม่ละลาย (M_2O_3) ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ (2.5) – (2.6)

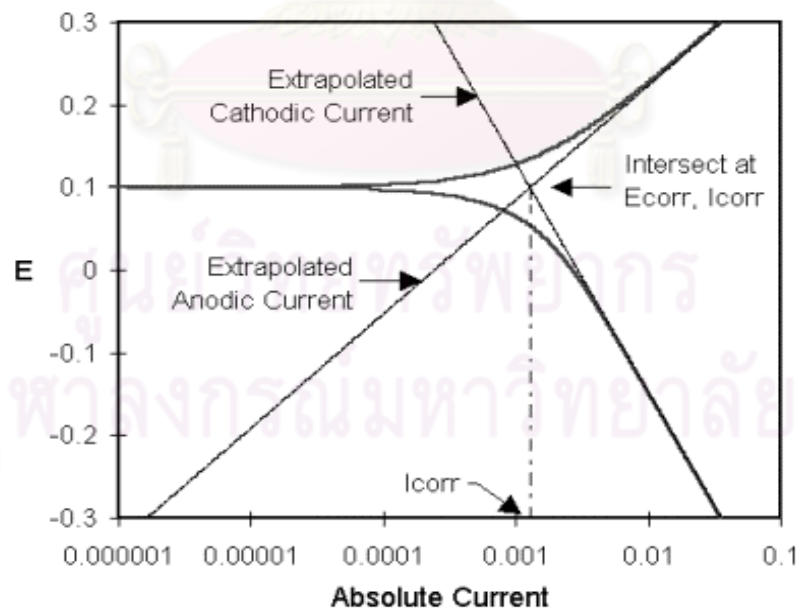


ด้านที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเรียกว่าแอโนด โดยสารที่ได้จากการปฏิกิริยาออกซิเดชันจะขึ้นอยู่กับค่าความเป็นกรดเบส และองค์ประกอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ส่วนปฏิกิริยารีดักชันจะขึ้นอยู่กับสิ่งแวดล้อม ซึ่งไอออนในสารละลาย (มักจะเป็น OH^- หรือ H^+) จะถูกรีดิวซ์และได้รับอิเล็กตรอนจากโลหะ ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ (2.7) - (2.8) ด้านที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันเรียกว่าแคโทด ทั้งสองปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นในโลหะเดียวกันหรือเกิดขึ้นในโลหะสองชนิดที่แตกต่างกันซึ่งเชื่อมกันด้วยอิเล็กโทรไลต์



แรงขับเคลื่อนสำหรับทำให้เกิดการกัดกร่อนคือความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นโดยเซลล์การกัดกร่อน ($E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$) ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไม่ได้เป็นตัวบอกอัตราการกัดกร่อน แต่เป็นตัวบอกถึงความเหมาะสมของโลหะในสิ่งแวดล้อมซึ่งมีฤทธิ์กัดกร่อน เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์น้อยอัตราการกัดกร่อนก็จะมีค่าต่ำ แต่ในทางตรงกันข้ามศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่มีค่ามากก็ไม่จำเป็นที่โลหะต้องมีอัตราการกัดกร่อนที่สูงเนื่องจากอาจเกิดฟิล์มพาสซีเวชัน (Passivation) ทำให้การกัดกร่อนมีอัตราที่ต่ำได้ จลนพลศาสตร์ของการกัดกร่อนหรืออัตราเร็วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดสัมพันธ์กับแรงขับเคลื่อนทางเทอร์โมไดนามิกส์ซึ่งวัดได้ในรูปศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ความสัมพันธ์นี้ขึ้นกับปัจจัยหลายอย่างซึ่งเชื่อมโยงกับ “โพลาริเซชัน (Polarization)” ของอิเล็กโทรดภายในเซลล์

คำว่า “โพลาริเซชัน” หมายถึงการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าอันเนื่องมาจากการไหลของกระแส บริเวณที่เป็นแอโนดจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านบริเวณแอโนดสู่อิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น ในขณะที่ศักย์ไฟฟ้าของบริเวณแคโทดจะลดลงเมื่อมีกระแสไหลผ่านแสดงดังภาพที่ 2.12 โพลาริเซชันของทั้งแอโนดและแคโทดจะดำเนินไปจนกระทั่งชั่วทั้งสองมีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากันคือเท่ากับศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (Corrosion potential) ที่ศักย์ไฟฟ้าของการกัดกร่อนปริมาณกระแสไฟฟ้าที่มาจากแอโนดเรียกว่ากระแสไฟฟ้ากัดกร่อน (Corrosion current density)



ภาพที่ 2.12 ไดอะแกรมโพลาริเซชันที่ใช้เทคนิคทาเฟล [17]

2.9 การทดสอบการกัดกร่อนกับวิธีเคมีไฟฟ้า [18]

ปฏิกิริยาการกัดกร่อนเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นช้า อาจเป็นเดือน ปี หรือหลายปี ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและสิ่งแวดล้อม แต่การทดสอบความทนต่อการกัดกร่อนต้องการผลภายในเวลาอันสั้นขึ้นอยู่กัชนิดของการทดสอบ ที่สำคัญคือกลไกของการเกิดการกัดกร่อนต้องเหมือนกับงานที่ต้องการใช้ ดังนั้นหลักการทดสอบจึงต้องร่นระยะเวลาการเกิดการกัดกร่อนโดยตัดช่วงเวลาที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออก หรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลเร็วขึ้น แต่ทั้งนี้ต้องไม่เปลี่ยนกลไกของปฏิกิริยา โดยภาวะของการทดสอบจะแตกต่างกันตามชนิดของโลหะและโลหะผสม เนื่องจากลักษณะการใช้งานและความสามารถในการทนต่อการกัดกร่อน ดังนั้นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าจึงเข้ามามีบทบาทสำคัญในการศึกษาการกัดกร่อนเนื่องจากเป็นเทคนิคที่เร่งปฏิกิริยาการกัดกร่อนเพื่อลดระยะเวลาในการศึกษาจึงเป็นวิธีที่สะดวก รวดเร็วและเชื่อถือได้ โดยหลักการแล้ววิธีการทางเคมีไฟฟ้าจะเกี่ยวข้องกับศักย์ไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าและเวลาโดยแสดงผลในรูปของเส้นโค้งโพลาริเซชัน จากนั้นจึงทำการตีความเส้นโค้งโพลาริเซชันที่ได้ร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของระบบนั้นๆ เซลล์ที่ใช้ในการศึกษาด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าสามารถแบ่งประเภทของเซลล์ได้สองลักษณะได้แก่ เซลล์ประเภทสองขั้วและเซลล์ประเภทสามขั้ว

เซลล์ประเภทสองขั้ว ประกอบด้วย ขั้วทำงาน (Working electrode) ได้แก่ ชิ้นงานตัวอย่าง และขั้วอ้างอิง (Reference electrode) ได้แก่ ขั้วที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่ใช้เปรียบเทียบและวัดศักย์ไฟฟ้าของชิ้นงานตัวอย่าง เซลล์ประเภทนี้จะไม่มีการป้อนพลังงานให้แก่ระบบแต่ศักย์ไฟฟ้าของชิ้นงานสามารถวัดได้เมื่อเวลาผ่านไป ส่วนเซลล์ประเภทสามขั้วจะเพิ่มขั้วไฟฟ้าวร่วม (Auxiliary electrode) ซึ่งทำหน้าที่ป้อนพลังงานให้แก่ชิ้นงานตัวอย่างเพื่อเร่งให้เกิดการกัดกร่อน ขั้วช่วยอาจทำมาจากแกรไฟต์ แพลทินัมหรือเหล็กกล้าไร้สนิม โดยการทำงานของเซลล์ประเภทสามขั้วต้องใช้เครื่องมือควบคุมที่เรียกว่าโพเทนชิโอสแตท หรือกัลวานอสแตท (Galvanostat) เพื่อควบคุมการป้อนพลังงานดังกล่าว

งานวิจัยนี้ทำการหาค่าการกัดกร่อนโดยเป็นการทดสอบแบบเร่ง (Accelerated tested) ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอดนามิก (Potentiodynamic technique) ใช้เซลล์ประเภทสามขั้วในการทดสอบ โดยการป้อนศักย์ไฟฟ้าให้แก่ชิ้นงานตัวอย่างแล้วติดตามค่ากระแสที่เกิดขึ้น การป้อนค่าศักย์ไฟฟ้าจะเริ่มต้นจากศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ (ติดลบ) ไปหาศักย์ไฟฟ้าสูงๆ (บวก) ซึ่งโลหะจะกลายสภาพจากที่ยังไม่เกิดการกัดกร่อน (Cathodic polarization region) จนกระทั่งถึงศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนโลหะจึงเกิดการกัดกร่อน (Anodic polarization region) และสามารถหาค่ากระแสไฟฟ้าของการกัดกร่อน (i_{corr}) โดยการใช้เทคนิคทาเฟล (Tafel extrapolation) หลักการของเทคนิคนี้คือการ

ป้อนศักย์ไฟฟ้าเพื่อเร่งการกัดกร่อนของวัสดุในช่วงบวกลบรอบๆ ศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนจากเส้นโพลาร์ไรเซชันที่ได้สามารถหาค่ากระแสกัดกร่อนได้จากการลากเส้นตรงสัมผัสส่วนโค้งบริเวณที่เรียกว่าบริเวณทาเฟล (Tafel region) แสดงดังภาพที่ 2.15 ประโยชน์ที่ได้รับจากเทคนิคนี้คือข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ได้แก่ อัตราการกัดกร่อนของวัสดุโดยการหากระแสไฟฟ้าของการกัดกร่อน (I_{corr}) จากเทคนิคทาเฟลแล้วคำนวณหาอัตราการกัดกร่อนโดยใช้กฎของฟาราเดย์

- การคำนวณค่ากระแสไฟฟ้าของการกัดกร่อน

โดยสมมติว่าอัตราการของกระบวนการแอนอดิก และแคโทดิกจะถูกควบคุมด้วยจลนพลศาสตร์ที่เป็นของปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่พื้นผิวของโลหะ โดยปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าภายใต้การควบคุมทางจลนพลศาสตร์จะเป็นไปตามสมการ Tafel Equation

$$I = I_0 \exp[2.303(E - E^0)] / B \quad (2.9)$$

โดยที่	I	=	ค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากปฏิกิริยา (A)
	I_0	=	ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยา เรียกว่า Exchange Current (A)
	E	=	ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า (V)
	E^0	=	ค่าศักย์ไฟฟ้าที่สมดุล (เป็นค่าคงที่ของแต่ละปฏิกิริยา) (V)
	B	=	ค่าคงที่ Tafel ของปฏิกิริยา (เป็นค่าคงที่ของแต่ละปฏิกิริยา) (V/dec)

สมการทาเฟลของทั้งปฏิกิริยาแอนอดิก และแคโทดิกในระบบการกัดกร่อนสามารถรวมกันเกิดเป็นสมการ Butler – Volmer

$$I = I_{corr} [\exp(2.303(E - E_{corr}) / \beta_a) - \exp(-2.303(E - E_{corr}) / \beta_c)] \quad (2.10)$$

โดยที่	I_{corr}	=	ค่ากระแสไฟฟ้ากัดกร่อน (A)
	E_{corr}	=	ค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (V)
	β_a	=	ค่าคงที่ Anodic beta Tafel (V/dec)
	β_c	=	ค่าคงที่ Cathodic beta Tafel (V/dec)

กราฟของค่าลอการิทึมกับค่าความต่างศักย์เรียกว่ากราฟทาเฟล (Tafel plot) กราฟทาเฟล ในภาพที่ 2.12 จะได้จากสมการ Butler – Volmer โดยตรง การวิเคราะห์กราฟทาเฟลจะทำได้โดยการคาดการณ (Extrapolate) ได้เป็นเส้นตรงในส่วนของแคโทดิกและแอนอดิก โดยจุดตัดของเส้นตรงของกราฟของค่าลอการิทึมกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์จะได้ค่ากระแสกัดกร่อน

- การคำนวณอัตราการกัดกร่อนจากค่ากระแสกัดกร่อน

สมมติว่าเกิดปฏิกิริยา electrolytic dissolution ของโลหะ M แสดงดังปฏิกิริยาที่ 2.6 เราสามารถสร้างความสัมพันธ์ระหว่างการไหลของกระแสกับมวลจากกฎของฟาราเดย์ดังสมการที่ 2.11

$$Q = nFM \quad (2.11)$$

โดย Q = ประจุที่ได้จากปฏิกิริยาของโลหะ M (คูลอมบ์)
 n = จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายโอนต่อโมเลกุลหรืออะตอมของโลหะ M (อิเล็กตรอนต่อโมล)
 F = ค่าคงที่ฟาราเดย์ เท่ากับ 96485 (คูลอมบ์ต่ออิเล็กตรอน)
 M = จำนวนโมลของโลหะ M ที่เข้าทำปฏิกิริยา (โมล)

น้ำหนักสมมูลของชิ้นงาน (Equivalent weight, EW) คือ มวลของโลหะ M ซึ่งเข้าทำปฏิกิริยากับ 1 ประจุของฟาราเดย์ สำหรับชิ้นงานที่เป็นอะตอม $EW = AW/n$ (โดยที่ AW = น้ำหนักอะตอมของสารนั้น) จาก $M = W/AW$ โดยที่ W = มวลของสารโลหะ M ที่เข้าทำปฏิกิริยา แทนค่าลงในสมการ 2.12 จะได้

$$W = (EW \times Q) / F \quad (2.12)$$

การคำนวณจากน้ำหนักที่หายไปให้เป็นอัตราการกัดกร่อน (Corrosion rate, CR) สามารถคำนวณได้โดยตรง แต่ต้องทราบความหนาแน่น (d) และพื้นที่ของชิ้นงานตัวอย่าง (A) ประจุซึ่งคำนวณได้จาก $Q = It$ โดย t คือเวลาในหน่วยวินาที และ I คือกระแส โดยที่แทนค่าเหล่านี้ในรูปของค่าคงที่ฟาราเดย์โดยการปรับปรุงสมการที่ 2.13 จะได้

$$CR = (I_{\text{corr}} \times K \times EW) / (d \times A) \quad (2.13)$$

โดยที่ CR = อัตราการกัดกร่อน ซึ่งหน่วยของค่าการกัดกร่อนขึ้นอยู่กับการใช้ค่าคงที่ K แสดงค่าในตารางที่ 2.3

I_{corr} = ค่ากระแสกัดกร่อน (แอมแปร์, A)
 K = ค่าคงที่ที่เป็นตัวกำหนดหน่วยของอัตราการกัดกร่อน (ตารางที่ 2.3)
 EW = น้ำหนักสมมูล (กรัมต่ออิเล็กตรอน, g/equivalent)
 d = ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, g/cm^3)
 A = พื้นที่ของชิ้นงานตัวอย่างในหน่วย (ตารางเซนติเมตร, cm^2)

$$A = \text{พื้นที่ของชิ้นงานตัวอย่างในหน่วย (ตารางเซนติเมตร, cm}^2\text{)}$$

ตารางที่ 2.3 ค่าคงที่ที่กำหนดหน่วยอัตราการกัดกร่อน, K [19]

Corrosion rate units desired	Constant (K) in corrosion rate equation
Mils per year (mpy)	$3.27 \cdot 10^3$
Inches per month (ipm)	$3.45 \cdot 10^6$
Inches per year (ipy)	$2.87 \cdot 10^2$
Millimeters per year (mm/y)	$8.76 \cdot 10^4$
Micrometers per year ($\mu\text{m/y}$)	$8.76 \cdot 10^7$
Picometers per second (pm/s)	$2.78 \cdot 10^6$

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Sathiyarayanan และคณะ [20] ศึกษาการเคลือบฟิล์มพอลิเอนิลีนบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมจากสารละลายกรดซัลฟิวริก โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี กัลวานอสแตติก และโพเทนชิโอสแตติก และทดสอบการป้องกันการกัดกร่อนในสารละลายกรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก และโซเดียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) และเทคนิคโพลาไรเซชัน พบว่า เหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิเอนิลีนมีประสิทธิภาพในการป้องกันการกัดกร่อนมากกว่าร้อยละ 90 แต่ไม่สามารถป้องกันได้ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ เมื่อทำการทดสอบที่ระยะเวลาต่าง ๆ พบว่าสามารถป้องกันการกัดกร่อนในสารละลายกรดซัลฟิวริกได้นานกว่าในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

Ozyilmaz และคณะ [21] ทำการเคลือบฟิล์มพอลิเอนิลีนบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมในกรดออกซาลิก โดยใช้เทคนิค Cyclic Voltammetry แล้วนำมาทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ และกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) และ Anodic Polarization Curve พบว่า เหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิเอนิลีนจะสามารถป้องกันการกัดกร่อนในสารละลายกรดซัลฟิวริกได้ดีกว่าในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

Huh และคณะ [22] การเตรียมฟอสเฟตโคบอลต์บนฟิล์มพอลิเอนิลีนเคลือบผิวเหล็กกล้าไร้สนิม โดยศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์ ในสารละลายกรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ 1.2 โวลต์ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าแอนิไลน์มอนอเมอร์

ที่ความเข้มข้น 0.1 และ 0.2 โมลาร์เป็นภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของฟิล์มพอลิแอนิไลน์-ฟอสเฟตพบว่า เกิดการเกาะติดกับผิวของ เหล็กกล้าไร้สนิมได้เป็นอย่างดี เมื่อนำมาทดสอบการกัดกร่อนด้วยเทคนิคโพลาไรเซชัน และ เทคนิค Open-Circuit Potential ในสารละลายของโซเดียมคลอไรด์ และสารละลายกรดซัลฟิวริก พบว่าค่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมจะมีค่าลดลงมากเมื่อผ่านการเคลือบ จากผลที่ได้แสดงว่า ฟิล์มพอลิแอนิไลน์-ฟอสเฟตสามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ในสารละลายกรด และ ภาวะที่มีคลอไรด์ไอออน

Sazou และคณะ [23] ศึกษาการเคลือบฟิล์มพอลิแอนิไลน์บนผิวเหล็กกล้าไร้สนิม 304 จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมระหว่างแอนิไลน์มอนอเมอร์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี และโพเทนชิโอสแตติก แล้วศึกษาตัวแปรค่าศักย์ไฟฟ้า และอัตราการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้า แล้วนำมาวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของฟิล์มพอลิแอนิไลน์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ และสารละลายผลสมกรดซัลฟิวริก และโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ที่เวลาต่าง ๆ โดยค่าประสิทธิภาพการป้องกันการกัดกร่อนจะมีความสัมพันธ์กับค่าศักย์ไฟฟ้า และอัตราการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าระหว่างการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน

Shabani-Nooshabadi และคณะ [24] ได้ทำการเคลือบฟิล์มพอลิแอนิไลน์บนผิวอะลูมิเนียม (Al, alloy 3004) จากสารละลายผสมของแอนิไลน์มอนอเมอร์ และกรดออกซาลิก โดยใช้เทคนิคกัลวานอสแตติก พบว่า เมื่อให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงขึ้นในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ฟิล์มพอลิแอนิไลน์จะเกิดการเกาะติดและการอัดแน่นกับผิวของอะลูมิเนียมมากขึ้น หลังจากนั้นนำมาทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ร้อยละ 3.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้เทคนิค Potentiodynamic Polarization และ Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) พบว่าอะลูมิเนียมที่ผ่านการเคลือบจะมีค่ากระแสไฟฟ้ากัดกร่อนลดลง และอัตราการกัดกร่อนลดลง แต่ค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับอะลูมิเนียม จากผลการทดสอบแสดงว่าฟิล์มของพอลิแอนิไลน์สามารถป้องกันการกัดกร่อนของผิวอะลูมิเนียมได้

Rahman และ Ba-Shammakh [25] ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในกระบวนการอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันของพอลิไพโรลบนเหล็กอ่อนในสารละลายกรดออกซาลิกที่อุณหภูมิ 25-65 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.5-0.6 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 2-8.5 โดยควบคุมให้ความเข้มข้นของไพโรลมอนอเมอร์ และกรด

ออกซาลิกคองที่ที่ 0.1 โมลาร์ จากการศึกษาพบว่าที่ช่วงอุณหภูมิต่ำจะเกิดฟิล์มพอลิไพร์โรลบนผิวเหล็กอ่อนได้ดีในสารละลายที่เป็นกรด แต่ที่ช่วงอุณหภูมิสูงและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำจะเกิดฟิล์มได้ดีในสารละลายที่เป็นเบส

Hasanov และ Bilgic [26] ศึกษาการเคลือบผิวเหล็กกล้าแบบชั้นเดียว และ 2 ชั้น ของพอลิไพร์โรลและพอลิแอนิซีนจากสารละลายกรดออกซาลิกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี แล้วนำมาทดสอบการป้องกันการกัดกร่อนในสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ด้วยเทคนิค Potentiodynamic Polarization เพื่อเปรียบเทียบความต่างศักย์กัดกร่อน และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อนระหว่างเหล็กกล้าที่ผ่านการเคลือบแบบชั้นเดียว และ 2 ชั้น พบว่าการเคลือบแบบ 2 ชั้น สามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ดีกว่าแบบชั้นเดียว การเคลือบของพอลิไพร์โรล/พอลิแอนิซีนสามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ดีกว่าการเคลือบของพอลิแอนิซีน/พอลิไพร์โรล

Fenelon และ Breslin [27] ศึกษาการเสื่อมสภาพของฟิล์มพอลิแอนิซีนที่เคลือบบนผิวเหล็กจากสารละลายกรดออกซาลิก โดยเปรียบเทียบกับฟิล์มพอลิแอนิซีนที่เคลือบบนผิวแพลทินัมจากสารละลายกรดซัลฟิวริก พบว่าการสังเคราะห์พอลิแอนิซีนจากสารละลายกรดออกซาลิกจะเกิดการเสื่อมสภาพของฟิล์มได้ช้ากว่า เนื่องจากการป้องกันของแอนไอออนออกซาลेट ซึ่งจะพบโครงสร้างของเบนโซควิโนโนน และ ไฮโดรควิโนโนนของพอลิแอนิซีนบนแพลทินัม แต่ไม่พบระหว่างการเกิดพอลิแอนิซีนบนผิวเหล็ก

Fenelon และ Breslin [28] ทำการสังเคราะห์พอลิแอนิซีนบนเหล็กจากสารละลายกรดออกซาลิกโดยวิธีเคมีไฟฟ้า เพื่อศึกษาการป้องกันการกัดกร่อนในสารละลายที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่าง ๆ หลังจากทดสอบเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเหล็กที่ผ่านการเคลือบจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าของการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting potentials) มากกว่าเหล็กที่ไม่ผ่านการเคลือบ โดยแอนไอออนที่มีขนาดเล็ก เช่น อะซิเตรท ไนเตรท และ บอเรต สามารถซึมผ่านเข้าถึงผิวเหล็กได้รวดเร็วแต่มีฟิล์มของพอลิแอนิซีนป้องกันไว้ ส่วนไอออนขนาดใหญ่ของเอทิลีนไดอะมีนเตตระอะซีเตต (EDTA) ต้องระงับเกิดเป็นสารประกอบของเหล็กโดย EDTA

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. ขั้วไฟฟ้า ได้แก่ ลวดเหล็กกล้าไร้สนิม เกรด 304 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.17 มิลลิเมตร
2. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ได้แก่ Saturated Calomel Electrode (SCE)
3. ขั้วไฟฟ้าวร่วม (Counter electrode) ได้แก่ ตะแกรงแพลทินัม
4. เครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น Auto Lab, model PG stato 30
5. กระดาษทรายน้ำเบอร์ 400 600 800 1000 1200
6. เครื่องกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) ยี่ห้อ IKA รุ่น C-MAG HS 7
7. แท่งกวนสาร (Magnetic bar)
8. เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง บริษัท Sartorius
9. เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส รุ่น Sension 378, model HACH
10. เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า รุ่น Sension 378, model HACH
11. เครื่องวัดความหนา (Thickness guage) รุ่น 547-401 Mitutoyo
12. ไมโครปิเปต รุ่น BP5000 ยี่ห้อ Labnet ขนาด 1000-5000 ไมโครลิตร
13. มัลติมิเตอร์ (Multi-meter) Model RM-15 Sangchai meter
14. แหล่งจ่ายไฟฟ้า (Power supply) รุ่น HY 3002 ยี่ห้อ COMMUE
15. อุปกรณ์วัดค่าความต้านทานเชิงสัมผัส
16. เครื่อง UV-VIS spectrophotometer Jasco รุ่น V-530
17. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum One
18. เครื่อง Scanning Electron Microscopy ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6400
19. ชุดทดสอบการยึดเกาะของฟิล์ม
20. เครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการ

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

1. แอนิไลน์มอนอเมอร์	บริษัท Panreac
2. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (98 % w/v)	บริษัท Fisher
3. กรดไนตริกเข้มข้น (65% w/v)	บริษัท Merck
4. กรดออกซาลิก	บริษัท Carlo Erba
5. โซเดียมโคโคซิลซัลเฟต	บริษัท Ajak Finechem
6. อะซิโตน	บริษัท Sigma-Aldrich
7. นอร์มัลเมทิลไพร์โรลดีโนน	บริษัท Sigma-Aldrich
8. อีพ็อกซีเรซิน	ยี่ห้อ sparko
9. สารช่วยให้แข็งตัว	ยี่ห้อ sparko
10. น้ำปราศจากไอออน	

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน

3.3.1 การกลั่นมอนอเมอร์

กลั่นมอนอเมอร์แอนิไลน์ เพื่อแยกตัวยับยั้ง (Inhibitor) ที่มีอยู่ประมาณร้อยละ 2 เปอร์เซ็นต์ โดยนำหน้าออกเพื่อความปลอดภัย โดยตัวยับยั้งทำหน้าที่ช่วยยับยั้งไม่ให้มอนอเมอร์ทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างการขนส่ง

1. ประกอบและติดตั้งเครื่องมือที่ใช้ในการกลั่น แสดงดังรูปที่
2. เติมนอนอเมอร์แอนิไลน์ลงในขวดสามคอที่ใช้ในการกลั่นตามปริมาณที่จะนำไปใช้งาน จากนั้นปิดให้สนิท
3. เปิดเครื่องให้ความร้อนแก่มอนอเมอร์ และเริ่มทำการกลั่นโดยรักษาอุณหภูมิในการกลั่นไว้ที่ประมาณ 150 องศาเซลเซียส
4. ทำการกลั่นจนสังเกตเห็นมอนอเมอร์ในขวดใกล้หมดจากนั้นทำการปิดเครื่องให้ความร้อน เมื่อกลั่นมอนอเมอร์เสร็จแล้วมอนอเมอร์แอนิไลน์ที่กลั่นได้จะถูกแยกในขวดก้นกลม
5. นำมอนอเมอร์ในขวดก้นกลมที่กลั่นได้นำกลับไปกลั่นอีกจนกว่ามอนอเมอร์ที่ได้เป็นสารละลายใส
6. หลังจากนั้นรีบนำมอนอเมอร์แอนิไลน์ที่กลั่นเสร็จแล้วใส่ในขวดที่ห่อกระดาษฟอยด์ไว้ แล้วนำไปแช่ตู้เย็นที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.1 การติดตั้งอุปกรณ์การกลั่นมอโนเมอร์

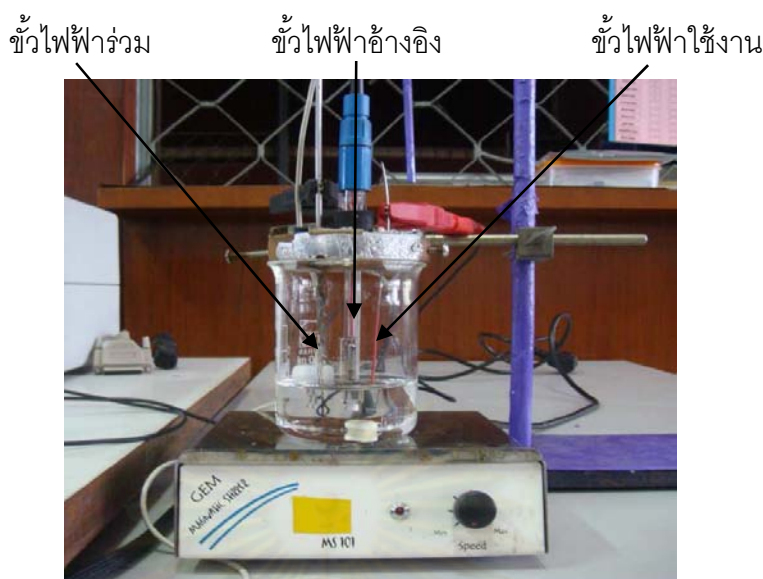
3.3.2 การเตรียมชิ้นงานที่ใช้ในการเคลือบ

1. ตัดลวดเหล็กกล้าไร้สนิมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.17 มิลลิเมตร เป็นแท่งยาวประมาณ 10 เซนติเมตร
2. ตัดท่อหดเพื่อหุ้มชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมให้เหลือยาว 1 เซนติเมตร (พื้นที่ 0.336 ตารางเซนติเมตร) ในการเคลือบ
3. ขัดชิ้นงานด้วยกระดาษทรายน้ำเบอร์ 400, 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ ล้างด้วยน้ำกลั่น นำชิ้นงานที่ขัดแล้วจุ่มลงในสารละลายกรดไนตริกเป็นเวลา 30 วินาที เพื่อเป็นการไล่ออกไซด์ของโลหะออก แล้วจุ่มชิ้นงานในแอซิโตนเป็นเวลา 60 วินาที
4. วัดความหนาของชิ้นงานก่อนทำการเคลือบ

3.3.3 การเตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrochemical cell)

ในงานวิจัยนี้ใช้เซลล์เคมีไฟฟ้าชนิด 3 ขั้ว ในการเคลือบพอลิเมอร์บนโลหะด้วยวิธีอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันแบบระบบเปิด (ความดันบรรยากาศ) ประกอบด้วย

1. ใช้เหล็กกล้าไร้สนิมที่เตรียมได้จากตอนที่ 3.3.1 ต่อเข้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งาน
2. ใช้ตะแกรงแพลทินัมขนาด 1×4 ตารางเซนติเมตร เป็นขั้วไฟฟ้าร่วมโดยก่อนการใช้งานให้ทำความสะอาดขั้วด้วยการจุ่มลงในกรดไนตริกแล้วนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น
3. ขั้วอ้างอิงเป็น Saturated Calomel Electrode (SCE) ทำความสะอาดขั้วด้วยน้ำกลั่นก่อนและหลังการใช้งาน โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองจะเทียบกับ SCE ทั้งหมด
4. ต่อดวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้างดรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.2 เซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์

3.3.4 การเคลือบโลหะโดยวิธีอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชัน

3.3.4.1 ศึกษาช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry)

ทำการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ ด้วยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยจัดรูปเซลล์เคมีไฟฟ้าดังรูปที่ 3.1 ในการศึกษาจะทำการตรวจกราฟวิเคราะห์ค่าความต่างศักย์ในช่วง -0.2 ถึง $+1.6$ โวลต์เทียบกับ SCE ด้วยอัตราการตรวจกราฟวิเคราะห์ (Scan rate) 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมระหว่างสารละลายแอนิไลน์มอนอเมอร์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร และสารละลายกรดซัลฟิวริก หรือสารละลายไฮเดียมโดเดซิลซัลเฟต หรือสารละลายกรดออกซาลิก ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

3.3.4.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์บนเหล็กกล้าไร้สนิมโดยเทคนิค Chronoamperometry (ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่)

1. จัดรูปเซลล์เคมีไฟฟ้าดังรูปที่ 3.2

- ตอนที่ 1 จะเป็นการศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้าในการสังเคราะห์ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าที่ทำการศึกษามาจากการทำไซคลิกโวลแทมเมทรีในหัวข้อ 3.3.4.1 ระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 1 ชั่วโมง

- ตอนที่ 2 จะเป็นการศึกษาผลของระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ตั้งแต่ 10 - 90 นาที ทำการทดลองโดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมจากตอนที่ 1 ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของ แอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

- ตอนที่ 3 จะเป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์ตั้งแต่ 0.05 - 0.5 โมลต่อลิตร ทำการทดลองโดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้า และระยะเวลาในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมจากตอนที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

2. นำชิ้นงานที่เคลือบเสร็จล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อให้ตัวทำละลายที่ติดอยู่หลุดออกไป หลังจากนั้นนำไปทำให้แห้งด้วยการอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. นำชิ้นงานไปวัดความหนา แล้วจดบันทึก

4. ศึกษาชนิดของสารประกอบอิเล็กโทรไลต์ โดยทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1 โดยเปลี่ยนจากสารละลายกรดซัลฟิวริก เป็นสารละลายโซเดียมโตะเดซิลซัลเฟต และสารละลายกรดออกซาลิก ตามลำดับ

3.3.5 การทดสอบการกัดกร่อนของโลหะ

การทดสอบและวิเคราะห์หาอัตราการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์โดยใช้วิธี Tafel slope analysis ขั้นตอนการวิเคราะห์แสดงในภาคผนวก ค. โดยใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรเป็นสารทดสอบ จัดเซลล์เคมีไฟฟ้าเช่นเดียวกับขั้นตอนการเคลือบโลหะด้วยวิธีอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันดังรูปที่ 3.2 โดยให้ชิ้นงานที่ต้องการทดสอบเป็นขั้วทำงาน แล้วจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ขั้วในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี Tafel slope analysis จะได้ค่ากระแสไฟฟ้ากัดกร่อนนำมาคิดเป็นประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนเทียบกับเหล็กกล้าไร้สนิมที่ไม่ได้เคลือบได้จากสมการที่ 3.1 [20]

$$\text{ประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน (\%)} = \left\{ \frac{I_{\text{corr(ss)}} - I_{\text{corr(c)}}}{I_{\text{corr(ss)}}} \right\} \times 100 \quad (3.1)$$

เมื่อ $I_{\text{corr(ss)}}$ = ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมที่ไม่ได้เคลือบ (A/cm^2)

$I_{\text{corr(c)}}$ = ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมที่เคลือบ (A/cm^2)

3.3.6 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของชิ้นงานด้วยวิธีอเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum One ในการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน (Function groups) ของโมเลกุลซึ่งสัมพันธ์กับโครงสร้างทางเคมี โดยอาศัยหลักการเกี่ยวกับการสั่น (Vibration) ของโมเลกุลในช่วงแสงอินฟราเรด ที่มีความถี่ตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะโควาเลนต์ในโมเลกุลของสาร ทำให้โมเลกุลของสารเกิดการดูดกลืนแสงแล้ววัดแสงที่ส่งผ่านออกมา แสดงผลเป็นความสัมพันธ์ของเลขคลื่น (Wave number) กับค่าการส่งผ่านของแสง (Transmittance) เรียกว่า IR spectrum ซึ่งโมเลกุลของสารสามารถดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ที่ความถี่ต่างกันลักษณะขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของพันธะ และน้ำหนักอะตอมของหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลนั้นๆ

การเตรียมตัวอย่างเนื่องจากชิ้นงานเป็นของแข็งจึงเลือกการเตรียมโดยเทคนิค KBr – pellet โดยชูดฟิล์มพอลิเอนิลีนออกจากผิวเหล็กกล้าไร้สนิมประมาณ 2.0 มิลลิกรัม ผสมกับ KBr 100 - 200 มิลลิกรัม ในโกร่งอะเกต (Mortar) แล้วบดให้ละเอียดจนเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อบดเข้ากันแล้วนำไปใส่ในเครื่องอัดหรือเรียกว่า Die จะได้ตัวอย่างที่เป็นแผ่นบางใสออกมา จากนั้นนำไปใส่ลงใน Disk holder เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป โดยใช้เลขคลื่นในช่วง $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

3.3.7 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

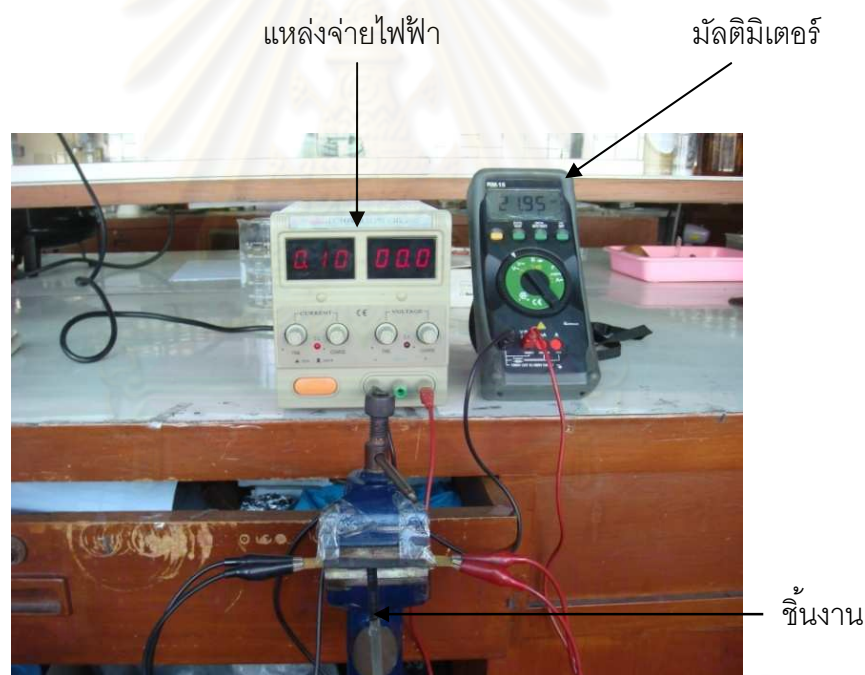
งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6400 ในการวิเคราะห์พื้นผิวของชิ้นงาน โดยหลักการเกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) ถูกปล่อยออกมาจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) จากนั้นอิเล็กตรอนจะถูกปรับให้เล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของอิเล็กตรอนโดยชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ และถูกโฟกัสให้ตกลงบนผิวตัวอย่าง ขณะที่อิเล็กตรอนตกกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ได้สัญญาณแบบต่างๆ เช่น สัญญาณจากอิเล็กตรอนในชิ้นงานที่หลุดออกมา (Secondary electron) อิเล็กตรอนที่กระดอนกลับ (Backscattered electron) หรือเอกซเรย์ (x-ray) สัญญาณแต่ละชนิดจะถูกจับโดยอุปกรณ์ในการตรวจวัด (Detector) และแปลผลเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า และแปลเป็นภาพในที่สุด

การเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานที่เคลือบด้วยฟิล์มพอลิเอนิลีน นำชิ้นงานที่สังเคราะห์ได้ตัดให้มีความยาวประมาณ 2 - 3 มิลลิเมตร ตัดสารยึดติดหรือเทปกาวยึดหน้าลงบนแผ่นหน้าของก้านวางตัวอย่าง (Specimen stub) และติดชิ้นงานด้านที่ไม่ต้องการ

ศึกษาลงบนแผ่นหน้าก้านวางตัวอย่างทิ้งให้ติดสนิทหรือแห้งดีระยะหนึ่ง นำชิ้นงานที่เตรียมเสร็จแล้วไปฉาบผิวด้วยทองเพื่อเพิ่มสมบัติในการนำไฟฟ้าให้กับชิ้นงานก่อนนำไปศึกษา

3.3.8 การวัดค่าความต้านทานเชิงสัมผัสของชิ้นงาน (Interfacial Contact Resistance, ICR)

การวัดค่าความต้านทานเชิงสัมผัสของชิ้นงาน ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มพอลิเอทิลีน บนเหล็กกล้าไร้สนิมแบบแผ่นขนาด อุปกรณ์การทดลองแสดงดังรูปที่ 3.3 โดยให้กระแสไฟฟ้าจากแหล่งจ่ายไฟฟ้า (Power supply) โดยกระแสไฟฟ้าที่ใช้อยู่ในช่วง 0.1 ถึง 0.5 แอมแปร์ และวัดค่าความต่างศักย์ของชิ้นงานด้วยมัลติมิเตอร์ (Multi-miter) เมื่อได้ค่าความต่างศักย์ของกระแสไฟฟ้าในช่วง 0.1 ถึง 0.5 แอมแปร์ นำไปเขียนกราฟระหว่างค่าความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้าเพื่อคำนวณหาความต้านทาน โดยความชันของกราฟคือค่าความต้านทานดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.3 การวัดค่าความต้านทานเชิงสัมผัส (ICR)

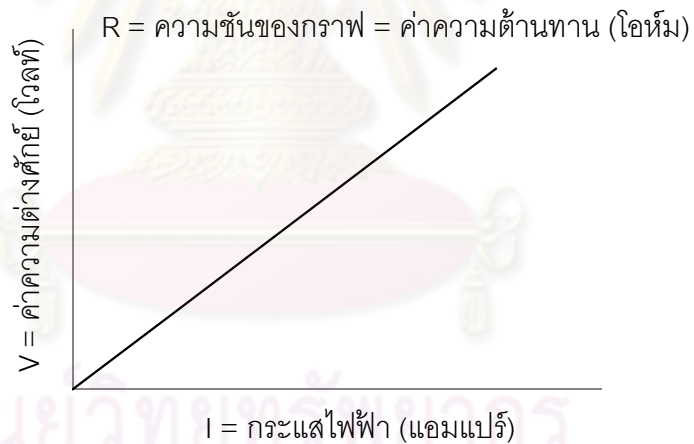
ความต้านทานเชิงสัมผัสมีความสัมพันธ์กับพื้นที่สัมผัสระหว่างชิ้นงานและขั้วไฟฟ้า โดยให้ A คือพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างชิ้นงานและขั้วไฟฟ้า ดังนั้นค่าความต้านทานเชิงสัมผัสจะเท่ากับค่าความต้านทานคูณกับพื้นที่ผิวสัมผัส โดยวัดความต้านทานสัมผัสของเครื่องมือโดยไม่มีชิ้นงาน กำหนดให้ค่าความต้านทานสัมผัสเท่ากับ R_s และวัดค่าความต้านทานสัมผัสตอนมีชิ้นงาน

กำหนดให้ค่าความต้านทานสัมผัสเท่ากับ R_2 และหาค่าความต้านทานเชิงสัมผัส (ICR) ได้จากสมการที่ 3.2 และ รูปที่ 3.5 แสดงการจัดเรียงอุปกรณ์การวัดความต้านทานเชิงสัมผัส (ICR)

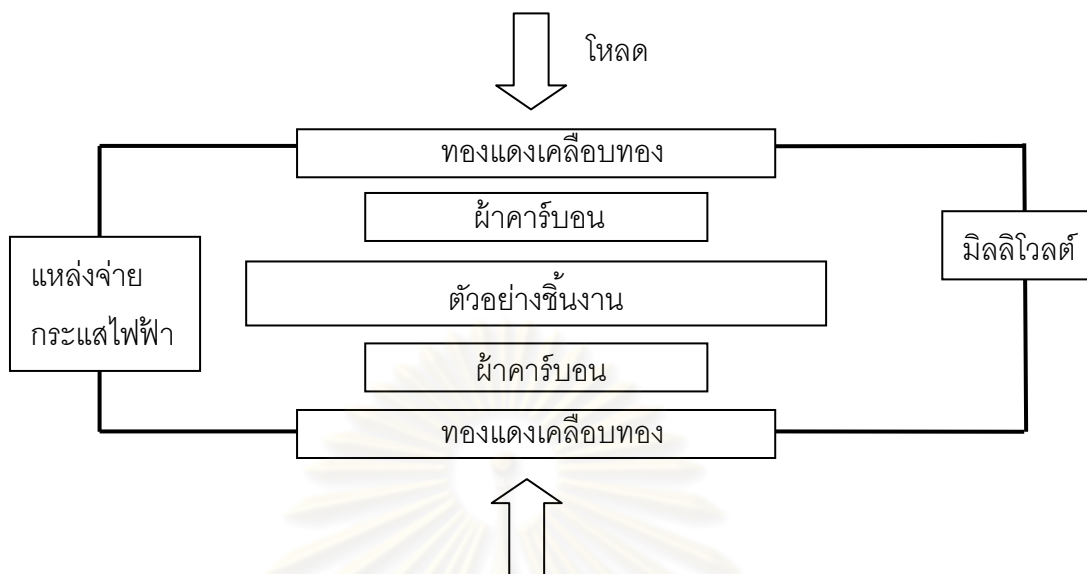
$$ICR = \frac{[(R_2 \times A_2) - (R_1 \times A_1)]}{2} \quad (3.2)$$

เมื่อ

ICR	=	ค่าความต้านทานเชิงสัมผัส
R_1	=	วัดค่าความต้านทานสัมผัสของเครื่องมือวัด (โอห์มตารางเซนติเมตร)
A_1	=	พื้นที่ผิวสัมผัสของผ้าคาร์บอน (ตารางเซนติเมตร)
R_2	=	วัดค่าความต้านทานสัมผัสตอนมีชิ้นงาน (โอห์มตารางเซนติเมตร)
A_2	=	พื้นที่ผิวสัมผัสของชิ้นงาน (ตารางเซนติเมตร)



รูปที่ 3.4 ค่าความต้านทานเป็นความชันของกราฟระหว่างค่าความต่างศักย์ และ กระแสไฟฟ้า



รูปที่ 3.5 การจัดเรียงอุปกรณ์การวัดความต้านทานเชิงผิวสัมผัส (ICR) [29]

3.3.9 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer

เครื่อง UV-VIS spectrophotometer ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น V-530 ยี่ห้อ Jasco เป็นการวัดการดูดกลืนแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190-800 นาโนเมตร ของสารอินทรีย์ หรือสารประกอบเชิงซ้อน หรือสารอินทรีย์ทั้งที่มีสีและไม่มีสี ในงานวิจัยนี้ใช้วิเคราะห์การดูดกลืนแสงของฟิล์มพอลิแอนิไลน์มาอธิบายสมบัติโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic structure) หรือการกระจายของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลของอะตอม [30-31] การเตรียมตัวอย่างนำฟิล์มพอลิแอนิไลน์ (ประมาณ 0.002 กรัม) มาละลายในตัวทำละลายนอร์มอลเมทิลพิโรลิดิโนน ปริมาตร 5 มิลลิลิตร แล้วทำการวิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่น 300 – 1000 นาโนเมตร

3.3.10 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical characterization)

การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าของเหล็กกล้าไร้สนิมที่เคลือบด้วยพอลิแอนิไลน์โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีเพื่ออธิบายการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของพอลิแอนิไลน์ จัดอุปกรณ์การทดลองเช่นเดียวกับขั้นตอนการเคลือบโลหะด้วยวิธีอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันดังรูปที่ 3.2 โดยให้ขั้วทำงานเป็นชิ้นงานที่ต้องการทดสอบ แล้วจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ขั้วในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ในการวิเคราะห์จะทำการกราฟวิเคราะห์ค่าความต่างศักย์ในช่วง -200 ถึง +800 มิลลิโวลต์เทียบกับ SCE ด้วยอัตราการกราฟวิเคราะห์ (scan rate) 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

3.3.11 การทดสอบการยึดเกาะของฟิล์ม

การวัดค่าการยึดเกาะของฟิล์มจะสังเคราะห์ฟิล์มพอลิแอนิไลน์บนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม หลังจากนั้นนำชิ้นงานที่เตรียมได้มาทำการผสมระหว่างอีพ็อกซีเรซิน (epoxy resin) และสารช่วยให้แข็งตัว (hardener) ยี่ห้อ sparko ยึดติดกับแท่งทองเหลือง พื้นที่ในการทดสอบมีขนาด 0.2 ตารางเซนติเมตร ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมง แล้วนำไปประกอบเข้ากับเครื่องวัดที่ต่อกับตาชั่งแบบสปริงแล้วออกแรงหมุน จนกระทั่งฟิล์มพอลิแอนิไลน์หลุดออกจากผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมบริเวณที่ทำการวัด อ่านค่าที่ได้จากสเกลบนตาชั่งสปริง



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

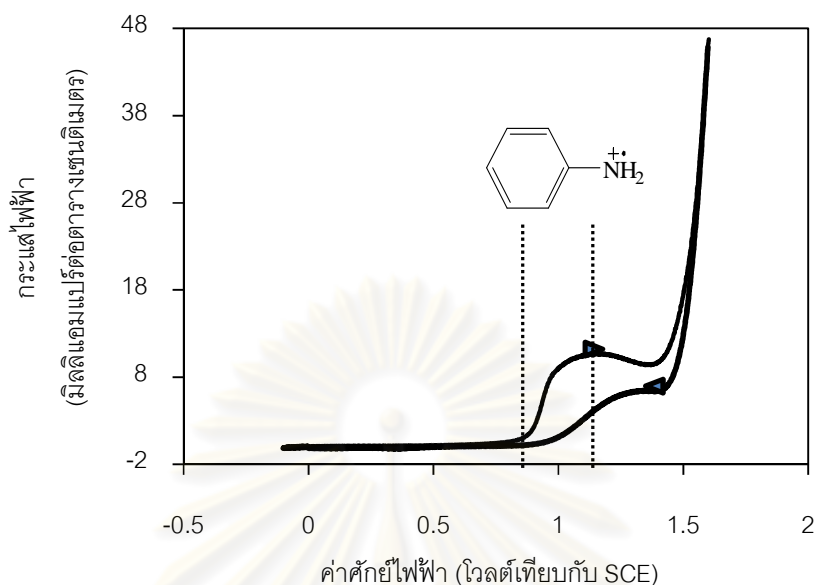
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิแอนิไลน์บนเหล็กกล้าไร้สนิม โดยวิธีทางเคมีไฟฟ้าหรือที่เรียกว่า อิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน โดยตัวแปรที่ศึกษาประกอบด้วย ค่าศักย์ไฟฟ้า ระยะเวลาในการสังเคราะห์ ความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์ และชนิดของสารประกอบอิเล็กโทรไลต์

4.1 ภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์ในสารละลายกรดซัลฟิวริก

การทดลองเริ่มต้นเป็นการหาค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอนิไลน์มอนอเมอร์ โดยใช้วิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้มีแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรและกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ค่าความเป็นกรด-เบสประมาณ 1 และค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ประมาณ 87 มิลลิซีเมนส์ต่อเซนติเมตร โดยทำการตรวจกราดค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.2 ถึง +1.6 โวลต์เทียบกับ Saturated Calomel Electrode (SCE) ด้วยอัตราการตรวจกราด 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอนิไลน์มอนอเมอร์จะเริ่มเกิดที่ประมาณ 0.75 ถึง 1.2 โวลต์เทียบกับ SCE ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sazou และคณะ [23] ซึ่งเตรียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ในการทดลองต่อไปจะนำค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วงที่เกิดปฏิกิริยาที่ได้มาทำการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์โดยเทคนิคโพเทนชิโอสแตติก (ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่) เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ต่อไป

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

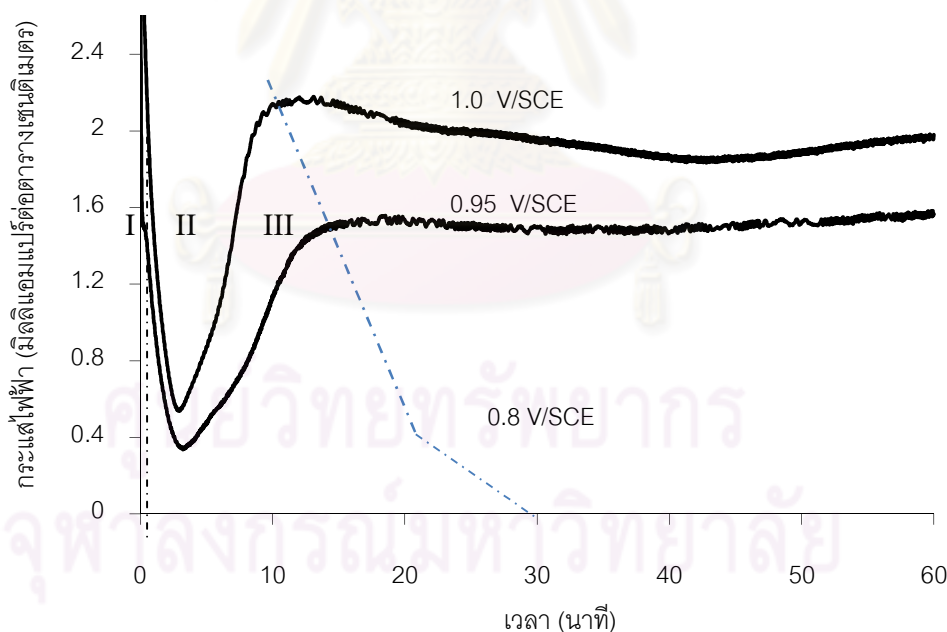


รูปที่ 4.1 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอร์เซชันของพอลิแอนิไลน์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

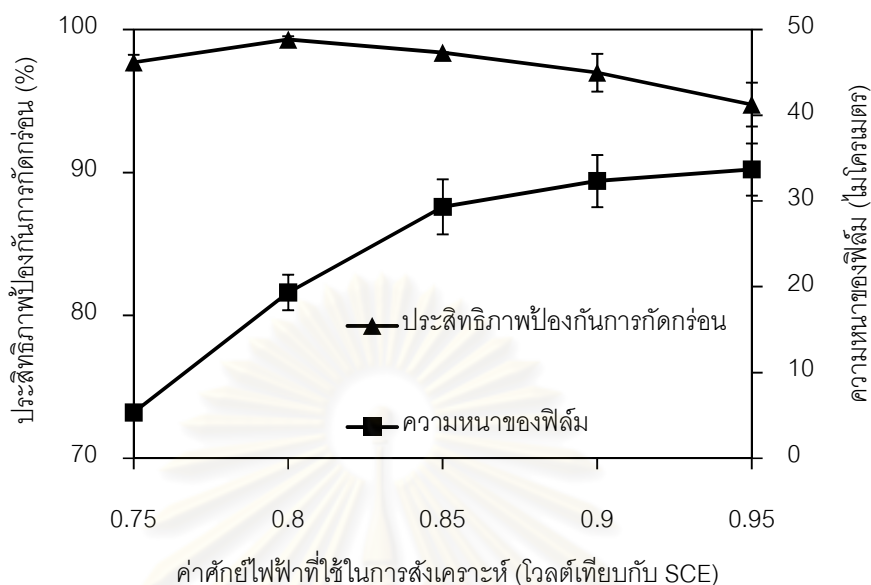
4.1.1 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์

ส่วนนี้เป็นการศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าในช่วงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลา ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่า ในช่วงแรก (I) ค่ากระแสไฟฟ้าจะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากเกิดออกไซด์ฟิล์มที่ผิวของเหล็กกล้าไร้สนิม [32] หลังจากนั้นค่ากระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นในช่วงที่ 2 (II) และเริ่มคงที่ในช่วงที่ 3 (III) โดยค่ากระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการเกิดฟิล์มในระยະนิวคลีเอชัน (Nucleation) ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเวลาในการเริ่มเกิดฟิล์มในระยະนิวคลีเอชันจะน้อยลง และอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันมากขึ้นทำให้ฟิล์มที่เคลือบขึ้นงานจะมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yano และคณะ [33] โดยการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิแอนิไลน์ในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้า 0.75 ถึง 1.2 โวลต์เทียบกับ SCE พบว่า เมื่อให้ค่าศักย์ไฟฟ้าในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ทำให้ความหนาของชั้นงานเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.3 เป็นผลมาจากค่ากระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นหรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันมากขึ้น ทำให้มอนอเมอร์แตกตัวเป็นแรดิคัลได้มากขึ้นพอลิเมอร์จึงสังเคราะห์ได้มากขึ้นด้วย จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ไปทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร พบว่า การเคลือบของฟิล์มพอลิแอนิไลน์จะให้

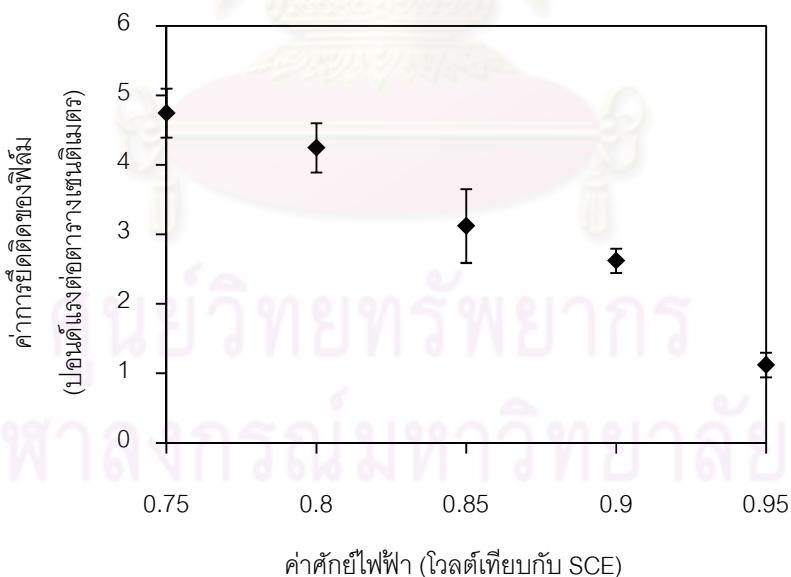
ประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนมากกว่าร้อยละ 90 แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าฟิล์มพอลิเอนิลีนสามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ดี โดยที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นในระยะเวลาการสังเคราะห์เท่ากัน การป้องกันการกัดกร่อนจะลดลงที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามากกว่า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE เนื่องจากที่ศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจะสูงขึ้น ทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์เกิดขึ้นได้เร็วอาจทำให้เกิดการยึดเกาะกับเหล็กกล้าไร้สนิมไม่ดี แสดงดังรูปที่ 4.4 หรือเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นได้ง่ายขึ้นซึ่งอาจส่งผลให้พอลิเมอร์อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพหรือเกิดการบวมตัว [34] ทำให้การเกาะติดของฟิล์มพอลิเมอร์ไม่เกิดการทนการกัดกร่อนจึงน้อยลง แต่ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.75 โวลต์เทียบกับ SCE ประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนจะลดลง เนื่องจากผลความหนาของชั้นงาน จากการทดลองพบว่าตั้งแต่ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 โวลต์เทียบกับ SCE ขึ้นไปชั้นงานที่ได้จะเกิดรอยแตกของฟิล์ม และหลุดออกจากผิวเหล็กกล้าไร้สนิมหลังจากนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยที่ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้สังเคราะห์ 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE มีค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนสูงสุดถึงร้อยละ 99.3



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันของพอลิเอนิลีนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของแอนิซีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่างๆ (โวลต์เทียบกับ SCE)



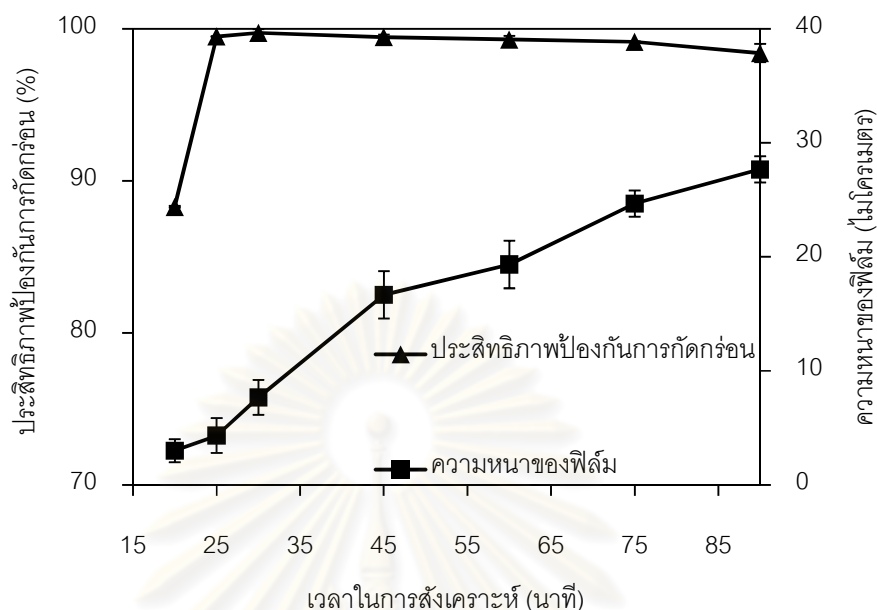
รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และความหนาของฟิล์ม กับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริก เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลา 60 นาที



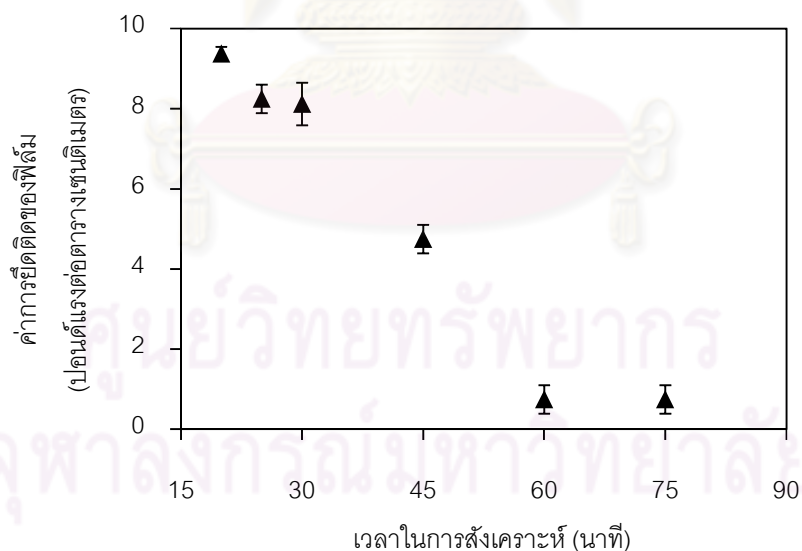
รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการยึดติดของฟิล์มกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลา 60 นาที

4.1.2 ผลของเวลาในการสังเคราะห์

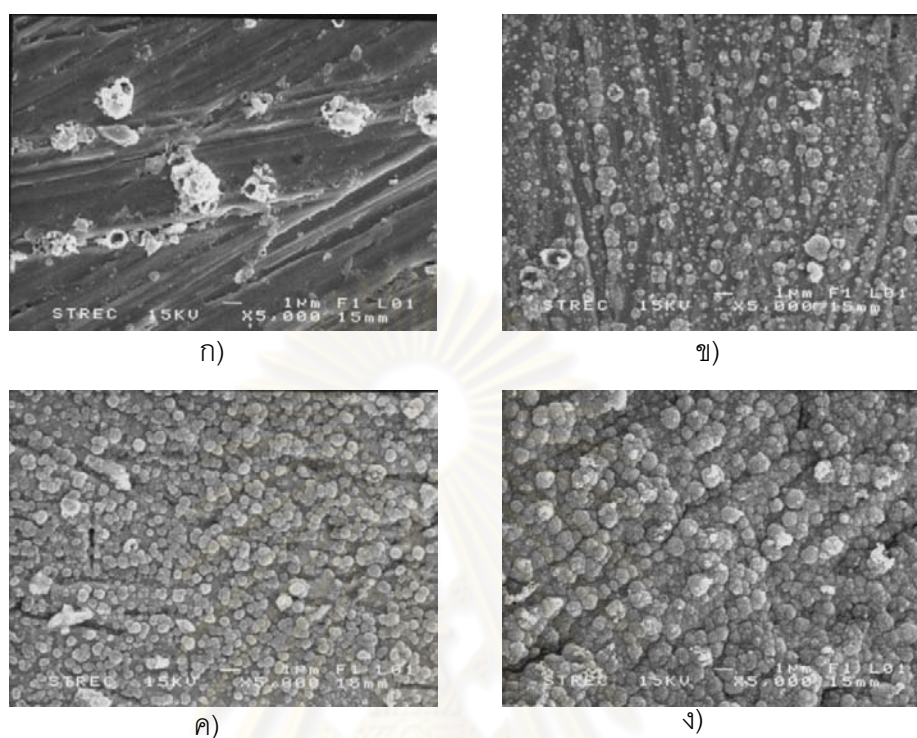
จากการทดลองตอนที่ 4.1.1 พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมคือ 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE ที่ระยะเวลาคงที่ 60 นาที ดังนั้นการทดลองต่อไปจะศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ พอลิแอนิไลน์ที่ค่าศักย์ไฟฟ้างกล่าว โดยศึกษาในช่วงระยะเวลา 20 - 90 นาที พบว่า เมื่อเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ทำให้ความหนาของชั้นงานเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.5 โดยความหนาที่เพิ่มขึ้นเป็นไปตามหลักการของกฎฟาราเดย์ เมื่อนำชิ้นงานไปทดสอบการกัดกร่อน ผลการทดลองพบว่า ประสิทธิภาพการป้องกันการกัดกร่อนจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นในช่วง 20 - 30 นาทีแรก เนื่องจากผลของความหนาของชิ้นงาน โดยระยะเวลา 30 นาที ที่ใช้ในการสังเคราะห์จะให้ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนสูงสุดร้อยละ 99.7 แต่ที่ระยะเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น พบว่า ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนจะลดลงเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.5 เนื่องจากผลของค่าการยึดติดของฟิล์มที่มีแนวโน้มลดลงเหมือนกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งสามารถยืนยันผลได้จากการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของพอลิแอนิไลน์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากรูปที่ 4.7 ก-ง แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม พอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลาต่าง ๆ พบว่า ที่เวลา 15 นาทีเริ่มเกิดอนุภาคของพอลิเมอร์เกาะที่บริเวณผิวของเหล็กกล้าไร้สนิม และที่เวลา 30 นาทีอนุภาคของพอลิเมอร์จะเกาะหนาแน่นเป็นระเบียบทั่วบริเวณผิว แต่เมื่อเวลาการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นพบว่าขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น และเกิดรอยแยกของผิวชิ้นงาน ซึ่งส่งผลต่อการป้องกันการกัดกร่อนโดยที่เวลาการสังเคราะห์มากกว่า 30 นาที ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนจะลดลงแสดงดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และความหนาของฟิล์มกับเวลาในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการยึดติดของฟิล์มกับเวลาในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE

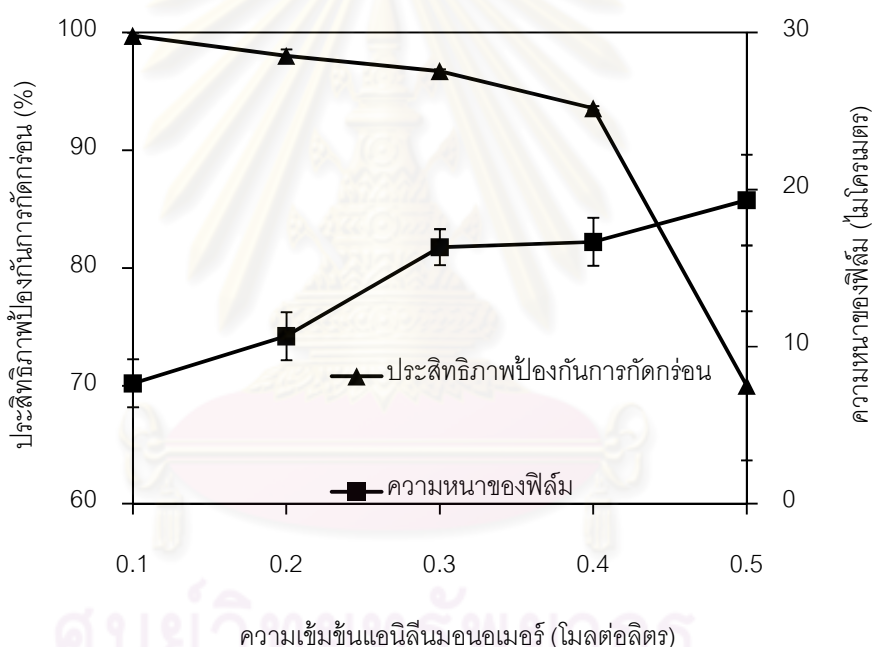


รูปที่ 4.7 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิแอกิรอนไนลีนโดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ก) 15 นาที ข) 20 นาที ค) 30 นาที ง) 60 นาที

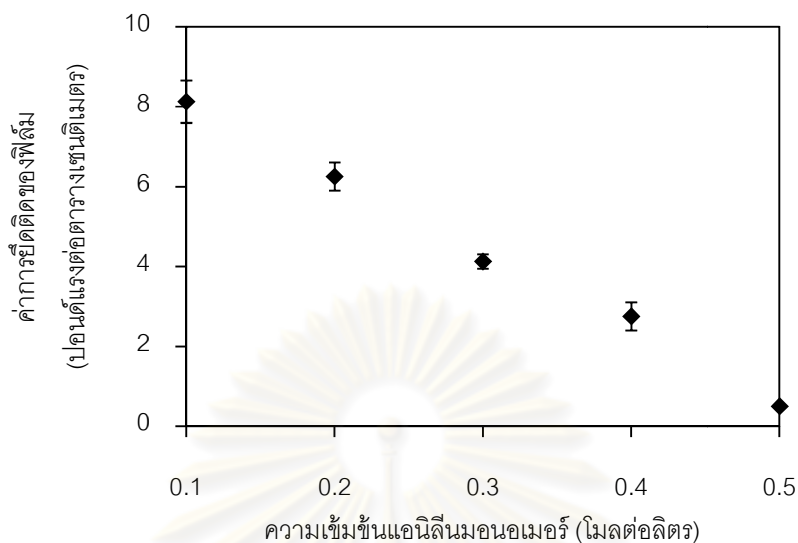
4.1.3 ผลของความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์

จากผลการทดลองที่ผ่านมา พบว่า ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิแอกิรอนไนลีนคือ ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE เป็นเวลา 30 นาที ดังนั้นจึงใช้ภาวะนี้ทำการทดลองศึกษาผลของความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์ จากผลการทดลอง พบว่า เมื่อความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์เพิ่มขึ้นความหนาของชั้นงานจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนจะลดลงดังรูปที่ 4.8 ทั้งนี้เนื่องจากขณะอยู่ในขั้น Propagation สายโซ่พอลิเมอร์เรดิคัลพันกัน แล้วจับกันเป็นกลุ่มทำให้มอนอเมอร์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำให้แพร่เข้าไปเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ไม่ดี เนื่องจากการพันกันแน่นหนาของสายโซ่พอลิเมอร์ [35] ทำให้พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นยึดเกาะกับผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมได้ไม่ดีซึ่งสอดคล้องกับค่าการยึดเกาะของฟิล์ม ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ซึ่งส่งผลต่อ

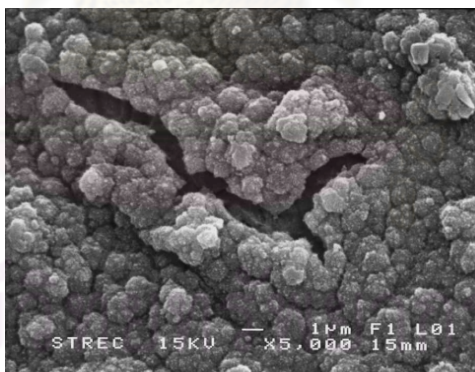
ค่าประสิทธิภาพการป้องกันการกัดกร่อน โดยที่ปริมาณความเข้มข้นแอนิซีนมอโนเมอร์ 0.1 โมลต่อลิตร ให้ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนสูงสุดถึงร้อยละ 99.7 แต่ที่ความเข้มข้นแอนิซีนมอโนเมอร์ 0.5 โมลต่อลิตร พบว่า ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนจะลดลงเหลือร้อยละ 69 อีกทั้งผลจากการศึกษาลักษณะพื้นผิวของชิ้นงาน พบว่า จะเกิดรอยแตกบนผิวของฟิล์มอย่างชัดเจนซึ่งส่งผลต่อการป้องกันการกัดกร่อน ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ส่วนที่ความเข้มข้นของแอนิซีนมอโนเมอร์ 0.05 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 30 นาที ไม่เกิดฟิล์มพอลิแอนิซีน โดยจะเริ่มเกิดฟิล์มที่เวลามากกว่า 1.5 ชั่วโมง และเมื่อนำไปทดสอบการกัดกร่อน พบว่า ฟิล์มจะหลุดลอกออกจากผิวของเหล็กกล้าไร้สนิม



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และความหนาของฟิล์มกับความเข้มข้นแอนิซีนมอโนเมอร์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 30 นาที



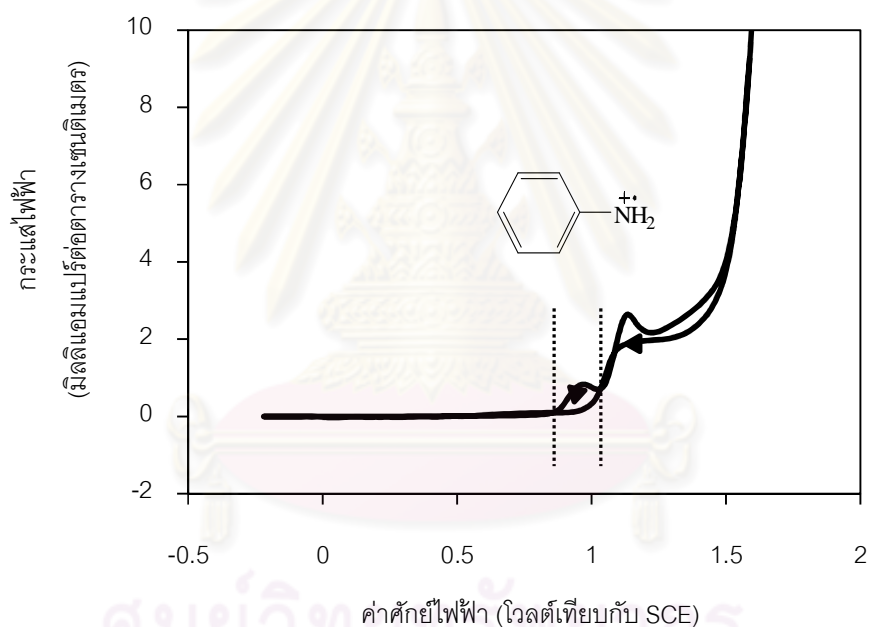
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการยึดยึดของฟิล์มกับความเข้มข้นแอนิออนมอโนเมอร์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิออนมอโนเมอร์ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 30 นาที



รูปที่ 4.10 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิแอนิออนโดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร และแอนิออนมอโนเมอร์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 30 นาที ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

4.2 ภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์พอลิแอนิลีนในสารละลายกรดออกซาลิก

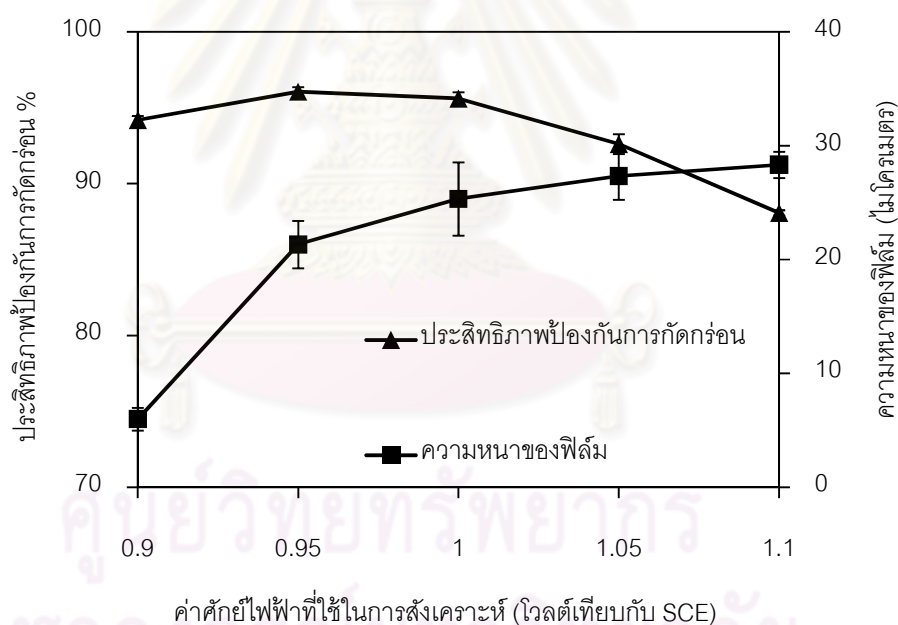
จากรูปที่ 4.11 เป็นการศึกษากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของแอนิลีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร และกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1.2 และค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 30.9 มิลลิซีเมนต์ต่อเซนติเมตร โดยทำการตรวจการวิเคราะห์ค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.2 ถึง $+1.6$ โวลต์เทียบกับ SCE ด้วยอัตราการตรวจการวิเคราะห์ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอนิลีนมอนอเมอร์จะเริ่มเกิดที่ประมาณ 0.9 ถึง 1.1 โวลต์เทียบกับ SCE นอกจากนี้จะพบฟีกของกระแสไฟฟ้าที่ประมาณ 1.2 โวลต์เทียบกับ SCE คาดว่าเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดออกซาลิก



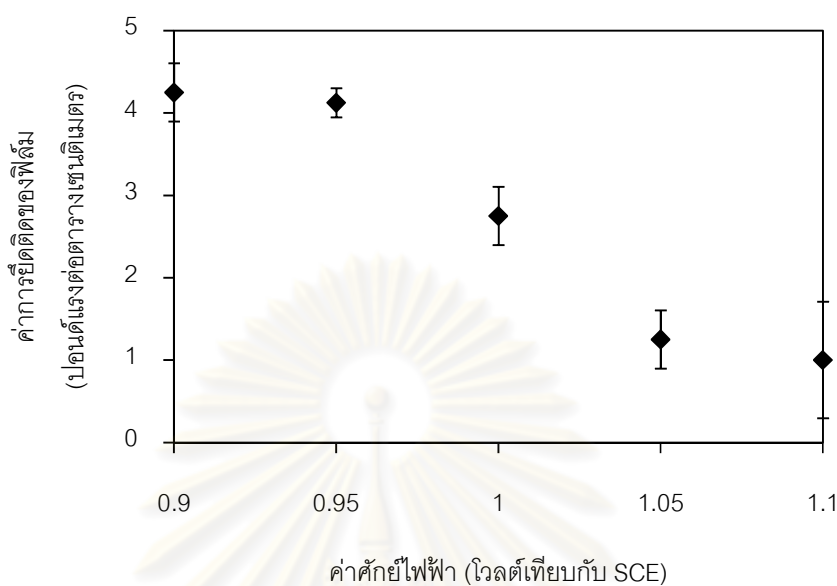
รูปที่ 4.11 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของพอลิแอนิลีนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของแอนิลีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร และกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

4.2.1 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้สังเคราะห์

ในการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิแอนิลีนในสารละลายประกอบกรดออกซาลิกช่วงค่าศักย์ไฟฟ้า 0.9 - 1.1 โวลต์เทียบกับ SCE ที่เวลาการสังเคราะห์เท่ากัน พบว่า ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นความหนาของชั้นงานจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นกัน แสดงดังรูปที่ 4.12 เนื่องจากที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นทำให้มอนอเมอร์แตกตัวเป็นเรดิคัลได้มากขึ้น พอลิเมอร์จึงสามารถสังเคราะห์ได้มากขึ้น เมื่อนำมาทดสอบการกัดกร่อน พบว่าที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE มีค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนสูงสุดถึงร้อยละ 96.1 แต่เมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าถึง 1.1 โวลต์เทียบกับ SCE ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนจะลดลงเหลือร้อยละ 88.1 แสดงดังรูปที่ 4.12 เนื่องจากผลของค่ายึดติดของฟิล์มที่ลดลง แสดงดังรูปที่ 4.13 และที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงทำให้พอลิเมอร์เกิดขึ้นเร็ว และอาจเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงของมอนอเมอร์เรดิคัล จากผลการทดลองเป็นแนวโน้มเดียวกับตอนที่ 4.1.1



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และความหนาของฟิล์มกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายลาอิวอิกโทไรไลต์ของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิลีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลา 60 นาที

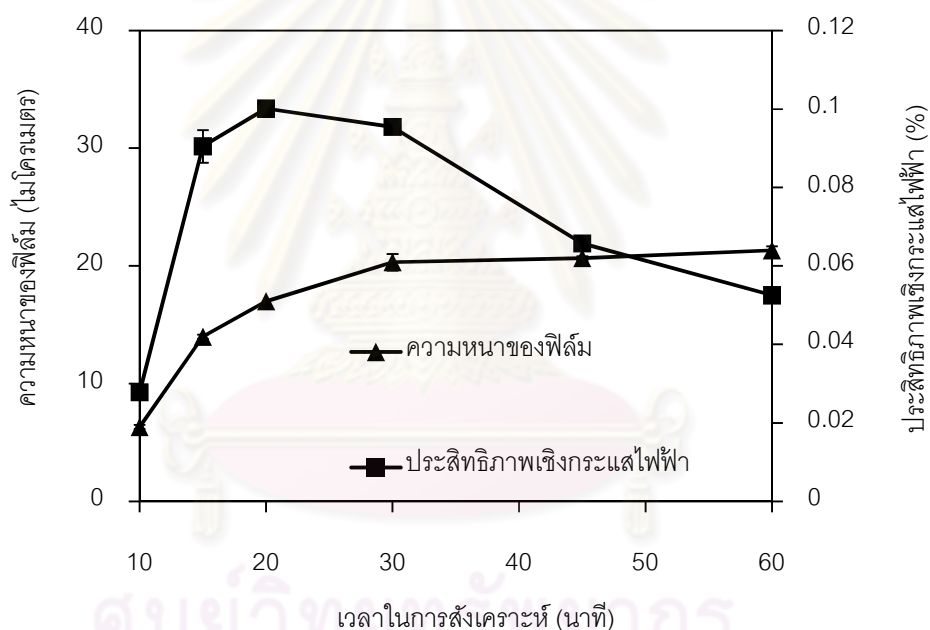


รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการรีดิวซ์ของฟิล์มกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายยูเรเนียมไอโอดีทของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 60 นาที

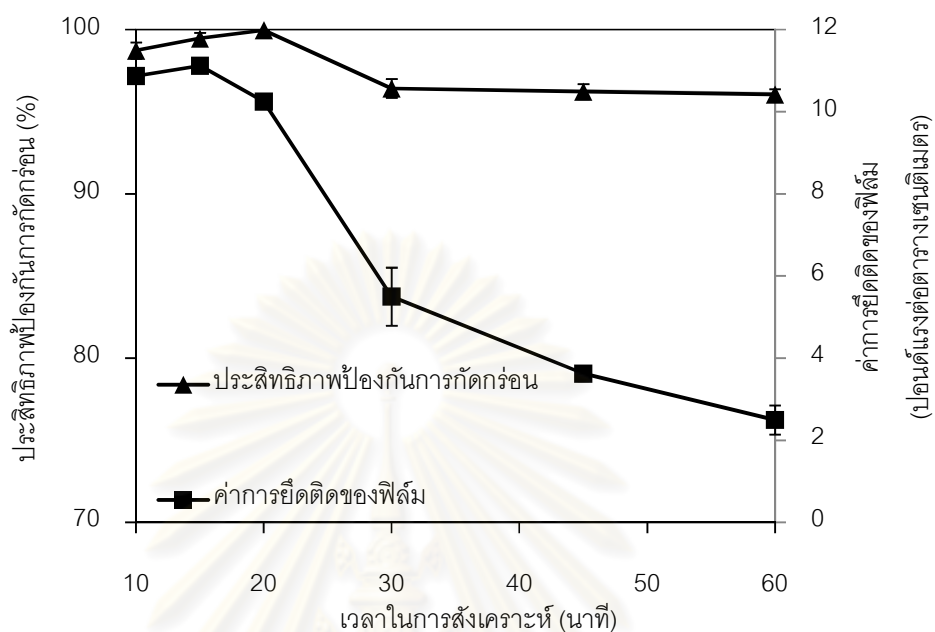
4.2.2 ผลของเวลาในการสังเคราะห์

จากผลการทดลองตอนที่ 4.2.1 พบว่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมคือ 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE จึงนำมาศึกษาผลของเวลาในการสังเคราะห์ จากผลการทดลอง พบว่า ฟิล์มพอลิแอนิไลน์จะเริ่มเกิดตั้งแต่วันที่เวลา 10 นาที โดยที่เวลาในการสังเคราะห์ที่ 10 ถึง 30 นาที ความหนาของชั้นงานจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นความหนาของชั้นงานจะไม่ค่อยเกิดการเปลี่ยนแปลง แสดงดังรูปที่ 4.14 เนื่องจากเมื่อความหนาเพิ่มขึ้นทำให้ความต้านทานผิวสัมผัสมีค่ามากขึ้น ส่งผลให้สายโซ่พอลิแอนิไลน์มีความสามารถในการนำไฟฟ้าลดลงจึงแตกตัวเป็นแรดิคัลได้น้อยลง ทำให้การสังเคราะห์พอลิเมอร์ลดลง หรือสายโซ่พอลิแอนิไลน์อาจเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอื่น (Overoxidation) แทนการเกิดของพอลิแอนิไลน์ หรือน้ำเข้าทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ (Hydrolysis) เกิดเป็นสารอื่น (Degradation product) เช่น เบนโซควิโนน (Benzoquinone) และไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) [23, 30, 36] ซึ่งอธิบายผลได้จากค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของการเกิดพอลิแอนิไลน์มีค่าลดลงที่เวลามากกว่า 20 นาที แสดงดังรูปที่ 4.14 จากผลทดสอบการกัดกร่อนในช่วงเวลาการสังเคราะห์ 20 นาทีแรก พบว่า

ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากผลของความหนาของชั้นงาน โดยที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ที่ 20 นาทีให้ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนสูงถึงร้อยละ 100 แสดงผลดังรูปที่ 4.15 แต่ที่เวลามากกว่า 20 นาที พบว่า ประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนจะลดลง เนื่องจากผลของค่าการยึดติดของฟิล์มที่ลดลง แสดงดังรูปที่ 4.15 และจากการศึกษาลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานที่เวลาต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 4.16 ก-ง พบว่าที่เวลา 10 นาที เริ่มเกิดอนุภาคของพอลิเมอร์เกาะที่บริเวณผิวของเหล็กกล้าไร้สนิม และที่เวลา 20 นาทีอนุภาคของพอลิเมอร์จะเกาะหนาแน่นเป็นระเบียบทั่วบริเวณผิว แต่เมื่อเวลาการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นพบว่าขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น และเกิดรอยแยกของผิวฟิล์มพอลิเอินิลีน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบการกัดกร่อนข้างต้น

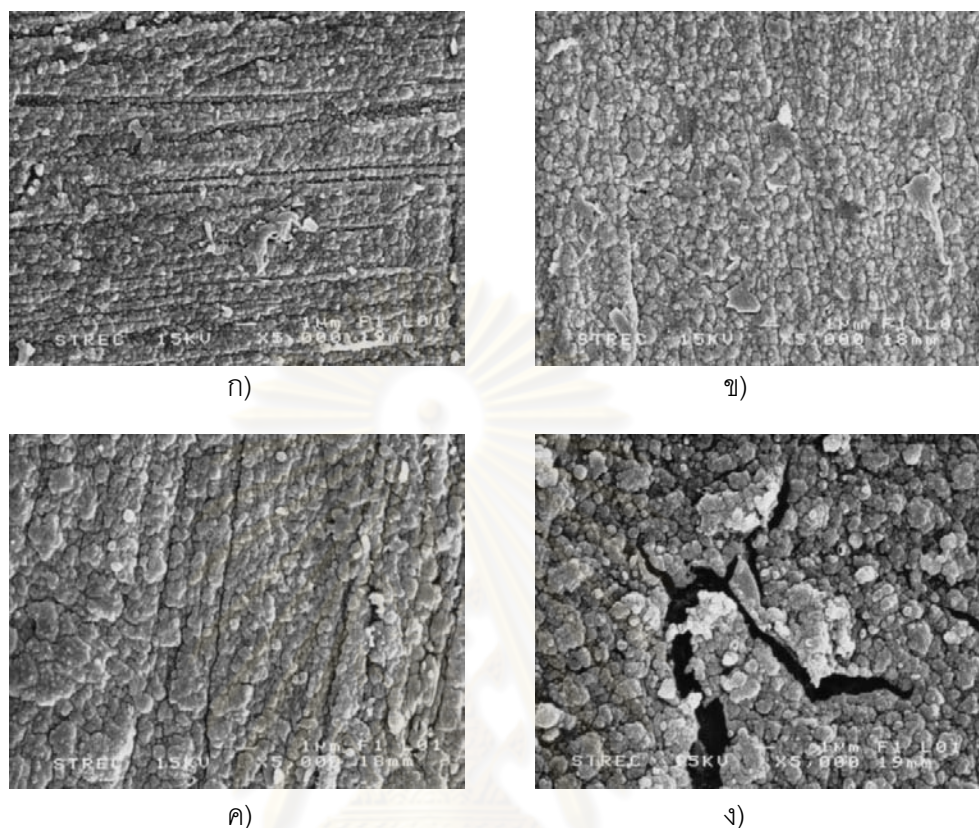


รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์ม และประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้ากับเวลาในการสังเคราะห์โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนีลีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันกักร่อน และค่าการยี่ดัดของฟิล์มกับเวลาในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายไฮดรอกไซด์ของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

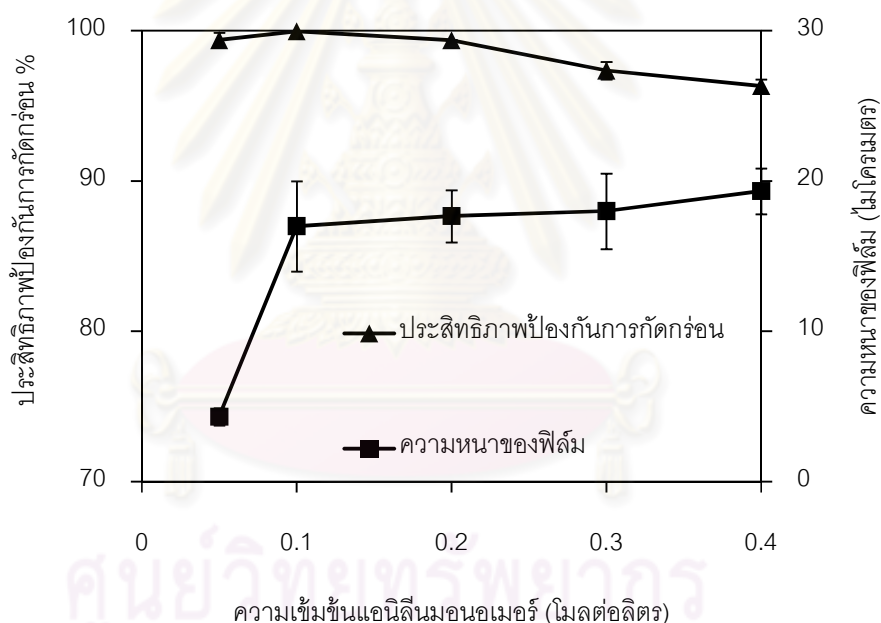


รูปที่ 4.16 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเอนิลีนโดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า
 ก) 10 นาที ข) 20 นาที ค) 30 นาที ง) 60 นาที

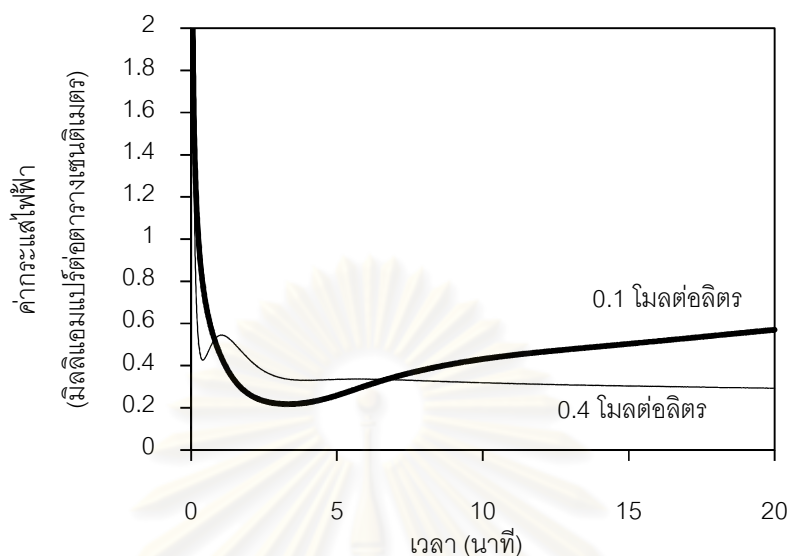
4.2.3 ผลของความเข้มข้นแอนิไลน์มอนอเมอร์

จากผลการทดลองตอนที่ 4.2.1 ถึง 4.2.2 นำมาศึกษาผลของความเข้มข้นแอนิไลน์มอนอเมอร์ โดยทำการสังเคราะห์ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 20 นาที ในช่วงความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์ 0.05 ถึง 0.4 โมลต่อลิตร เนื่องจากที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรของแอนิไลน์มอนอเมอร์สารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน พบว่าที่ความเข้มข้น 0.05 ถึง 0.1 โมลต่อลิตร ความหนาของชั้นงานจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจากนั้นความหนาจะเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.17 ซึ่งสาเหตุของการไม่เปลี่ยนแปลงคล้ายคลึงกับในหัวข้อ 4.2.2 หรืออธิบายได้จากการเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้ากับ

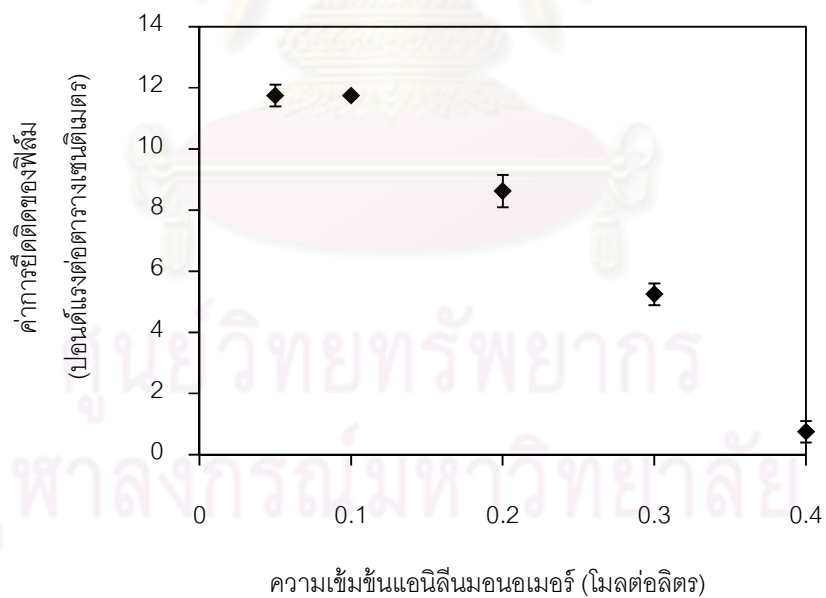
เวลา พบว่า ที่ความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์ 0.1 โมลต่อลิตร ค่ากระแสจะลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงแรกแล้วค่ากระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นจากการเกิดพอลิแอนิไลน์มากขึ้น แต่ที่ความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์ 0.4 โมลต่อลิตร ค่ากระแสไฟฟ้าจะลดลงและเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในช่วงต่อมา จากนั้นลดลงจนกระทั่งคงที่เนื่องจากอัตราการเกิดพอลิแอนิไลน์คงที่หรือการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับไปเป็นสารอื่น ดังแสดงในรูปที่ 4.18 และจากผลการทดสอบการกัดกร่อนพบว่า ที่ความเข้มข้น 0.05 ถึง 0.4 โมลต่อลิตรให้ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนในช่วงร้อยละ 98 ± 2 แสดงดังรูปที่ 4.17 นอกจากนี้ พบว่า ที่ความเข้มข้นมากกว่า 0.1 โมลต่อลิตรค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนจะมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากผลของค่าการยึดติดของฟิล์มที่มีค่าลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และความหนาของฟิล์ม กับความเข้มข้นแอนิไลน์มอนอเมอร์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 20 นาที



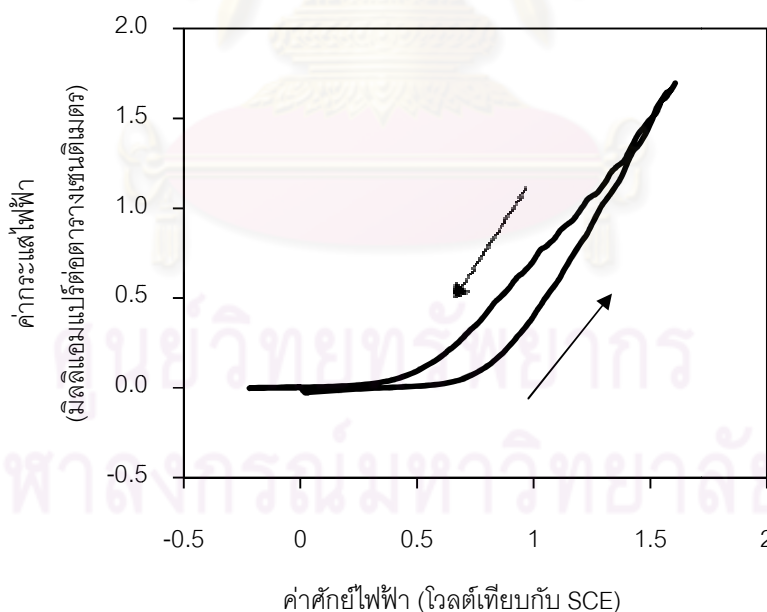
รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันของพอลิแอนิลีนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 20 นาที ที่ความเข้มข้นของแอนิลีนมอนอเมอร์ต่างกัน



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการยืดยืดของฟิล์มกับความเข้มข้นแอนิลีนมอนอเมอร์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 20 นาที

4.3 ภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์พอลิแอนิลีนในสารละลายโซเดียมโอดีเซิลซัลเฟต

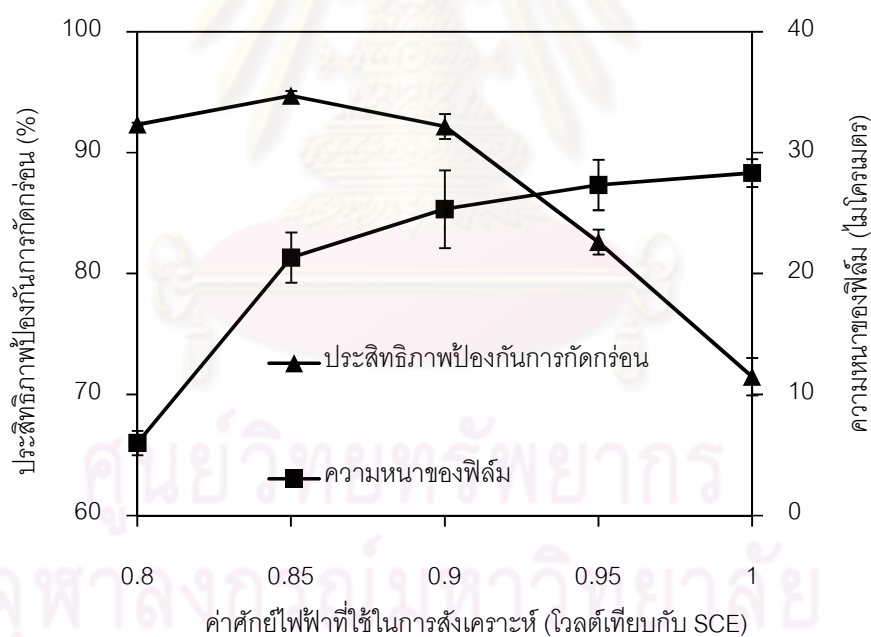
จากรูปที่ 4.20 (เส้นหนา) เป็นการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของแอนิลีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรและโซเดียมโอดีเซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร โดยที่ความเข้มข้นของโซเดียมโอดีเซิลซัลเฟตที่ใช้ 0.01 โมลต่อลิตร อ้างอิงมาจากการวิจัยของ De Albuquerque Maranhao และคณะ [37] ค่าความเป็นกรด-เบสประมาณ 7 และค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ประมาณ 0.3 มิลลิซีเมนต์ต่อเซนติเมตร โดยทำการตรวจกราดค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.2 ถึง +1.6 โวลต์เทียบกับ SCE ด้วยอัตราการตรวจกราด 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดที่ประมาณ 0.5 โวลต์เทียบกับ SCE โดยสังเกตจากการเกิดกระแสไฟฟ้าแต่จากกราฟไม่สามารถแสดงพิกของการเกิดพอลิแอนิลีนได้ชัดเจนอาจเกิดปฏิกิริยาซ้อนทับกันของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยพบว่าในการใช้สารซักล้างโซเดียมโอดีเซิลซัลเฟตเป็นสารประกอบอิเล็กโทรไลต์ ค่ากระแสไฟฟ้าของพิกที่เกิดปฏิกิริยาจะต่ำกว่าเมื่อเทียบกับสารละลายกรดซัลฟิวริกและกรดออกซาลิก เนื่องจากผลของค่าความเป็นกรดเบส และค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Saidman และ Vela [38]



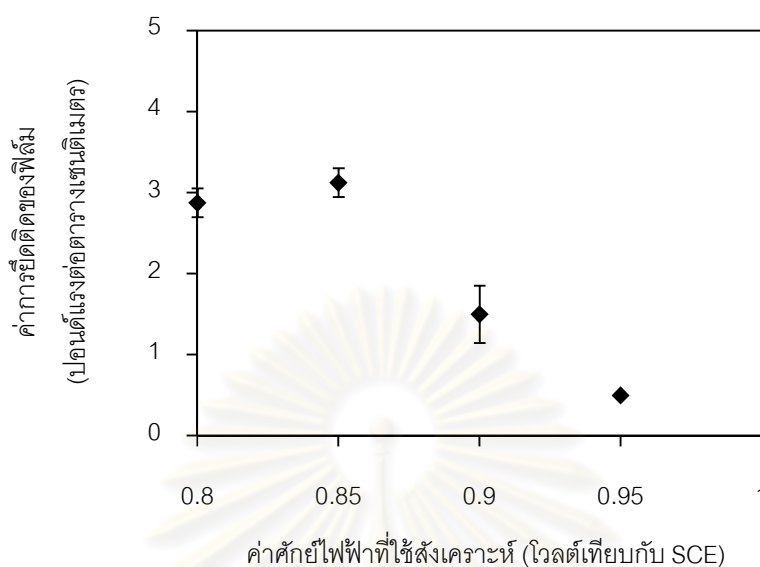
รูปที่ 4.20 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของพอลิแอนิลีนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของแอนิลีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร และโซเดียมโอดีเซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร

4.3.1 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้สังเคราะห์

ในการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิแอนิไลน์ในสารละลายประกอบโซเดียมโอดีเซิลซัลเฟตช่วงค่าศักย์ไฟฟ้า 0.7 ถึง 1.0 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 60 นาที จากผลการทดลองพบว่าฟิล์มพอลิแอนิไลน์จะเริ่มเกิดที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE โดยที่เวลาการสังเคราะห์เท่ากัน ความหนาของชั้นงานเพิ่มขึ้นตามค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์ดังรูปที่ 4.21 เมื่อนำมาทดสอบการกัดกร่อน พบว่า ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE มีค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนสูงถึงร้อยละ 94.7 แต่เมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าถึง 1.0 โวลต์เทียบกับ SCE ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนจะลดลงเหลือร้อยละ 71.5 แสดงดังรูปที่ 4.21 จากการเปรียบเทียบกับตอนที่ 4.1 และ 4.2 พบว่า ชั้นงานที่สังเคราะห์ได้ในสารละลายโซเดียมโอดีเซิลซัลเฟตจะให้การป้องกันการกัดกร่อนลดลงแสดงดังรูปที่ 4.21 เนื่องจากในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีฟองอากาศเกิดขึ้นทำให้การเกาะติดของฟิล์มเกิดขึ้นได้ไม่ดี ซึ่งสอดคล้องกับค่าการยึดติดของฟิล์มที่ค่อนข้างต่ำ ดังแสดงในรูปที่ 4.22



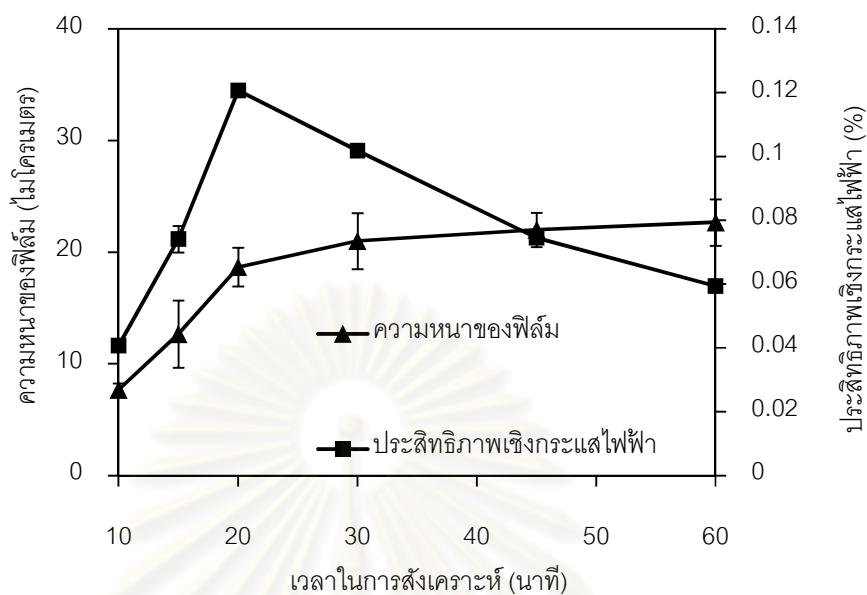
รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และความหนาของฟิล์มกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโอดีเซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลา 60 นาที



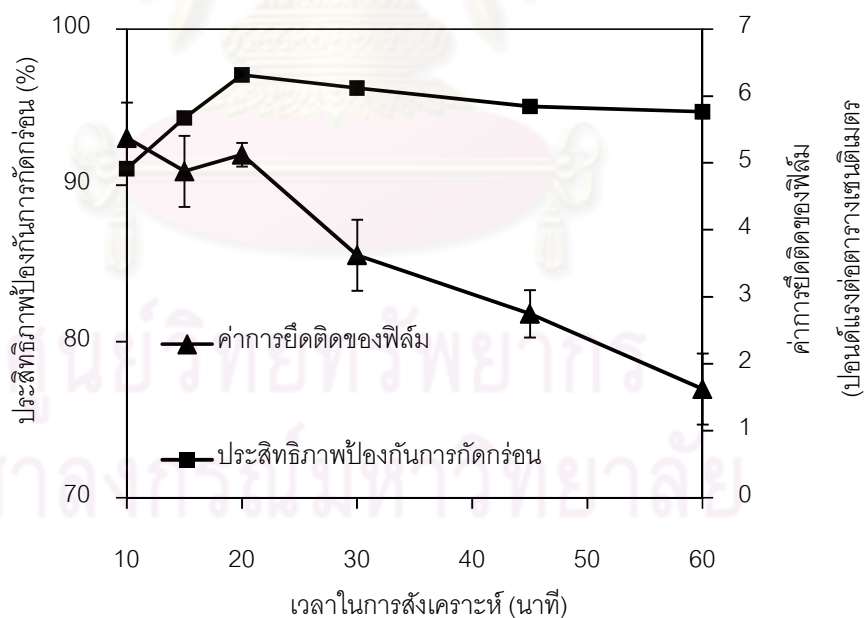
รูปที่ 4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการยึดติดของฟิล์มกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้สังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโคเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรและแอนีลีนมอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลา 60 นาที

4.3.2 ผลของเวลาในการสังเคราะห์

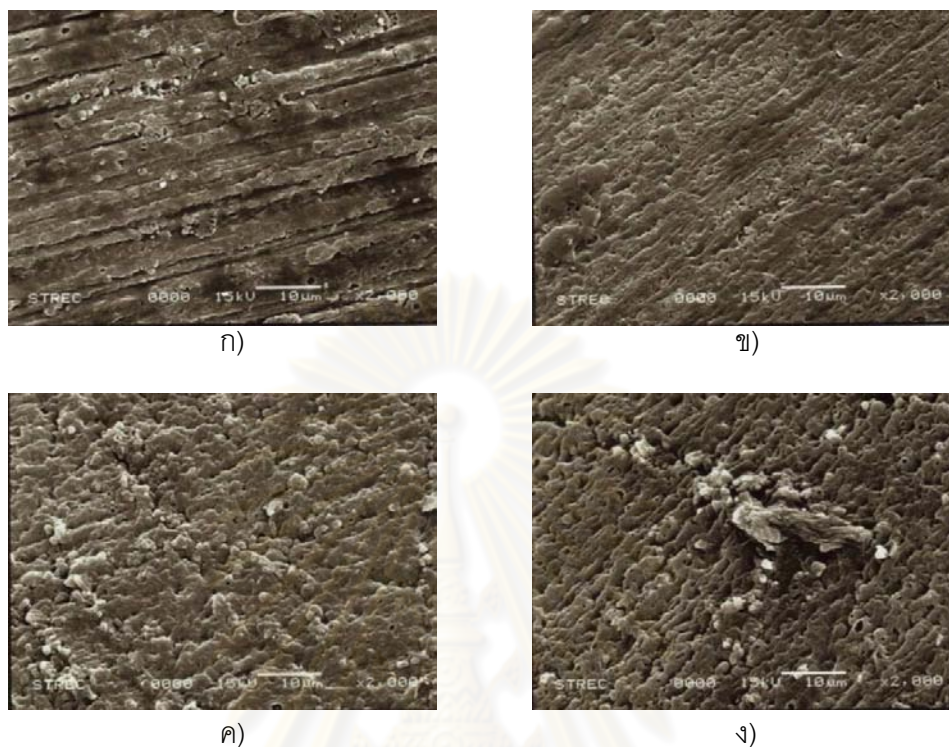
จากผลการทดลองตอนที่ 4.3.1 พบว่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมคือ 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE จึงนำมาศึกษาระยะเวลาในการสังเคราะห์ในช่วง 10 - 60 นาที พบว่า ความหนาของชั้นงานเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการสังเคราะห์ โดยที่เวลามากกว่า 20 นาทีความหนาของชั้นงานจะมีเปลี่ยนแปลงน้อยมากสาเหตุคล้ายคลึงกับในหัวข้อ 4.22 ซึ่งสอดคล้องกับค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าที่มีแนวโน้มลดลง แสดงผลดังรูปที่ 4.23 และจากผลทดสอบการกัดกร่อนในช่วงเวลาการสังเคราะห์ 20 นาทีแรกพบว่า ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากผลของความหนาของชั้นงาน โดยที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ที่ 20 นาทีให้ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนสูงถึงร้อยละ 97.1 เมื่อทำการสังเคราะห์โดยใช้เวลามากขึ้น พบว่า ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนจะมีแนวโน้มลดลงเนื่องจากผลของค่าการยึดติดของฟิล์มที่ลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.24 ซึ่งยืนยันได้จากผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่เวลาการสังเคราะห์ต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.25 พบว่าที่เวลา 10 นาทีเริ่มเกิดอนุภาคของพอลิเมอร์เกาะที่บริเวณผิวของเหล็กกล้าไร้สนิม และที่เวลา 20 นาทีอนุภาคของพอลิเมอร์จะเกาะเรียบเป็นเนื้อเดียวกันทั่วบริเวณผิว แต่เมื่อเวลาการสังเคราะห์มากกว่า 20 นาที พบว่าพื้นผิวมีความขรุขระมากขึ้นซึ่งอาจส่งผลต่อการยึดติดของฟิล์ม และการป้องกันการกัดกร่อนของชั้นงาน



รูปที่ 4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์ม และประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้ากับเวลาในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโอดีเซลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE



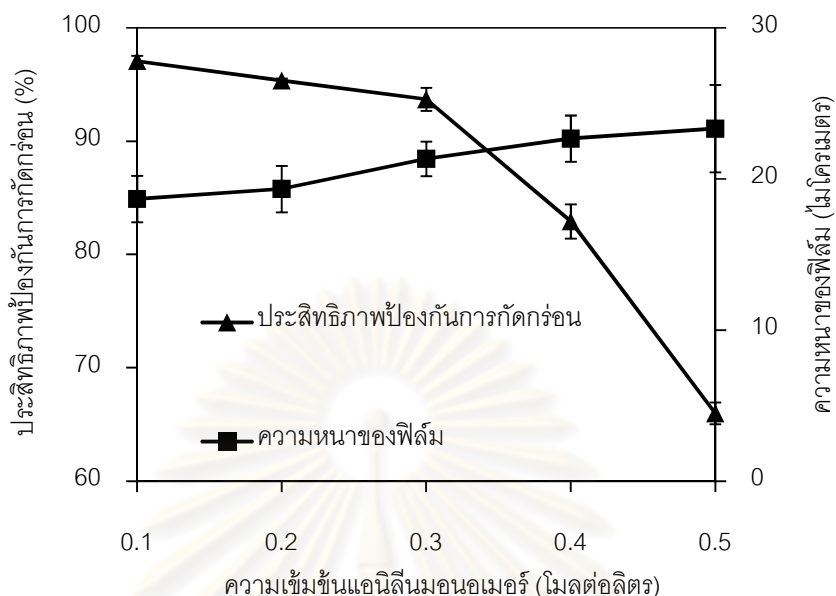
รูปที่ 4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันกัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มกับเวลาในการสังเคราะห์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโอดีเซลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE



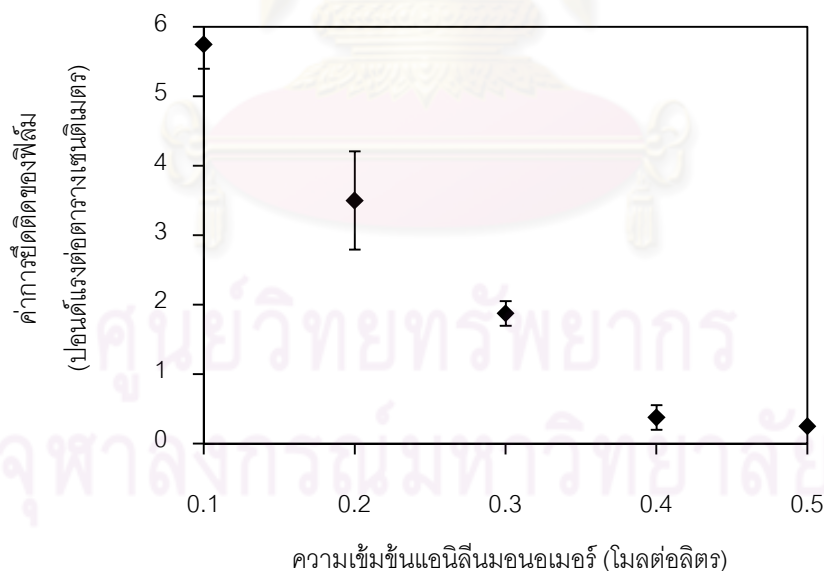
รูปที่ 4.25 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิแอนิไลน์โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรและแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ก) 10 นาที ข) 20 นาที ค) 30 นาที ง) 60 นาที

4.3.3 ผลของความเข้มข้นแอนิไลน์มอนอเมอร์

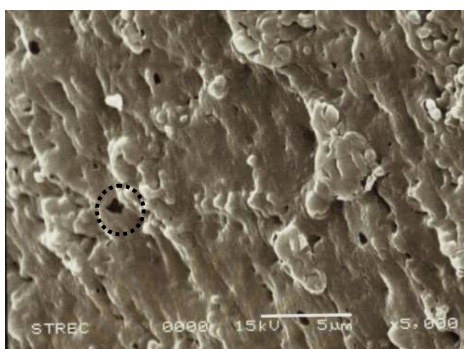
จากผลการทดลองตอนที่ 4.3.1 - 4.3.2 นำมาศึกษาผลของความเข้มข้นแอนิไลน์มอนอเมอร์ โดยทำการสังเคราะห์ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 20 นาที พบว่าที่ความเข้มข้น 0.1 ถึง 0.2 โมลต่อลิตรค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนจะเพิ่มขึ้นตามความหนาของชั้นงาน โดยที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรให้ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนสูงถึงร้อยละ 97.1 แต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นความหนาของฟิล์มจะเพิ่มขึ้นด้วย แต่ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนจะลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.26 เนื่องจากผลของค่าการยึดติดของฟิล์มที่ลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.27 โดยที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรค่าประสิทธิภาพจะลดลงเหลือร้อยละ 65.7 เนื่องจากการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม พบว่าผิวจะบวมและมีรูพรุนทำให้เห็นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิม แสดงดังรูปที่ 4.28



รูปที่ 4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อน และความหนาของฟิล์มกับความเข้มข้นแอนิซีนมอนอเมอร์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 มิลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 20 นาที



รูปที่ 4.27 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการยึดติดของฟิล์มกับความเข้มข้นแอนิซีนมอนอเมอร์ โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 มิลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 20 นาที



รูปที่ 4.28 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิแอนิไลน์โดยสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร และแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 20 นาที ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

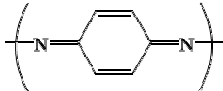
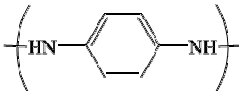
4.4 การศึกษาสมบัติของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ได้

ฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่เตรียมได้ในสารละลายแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร และสารประกอบอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าในการสังเคราะห์ 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE เป็นเวลา 30 นาที แทนด้วยสัญลักษณ์ PANI-H₂SO₄ สารละลายประกอบอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าในการสังเคราะห์ 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE เป็นเวลา 20 นาที แทนด้วยสัญลักษณ์ PANI-C₂H₂O₄ และสารละลายประกอบอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าในการสังเคราะห์ 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE เป็นเวลา 20 นาที แทนด้วยสัญลักษณ์ PANI-SDS โดยนำมาศึกษาสมบัติต่างๆ คือ การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน และค่าความต้านทานเชิงสัมผัส

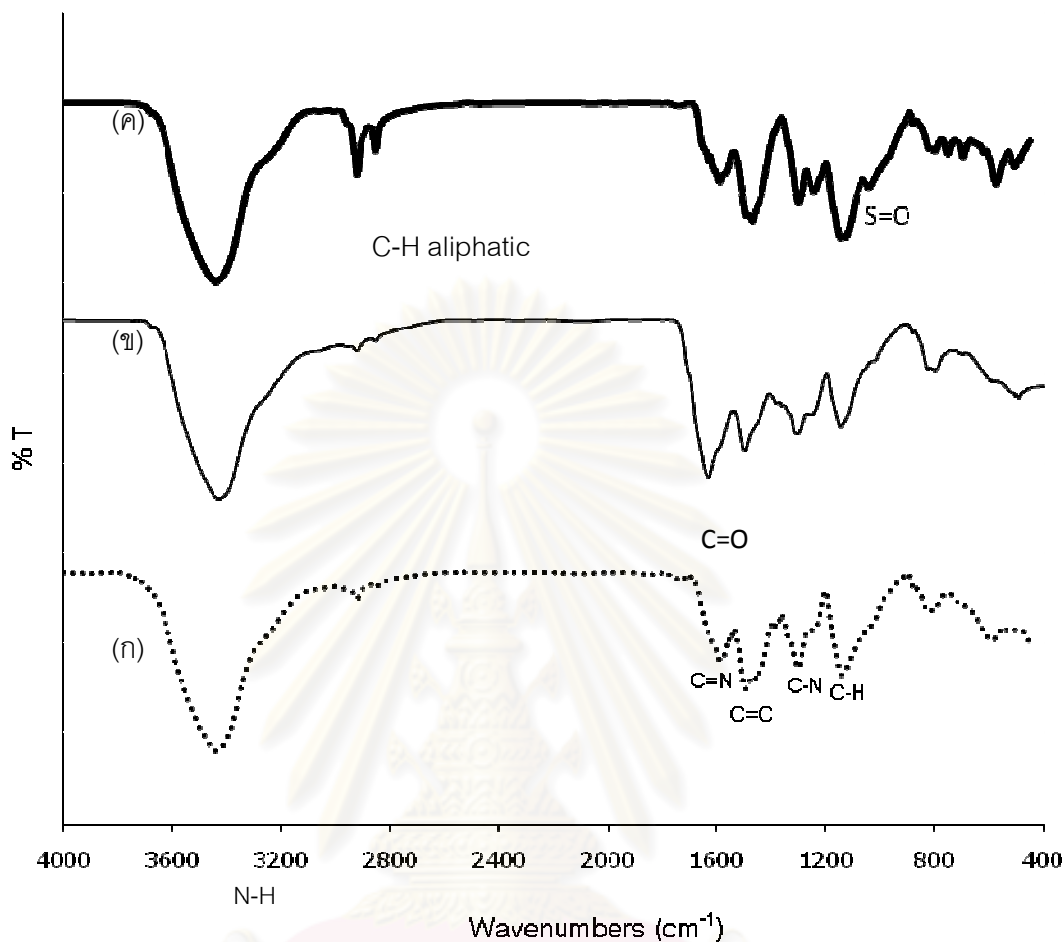
4.4.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

พอลิแอนิไลน์จะมีตำแหน่งการดูดกลืนแสงที่สำคัญซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของพอลิแอนิไลน์ แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่สำคัญซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของพอลิแอนิลีน [39-40]

IR band (cm^{-1})	Functional group
3300-3500	N-H stretching of aromatic amine
1500-1600	C=N stretching of quinoid imine 
1425-1500	C=C stretching of benzenoid diamine 
1350-1250	C-N stretching of aromatic amine
1130-1180	C-H in-plane bending aromatic

จากรูปที่ 4.29 (ก)-(ค) แสดง FTIR spectra ของพอลิแอนิลีนที่สังเคราะห์ได้ โดยตำแหน่งของพีคที่พบสัมพันธ์กับโครงสร้างทางเคมีของพอลิแอนิลีนตามตารางที่ 4.1 กล่าวคือมีการสั่นแบบยืดของพันธะ N-H ที่ 3435 cm^{-1} การสั่นแบบยืดพันธะของ C=N ที่ประมาณ 1600 cm^{-1} และการยืดของ C=C ที่ 1492 cm^{-1} แสดงถึงวงแหวนแอมิติกของวงแหวนเบนซีนอยด์ (Benzenoid) และวงแหวนควินอยด์ (Quinoid) ตามลำดับ การสั่นแบบงอของพันธะ C-N ที่ 1300 cm^{-1} ส่วนการสั่นแบบงอของพันธะ C-H ในแนวระนาบและนอกระนาบของพันธะแอมิติกที่ 1153 cm^{-1} และที่ 808 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ He [39] ทำให้ยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็นพอลิแอนิลีนจริง นอกจากนี้ยังพบว่าพีคที่ 2920 cm^{-1} และ 1079 cm^{-1} ในรูป 4.29 (ค) ซึ่งแสดงถึงการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ของสายโซ่ยาวไฮโดรคาร์บอนและการสั่นของพันธะ S=O ตามลำดับของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต [38] จากรูปที่ 4.29 (ข) พบว่า พีคตำแหน่งของ C-N (1600 cm^{-1}) จะเกิดที่ 1651 cm^{-1} เนื่องจากอาจเกิดการซ้อนทับกันของหมู่คาร์บอนิล (C=O) จากกรดออกซาลิก [41] และจากรูป 4.29 (ก) ไม่พบตำแหน่งของ S=O (1079 cm^{-1}) ของหมู่ SO_4^{2-} [41] เนื่องจากอาจเกิดการซ้อนทับกับพีคของ C-H aromatic (1153 cm^{-1}) จากผลการทดลองสรุปได้ว่าสารประกอบอเล็กโทรไลต์จะทำหน้าที่เป็นสารตัวเติม โดยมีบางส่วนของโมเลกุลพอลิแอนิลีนเกิดการเพิ่มของโปรตอน (Protonation) ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาอเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน



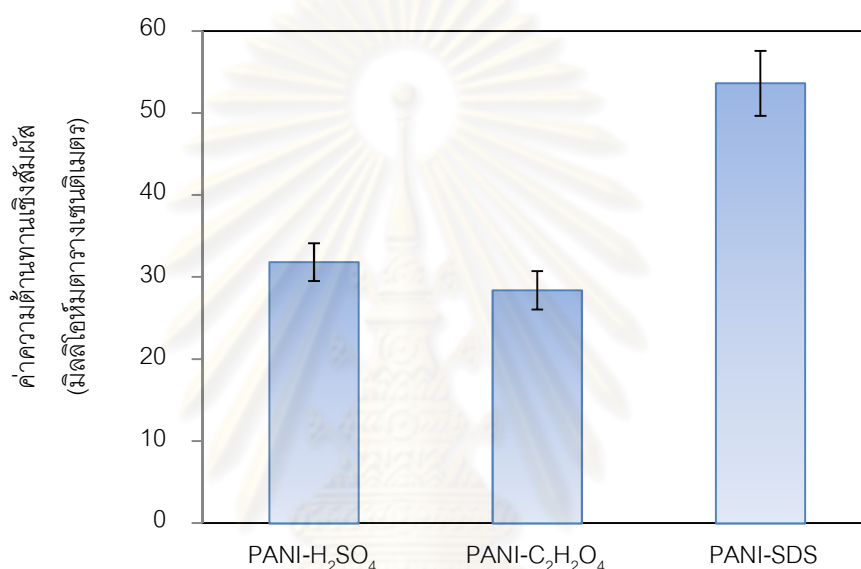
รูปที่ 4.29 FTIR spectra ของพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ได้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ

(ก) PANI-H₂SO₄ (ข) PANI-C₂H₂O₄ และ (ค) PANI-SDS

4.4.2 การวิเคราะห์ค่าความต้านทานเชิงสัมผัส

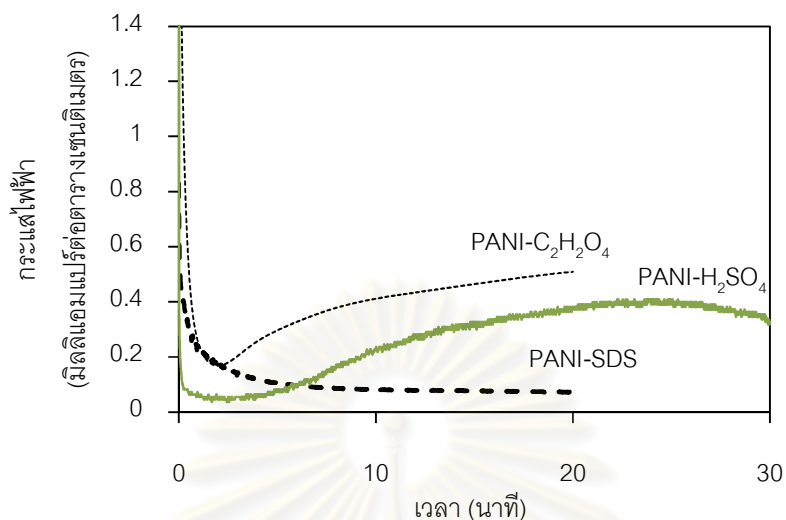
โดยการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิแอนิไลน์บนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมขนาด 1 x 1 ตารางเซนติเมตรในภาวะที่เหมาะสมของแต่ละสารประกอบอิเล็กโทรไลต์ แล้วนำมาทดสอบค่าความต้านทานระหว่างหน้าสัมผัส ให้แรงโมเมนต์ทอร์กคงที่ 100 ปอนด์แรงนิ้ว ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.30 พบว่าชิ้นงาน PANI-H₂SO₄ และ PANI-C₂H₂O₄ มีค่าความต้านทานเชิงสัมผัสเท่ากับ 32 และ 28.4 มิลลิโอมตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แต่ชิ้นงาน PANI-SDS จะมีค่าความต้านทานเชิงสัมผัสเพิ่มขึ้นเท่ากับ 53.7 มิลลิโอมตารางเซนติเมตร สรุปได้ว่าการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิแอนิไลน์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่

ภาวะกรดของกรดซัลฟิวริก และกรดออกซาลิก ซึ่งงานที่ได้จะมีสมบัติการนำไฟฟ้าดีกว่าการสังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ภาวะเป็นกลางของโซเดียมเดซิลซัลเฟต ซึ่งอธิบายได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาระหว่างการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.31 พบว่า ชิ้นงาน PANI-SDS ค่ากระแสไฟฟ้าจะลดลงเรื่อย ๆ และมีค่าต่ำที่สุด เนื่องจากฟิล์มพอลิแอนิไลน์มีความต้านทานพื้นผิวมากขึ้น ทำให้สมบัติการนำไฟฟ้าลดลง



รูปที่ 4.30 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานเชิงสัมผัสกับฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ในภาวะที่เหมาะสมของแต่ละสารประกอบอิเล็กโทรไลต์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

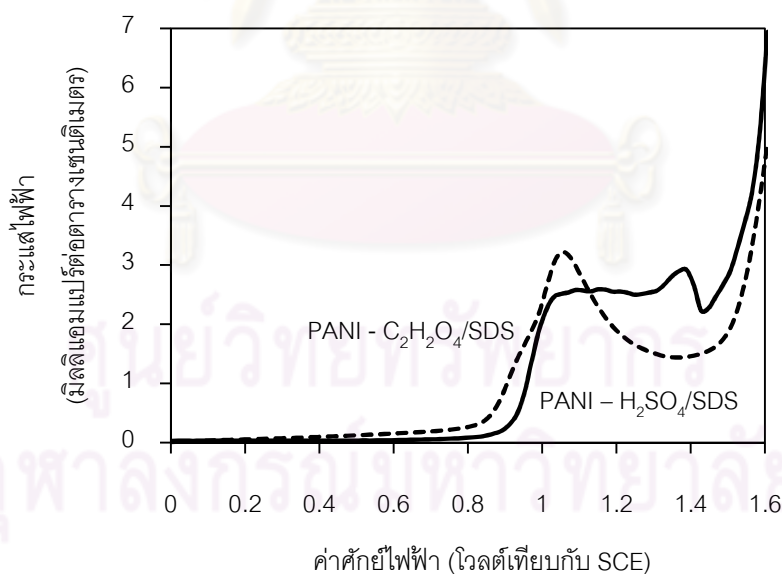


รูปที่ 4.31 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไอเซนชันของฟิล์มพอลิแอนิลีน

4.5 ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิแอนิลีนโดยการเติมสารละลายตัวเติม (Dopant)

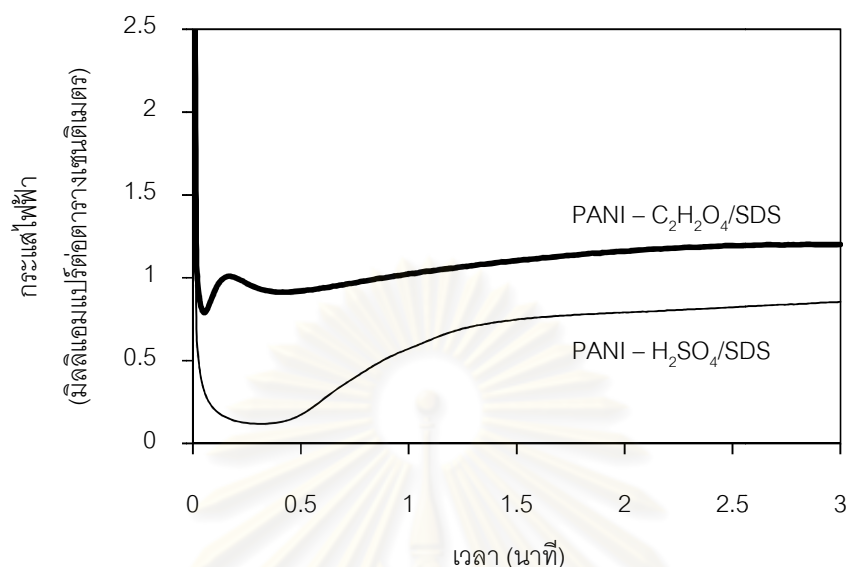
จากการศึกษาชิ้นงานของ PANI-H₂SO₄, PANI-C₂H₂O₄ และ PANI-SDS เป็นการสังเคราะห์พอลิแอนิลีน โดยที่สารประกอบอิเล็กโทรไลต์และสารตัวเติมเป็นสารเดียวกัน พบว่าฟิล์มพอลิแอนิลีนสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดี แต่จากการศึกษาค่าความต้านทานระหว่างหน้าสัมผัส พบว่า ฟิล์มพอลิแอนิลีนมีสมบัติในการนำไฟฟ้าไม่ดี โดย PANI-SDS จะมีค่าความต้านทานเชิงสัมผัสมากที่สุด ในงานวิจัยทำการศึกษาต่อโดยสังเคราะห์พอลิแอนิลีนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยการเติมสารละลายตัวเติมโซเดียมโอดีซิลซัลเฟต เนื่องจากโซเดียมโอดีซิลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีคุณสมบัติเป็นสารตัวเติมที่ดี [37] ดังนั้นทำการเติมสารละลายโซเดียมโอดีซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของ PANI-H₂SO₄ และ PANI-C₂H₂O₄ โดยแทนด้วยสัญลักษณ์ PANI-H₂SO₄/SDS และ PANI-C₂H₂O₄/SDS ตามลำดับ ขั้นแรกทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอนิลีนมอนอเมอร์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ มีค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของ PANI-H₂SO₄/SDS และ PANI-C₂H₂O₄/SDS ประมาณ 11.7 และ 7.45 มิลลิซีเมนต์เซนติเมตร ตามลำดับ และค่าความเป็นกรด-เบสประมาณ 1 โดยทำการตรวจกราดค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.2 ถึง 1.6 โวลต์เทียบกับ SCE ด้วยอัตราการตรวจกราด 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.32 พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอนิลีนมอนอเมอร์จะเริ่มเกิดที่ตำแหน่งเดียวกันประมาณ 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE ในการทดลองต่อไปจะนำค่าที่ได้มาทำการสังเคราะห์

พอลิแอนิไลน์โดยเทคนิคโพเทนชิโอสแตติก (ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่) ภาวะที่ใช้ในการเตรียมคือ ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 3 นาที จะเกิดฟิล์มสีเขียวเข้ม และพบว่าถ้าทำการสังเคราะห์ที่เวลามากขึ้นฟิล์มจะหลุดออกจากผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมขณะทำการล้างด้วยน้ำกลั่นหลังการสังเคราะห์ จากผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.33 พบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันของพอลิแอนิไลน์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยเติมสารตัวเติมโซเดียมเดซิลซัลเฟต เวลาในการเริ่มเกิดฟิล์มในระยะนิวเคลิเอชันจะน้อยลง และอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันมากขึ้น เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ของ PANI-H₂SO₄, PANI-C₂H₂O₄ และ PANI-SDS แสดงดังรูปที่ 4.31 จากการนำไปทดสอบค่าความต้านทานเชิงสัมผัส พบว่า PANI-H₂SO₄/SDS และ PANI-C₂H₂O₄/SDS จะมีค่าลดลงเหลือ 8±1 มิลลิโอมห์ต่อตารางเซนติเมตร แสดงว่ามีสมบัติในการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.34 ซึ่งสอดคล้องกับผลการเปลี่ยนแปลงของค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลา พบว่า ค่ากระแสไฟฟ้าคงที่ของชิ้นงาน PANI-H₂SO₄/SDS และ PANI-C₂H₂O₄/SDS มีค่าประมาณ 0.3 และ 0.9 มิลลิแอมแปร์ตามลำดับ มากกว่าในส่วนของชิ้นงาน PANI-H₂SO₄, PANI-C₂H₂O₄ และ PANI-SDS นอกจากนี้ พบว่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนของชิ้นงานที่เติมสารตัวเติมจะลดลง แสดงดังรูปที่ 4.34

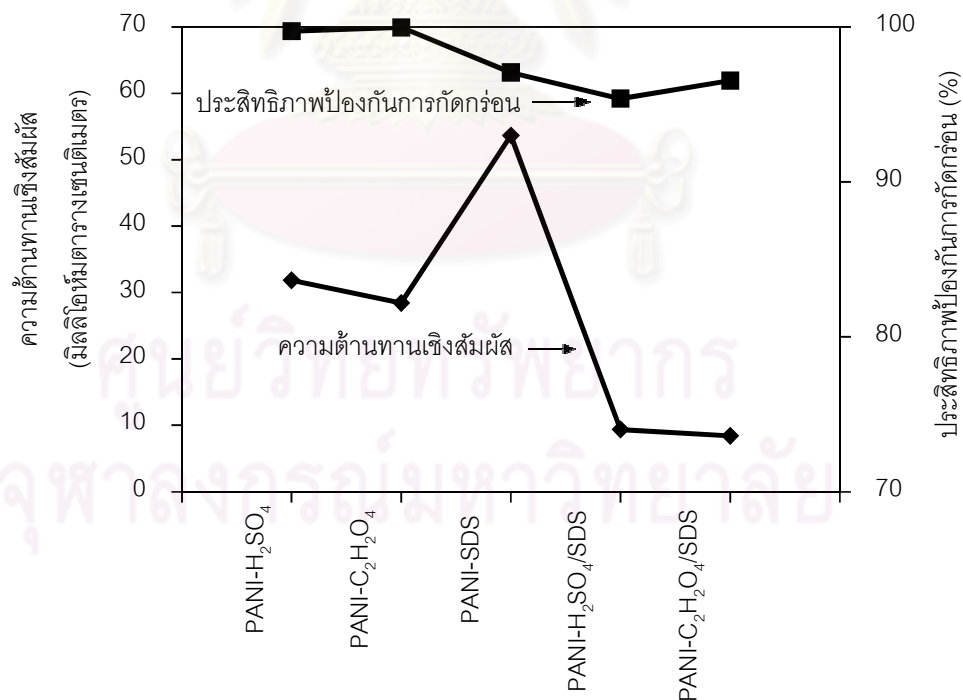


รูปที่ 4.32 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า (ออกซิเดชัน) ของพอลิแอนิไลน์

ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยเติมสารตัวเติมโซเดียมเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร



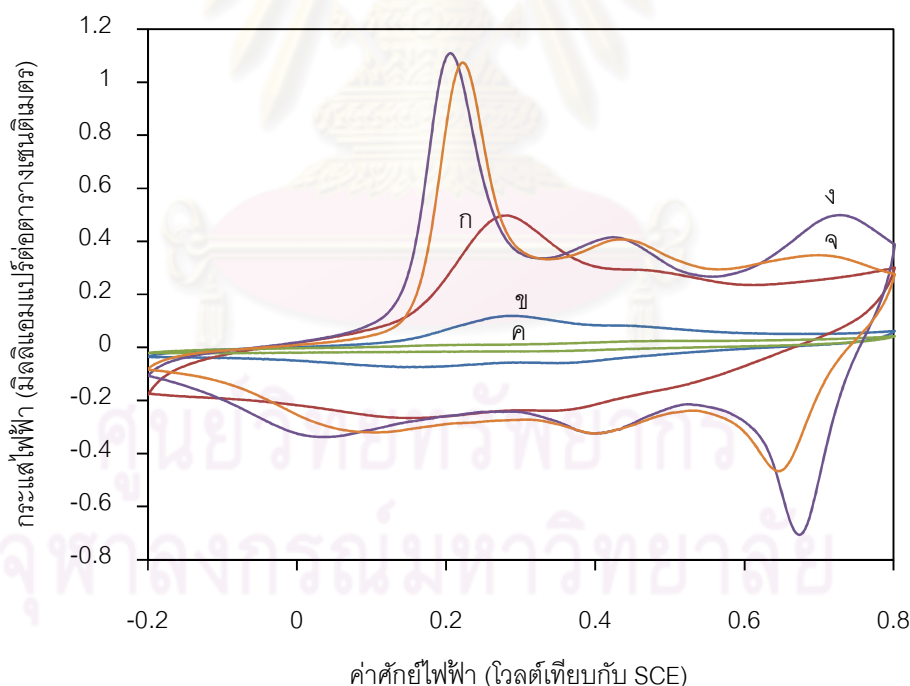
รูปที่ 4.33 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอร์ชั้นของพอลิแอนิลีนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยเติมสารตัวเติมโซเดียมเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE ระยะเวลา 3 นาที



รูปที่ 4.34 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานเชิงสัมพัทธ์ และประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนกับฟิล์มพอลิแอนิลีนที่สังเคราะห์ในภาวะที่เหมาะสมของแต่ละสารประกอบอิเล็กโทรไลต์

4.6 การศึกษาสมบัติของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ทางเคมีไฟฟ้า

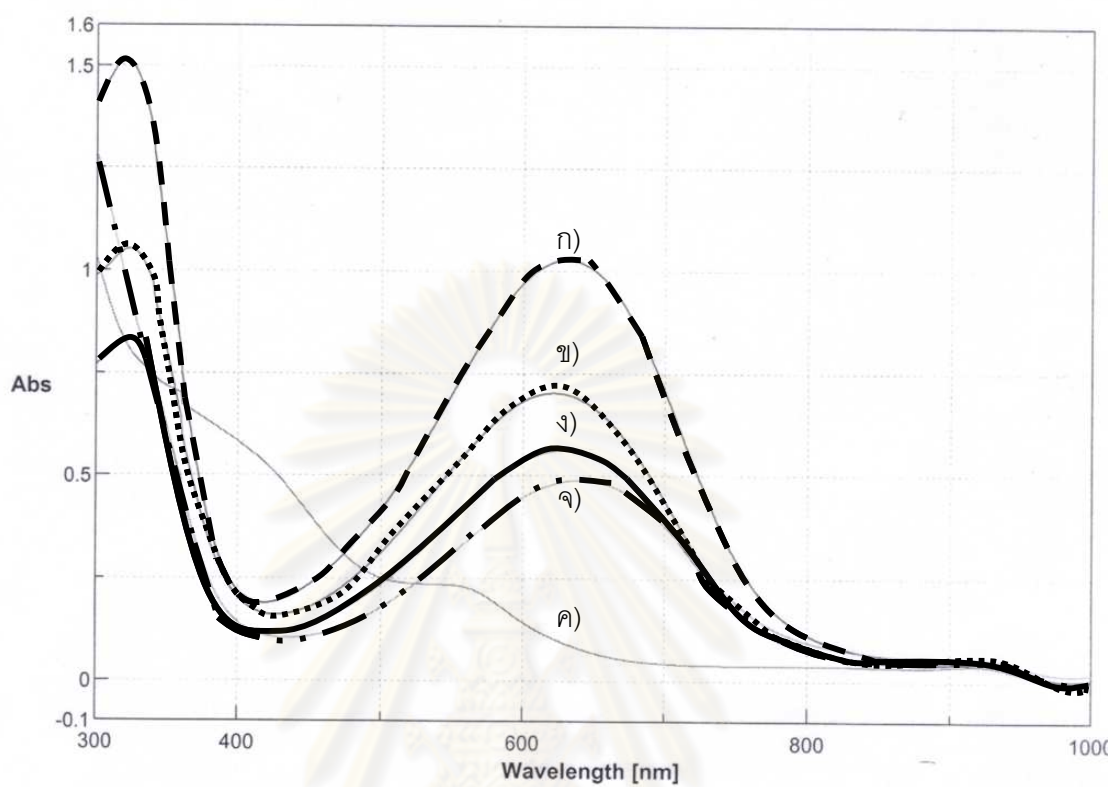
จากการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิแอนิไลน์บนเหล็กกล้าไร้สนิมที่ภาวะต่าง ๆ แล้วนำมาศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ทำการตรวจกราฟวิเคราะห์ค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.2 ถึง 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE ด้วยอัตราการตรวจกราฟวิเคราะห์ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.35 พบตำแหน่งพีการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของพอลิแอนิไลน์ 3 แห่ง ดังนี้ ที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.2 โวลต์เทียบกับ SCE เกิดจากการเปลี่ยนรูปของพอลิแอนิไลน์ระหว่าง Leucoemeraldine (LE) กับ Emeraldine base (EB) และพีคที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.7 โวลต์เทียบกับ SCE เกิดจากการเปลี่ยนรูประหว่าง Emeraldine base (EB) กับ Pernigraniline (PE) และที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.4 โวลต์เทียบกับ SCE คาดว่าจะเป็นพีคของสารเบนโซควิโนน ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของสาร (degradation product) จะเกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยา อิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันของพอลิแอนิไลน์ [30, 37] จากผลการทดลองเป็นการแสดงโครงสร้างที่แตกต่างกันของพอลิแอนิไลน์ทั้ง 3 แบบ



รูปที่ 4.35 กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ได้ทดสอบในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ก) PANI-H₂SO₄ ข) PANI-C₂H₂O₄ ค) PANI-SDS ง) PANI-H₂SO₄/SDS และ จ) PANI-C₂H₂O₄/SDS

4.7 การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มพอลิแอนิไลน์

สมบัติทางแสงของพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีความสำคัญในการระบุการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุลที่ส่งผลกระทบต่อสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ ทำการศึกษาด้วยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy ในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 1000 นาโนเมตร โดยละลายฟิล์มพอลิแอนิไลน์ในสารละลายนอร์มอลเมทิลพิโรลดีโนน (NMP) จากรูปที่ 4.36 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล ของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่ภาวะต่าง ๆ พบว่า การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 325 นาโนเมตร ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (Electronic transition) จากพลังงานของออร์บิทัล π ไปยัง π^* ของวงแหวนเบนซีนเกิดการเปลี่ยนที่บนตำแหน่งอะตอมไนโตรเจนในส่วนวงแหวนเบนซีนออกไซด์ ส่วนการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 655 นาโนเมตร เกิดจากการกระตุ้นของอิเล็กตรอนจากระดับชั้นพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (HOMO, π_p) ของวงแหวนเบนซีนออกไซด์ไปยังระดับชั้นพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (LUMO, π_o) ในส่วนวงแหวนควิโนนออกไซด์ และพบว่าชั้นงานของ PANI-H₂SO₄/SDS และ PANI-C₂H₂O₄/SDS ค่าการดูดกลืนแสงมีแนวโน้มลดลง คาดว่าเกิดจากการโปรโตเนชันหรือเพิ่มโปรตอนบางส่วนที่วงแหวนควิโนนออกไซด์ของพอลิแอนิไลน์ จากงานวิจัยของ Taka และคณะ [43] รายงานว่าตำแหน่งการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 325 และ 605 นาโนเมตร เป็นของพอลิแอนิไลน์อยู่ในรูปของ Emeridine base (EM) โดยที่ความเข้มข้นของฟีกจะบอกถึงระดับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิเมอร์ [27] ดังนั้นอธิบายได้ว่าชั้นงาน PANI-H₂SO₄, PANI-C₂H₂O₄, PANI-SDS, PANI-H₂SO₄/SDS และ PANI-C₂H₂O₄/SDS มีโครงสร้างแบบ Emeridine base อยู่ในรูปที่ไม่นำไฟฟ้า หรือนำไฟฟ้าได้น้อยมาก จากผลดังกล่าวไม่สอดคล้องกับผลในตอนที่ 4.6 เนื่องจากสามารถศึกษาสมบัติของพอลิแอนิไลน์ด้วยวิธีเคมีไฟฟ้าได้ คาดว่าเกิดจากปริมาณของสารละลายนอร์มอลเมทิลพิโรลดีโนนที่ใช้ละลายฟิล์มมากเกินไปทำให้เกิดการเสียโปรตอน (deprotonation) เนื่องจากหมู่คาร์บอนิล (C = O) ในสารละลายนอร์มอลเมทิลพิโรลดีโนนเกิดพันธะไฮโดรเจนกับสารละลายตัวเติมแทน ทำให้เกิดยับยั้งกระบวนการ doping [30] หรืออาจเกิดจากความเข้มข้นของโปรตอนในสารตัวเติมไม่เพียงพอในการเปลี่ยนรูปจาก Emeridine base (ไม่นำไฟฟ้า) ไปเป็น Emeridine salt [30]



รูปที่ 4.36 สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ ก) PANI-H₂SO₄ ข) PANI-C₂H₂O₄ ค) PANI-SDS ง) PANI-H₂SO₄/SDS และ จ) PANI-C₂H₂O₄/SDS

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์บนเหล็กกล้าไร้สนิมโดยให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ พบว่า ตัวแปรที่ศึกษาคือ ค่าศักย์ไฟฟ้า เวลาในการสังเคราะห์ และความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์ มีผลต่อการป้องกันการกัดกร่อนของชิ้นงานโดยทดสอบในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ดังนี้ การศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร พบว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิแอนิไลน์จะเกิดในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้า 0.75 ถึง 1.2 โวลต์เทียบกับ SCE โดยชิ้นงาน PANI-H₂SO₄ ที่ได้จากการเตรียมที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE ความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลาการสังเคราะห์ 30 นาที ให้ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนมากที่สุดถึงร้อยละ 99.7 และมีค่าความต้านทานเชิงสัมพัทธ์ที่แรงโมเมนต์ทอร์คที่ 100 ปอนด์แรงนิ้ว คือ 32 มิลลิโหนดตารางเซนติเมตร

การศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์ในสารละลายกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร พบว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิแอนิไลน์จะเกิดในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้า 0.9 ถึง 1.1 โวลต์เทียบกับ SCE โดยชิ้นงาน PANI-C₂H₂O₄ ที่ได้จากการเตรียมที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE ความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลาการสังเคราะห์ 20 นาที ให้ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนมากที่สุดถึงร้อยละ 100 และมีค่าความต้านทานเชิงสัมพัทธ์ที่แรงโมเมนต์ทอร์คที่ 100 ปอนด์แรงนิ้ว คือ 28.4 มิลลิโหนดตารางเซนติเมตร

การศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์พอลิแอนิไลน์ในสารละลายโซเดียมเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร พบว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิแอนิไลน์จะเกิดในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 ถึง 1.0 โวลต์ เทียบกับ SCE โดยชิ้นงาน PANI-SDS ที่ได้จากการเตรียมที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.85 โวลต์ เทียบกับ SCE ความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ระยะเวลาการสังเคราะห์ 20 นาที ให้ค่าประสิทธิภาพป้องกันการกัดกร่อนมากที่สุดถึงร้อยละ 97.1 และมีค่าความต้านทานเชิงสัมพัทธ์ที่แรงโมเมนต์ทอร์คที่ 100 ปอนด์แรงนิ้ว คือ 53.7 มิลลิโหนดตารางเซนติเมตร

จากการศึกษาผลการเติมสารตัวเติม พบว่า PANI-H₂SO₄/SDS และ PANI-C₂H₂O₄/SDS มีสมบัติการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยให้ค่าความต้านทานเชิงสัมพัทธ์คือ 8.1 และ 7.6 มิลลิโหนดตาราง

เซนติเมตร ตามลำดับ และจากการศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มพอลิแอนิลีน พบว่าโครงสร้างของพอลิแอนิลีนที่สังเคราะห์ได้อยู่ในรูปของ Emeridine base

5.2 ข้อเสนอแนะในงานวิจัย

1. ในขั้นตอนการทำความสะอาดผิวเหล็กกล้าไร้สนิมหลังจากแช่แอซีโตน ถ้ายังไม่ได้ทำการทดลองทันทีควรแช่ไว้ในน้ำปราศจากไอออน เพื่อป้องกันการเกิดของออกไซด์ฟิล์ม

2. การปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้า ควรทำการสังเคราะห์ที่อัตราส่วนของสารประกอบอิเล็กโทรไลต์และมอนอเมอร์ของแอนิลีนมากขึ้น หรือศึกษาถึงความเข้มข้นของสารประกอบอิเล็กโทรไลต์ (supporting electrolyte) และเลือกใช้สารตัวเติมที่มีคุณสมบัติเป็นกรด

3. ในการเลือกใช้สารประกอบอิเล็กโทรไลต์ประเภทสารลดแรงตึงผิว (surfactant) อาจเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีคุณสมบัติเป็นกรด เช่น กรดโดเดซิลเบนซีนซัลโฟนิค (Dodecylbenzenesulfonic acid)

รายการอ้างอิง

- [1] Kumar, D., and Sharma, R. C. Advance in conductive polymers. European Polymer, 34 (1998): 1053-1060.
- [2] วันชัย เลิศวิจิตรจรัส, โกสินทร์ หาชะวี และ อำนาจ สิทธีตตระกุล, “พัฒนาการของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและการนำไปใช้งาน”, วารสารส่งเสริมเทคโนโลยี 33, 189 (ตุลาคม 2549): 132-138.
- [3] Bredas, J. L., and Street, G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conductive Polymers. Accounts of Chemical Research, 18 (1985): 309-315.
- [4] Umut B. Synthesis and characterization of conducting copolymers of carboxylic acid multithiophene functionalized monomers. Master's Thesis, Department of chemistry, Faculty of science, Middle East Technical University, 2003.
- [5] Heeger, A.J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymer: The fourth generation of polymeric materials. Reviews of Modern Physics, 73 (2001): 681-700.
- [6] Wallace, G., Spinks, G., Kane-Maguire, L., and Teasdale, P. Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems. 2nd edition, New York CRC Press, 2002.
- [7] Nalwa, H.S. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. Vol 2, John Wiley & Sons, 1997.
- [8] Stenger-Smith, J.D. Intrinsically Electrically Conducting Polymers, synthesis, characterization, and their applications. Progress of Polymer Science, 23 (1998): 57-59.
- [9] Cynthia G, Z. Handbook of Electrochemistry, Elsevier B.V, 2007.
- [10] Plether, D. and Weinberg, F. Industrial electrochemical, Chapman and Hill, 1990.

- [11] Bard, A.J., and Faulkner L.R. Electrochemical Method: Fundamental and Application. 2nd edition, John Wiley & Sons, 2001.
- [12] ไสภณ พวงพันธ์บุตร. การสังเคราะห์ 1, 2-โพรเพนไดออกซอกจากกลีเซอรอลในภาวะกรดด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [13] Rahman, A., Kumar, P., Park, D., and Shim, Y. Electrochemical Sensors Based on Organic Conjugated Polymers. Sensors, 8 (2008): 118-141.
- [14] Analytical & Virtual Instrumentation Applications Lab. Cyclic Voltammetry [online]. 2010. Available from: <http://220.227.100.58/Experiments/experiments.aspx> [2011, January]
- [15] Kiralp, S. Synthesis of conductive block copolymers and their use in the immobilization of invertase and polyphenol oxidase enzyme. Master's Thesis, Department of chemistry, Faculty of science, Middle East Technical University, 2003.
- [16] Inzelt, G. Conducting Polymers A New Era in Electrochemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [17] Basic of Electrochemical Corrosion Measurement. Review of the Electrochemical Basic of Corrosion [online]. 2010. Available from: http://www.gamry.com/App_Notes/DC_Corrosion/GettingStartedWithEchemCorrMeasurements.htm [2011, January]
- [18] ณรงค์ ผึ้งวิวัฒน์. การกัดกร่อนและการเลือกใช้วัสดุ. กรุงเทพฯ: จีวีซีการพิมพ์, 2549.
- [19] สุภาพรณ ลิ้มระนางกุล และเสาวลักษณ์ ผลาพิบูลย์. การศึกษาการกัดกร่อนของโลหะที่ผ่านการเคลือบ. รายงานโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมสร้างประสบการณ์, สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.
- [20] Sathiyarayanan, S., Devi, S., and Venkatachari, G. Corrosion protection of stainless steel by electropolymerised pani coating. Progress in Organic Coatings, 56 (2006): 114-119.

- [21] Ozyilmaz, A. T., Erbil, M., and Yazici, B. The corrosion behaviours of polyaniline coated stainless steel in acidic solutions. *Thin Solid Films*, 496 (2006): 431-437.
- [22] Huh, J. H., Oh, E. J., and Cho, J. H. Corrosion characteristics of electrochemically prepared phosphate doped polyaniline films in acidic chloride environments. *Synthetic Metals*, 153 (2005): 13-16.
- [23] Sazou, D., Kourouzidou, M., and Pavlidou, E. Potentiodynamic and potentiostatic deposition of polyaniline on stainless steel: Electrochemical and structural studies for a potential application to corrosion control. *Electrochimica Acta*, 52 (2007): 4385-4397.
- [24] Shabani-Nooshabadi, M., Ghoreishi, S. M., and Behpour, M. Electropolymerized polyaniline coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance. *Electrochimica Acta*, 54 (2009): 6989-6995.
- [25] Rahman, S. U., and Ba-Shammakh, M. S. Thermal effects on the process of electropolymerization of pyrrole on mild steel. *Synthetic Metals*, 140 (2004): 207-233.
- [26] Hasanov, R., and Bilgic, S. Monolayer and bilayer conducting polymer coatings for corrosion protection of steel in 1 M H₂SO₄ solution. *Progress in Organic Coatings*, 64 (2009): 435-445.
- [27] Fenelon, M., and Breslin, B. An investigation into the degradation of polyaniline films grown on iron from oxalic acid, *Synthetic Metals*. 144 (2004): 125-131.
- [28] Fenelon, M., and Breslin, B. Polyaniline-coated iron: studies on the dissolution and electrochemical activity as a function of pH. *Surface & Coatings Technology*, 190 (2005): 264– 270.
- [29] พรชัย ชินสา. การเตรียมแผ่นนำกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้วชนิดคาร์บอนคอมพอสิตเคลือบโลหะ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.

- [30] Pruneanu, S., Veress, E., Marian, I., and Oniciu, L. Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV – Vis absorption spectroscopy. Materials Science 34 (1999): 2733-2739.
- [31] Kitikiatsophon. S. Preparations and characterizations of polyaniline films for gas sensor application. Master's Thesis, Faculty of science, The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, 1999.
- [32] Iroh, J. O., Zhu, Y., Shah, K., Levine, K., Rajagopalan, R., Uyar, T., Donley, M., Mantz, R., Johnson, J., Voevodin, N., Balbyshev, V. N., and Khramov, A. N. Electrochemical synthesis: a novel technique for processing multi-functional coatings. Progress in Organic Coatings, 47 (2003): 365-375.
- [33] Yano, J., Yoshikawa, K., and Kitani, A. Kinetic Study of the Electropolymerization of Aniline Using Chronoamperometric Techniques. Analytical Science, 13 (1997): 741-746.
- [34] สมศักดิ์ สุภสิทธิ์มงคล และณรงค์ ฝั่งวิวัฒน์, การเคลือบผิวอะลูมิเนียมผสม เกรด 6061 ด้วยพอลิเมอร์เพื่อป้องกันการกัดกร่อนโดยเทคนิค, วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, 12 (2545): 40-47.
- [35] Pournaghi-Azar, M. H., and Habibi, A. Palladized aluminum as a novel substrate for electrosynthesis of polyaniline in sulfuric acid solution. Solid State Electrochem 11 (2007): 505-513.
- [36] Soto, J. P., Diaz, F. R., Del Valle, M. A., Velez, J. H., and East, G. A. Nucleation and growth mechanisms during electropolymerization of substituted 3-alkylthiophenes. Applied Surface Science 254 (2008): 3489-3496.
- [37] De Albuquerque Maranhao, S.L., and Torresi, R. M. Quartz crystal microbalance study of charge compensation process in polyaniline films doped with surfactant anions. Electrochimica Acta 44 (1999): 1879-1885.
- [38] Saidman, S. B., and Vela, M. E. Electropolymerization of pyrrole onto aluminium from alkaline solutions containing a surfactant. Thin Solid Films 493 (2005): 96-103.

- [39] He, Y. Interfacial synthesis and characterization of polyaniline nanofibers. Materials Science and Engineering 126 (2005): 76-79.
- [40] Arora, M., Luthra, V., Singh, R., and Gupta, S.K. Study of vibrational spectra of polyaniline doped with sulfuric acid and phosphoric acid. Applied Biochemistry and Biotechnology 96 (2001): 173-181.
- [41] Shah, K., and Iroh, J. Electrochemical synthesis and corrosion behavior of poly (*N*-ethyl aniline) coatings on Al-2024 alloy. Synthetic Metals 132 (2002): 35-41.
- [42] Taka, T., Laakso, J., and Levon, K. Conductivity and structure of DBSA-protonated polyaniline. Solid State Communications, 92 (1994): 393-396.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการคำนวณ

ก - 1 ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากักตัวของเหล็กกล้าไร้สนิมที่ไม่ได้เคลือบทดสอบในสารละลายกรดซัลฟิวริก

พื้นที่ผิวทดสอบของเหล็กกล้าไร้สนิม = 0.336 ตารางเซนติเมตร

ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากักตัวของเหล็กกล้าไร้สนิม, $I_{corr(ss)} = 1.013$ มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

ก - 2 ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากักตัวของเหล็กกล้าไร้สนิม และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิเอทิลีนที่สังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริก

ตัวแปรที่ศึกษา : ค่าศักย์ไฟฟ้า

ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ :

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ : กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

แอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

เวลาในการสังเคราะห์ : 60 นาที

สารทดสอบการกักตัวของเหล็กกล้าไร้สนิม : กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

ตาราง ก1 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากักตัวของเหล็กกล้าไร้สนิม และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิเอทิลีนที่สังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริก ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ

ค่าศักย์ไฟฟ้า (โวลต์เทียบกับ SCE)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากักตัวของเหล็กกล้าไร้สนิม ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
0.75	18.90	29.80	21.20	23.30 ± 5.7
0.80	5.05	6.52	9.73	7.10 ± 2.4
0.85	16.70	15.90	16.60	16.40 ± 0.4
0.90	18.90	45.70	27.20	30.60 ± 13.7
0.95	35.50	65.20	58.90	53.20 ± 15.6

ตัวแปรที่ศึกษา : เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์

ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ :

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ : กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

แอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

ค่าศักย์ไฟฟ้า : 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE

สารทดสอบการกัดกร่อน : กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

ตาราง ก2 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริก ที่เวลาในการสังเคราะห์ต่าง ๆ

เวลา (นาที)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
20	118.90	119.20	117.88	118.66 ± 0.7
25	5.28	5.04	4.98	5.10 ± 0.2
30	5.58	1.92	0.66	2.72 ± 2.6
45	4.39	4.76	7.38	5.51 ± 1.6
60	5.05	6.52	9.73	7.10 ± 2.4
75	9.13	8.30	8.52	8.65 ± 0.4
90	19.43	19.41	9.76	16.20 ± 5.6

ตัวแปรที่ศึกษา : ความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์

ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ :

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ : กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

แอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1-0.5 โมลต่อลิตร

ค่าศักย์ไฟฟ้า : 0.8 โวลต์เทียบกับ SCE

เวลาในการสังเคราะห์ : 30 นาที

สารทดสอบการกัดกร่อน : กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

ตาราง ก3 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริก ที่ความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์ต่าง ๆ

ความเข้มข้นของ แอนิไลน์ มอนอเมอร์ (โมลต่อลิตร)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
0.1	5.58	1.92	0.66	2.72 ± 2.6
0.2	18.84	15.20	26.10	20.05 ± 5.5
0.3	34.50	33.55	31.40	33.15 ± 1.6
0.4	64.05	67.33	64.17	65.18 ± 1.9
0.5	374	246	317.95	312.65 ± 64.2

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ก - 3 ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิเอนิลีนที่สังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิก

ตัวแปรที่ศึกษา : ค่าศักย์ไฟฟ้า

ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ :

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ : กรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

แอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

เวลาในการสังเคราะห์ : 60 นาที

สารทดสอบการกัดกร่อน : กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

ตาราง ก4 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิเอนิลีนที่สังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิก ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ

ค่าศักย์ไฟฟ้า (โวลต์เทียบกับ SCE)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
0.90	61.77	58.03	56.54	58.78 ± 2.7
0.95	39.88	43.22	36.76	39.95 ± 3.2
1.00	39.69	48.12	45.54	44.45 ± 4.3
1.05	78.72	67.27	78.57	74.85 ± 6.6
1.10	120.70	122.40	118.90	120.67 ± 1.8

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตัวแปรที่ศึกษา : เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์

ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ :

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ : กรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

แอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

ค่าศักย์ไฟฟ้า : 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE

สารทดสอบการกัดกร่อน : กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

ตาราง ก5 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิก ที่เวลาในการสังเคราะห์ต่าง ๆ

เวลา (นาที)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
10	7.61	13.41	17.53	12.85 ± 5.0
15	9.61	3.25	3.38	5.42 ± 3.6
20	0.22	0.21	0.38	0.27 ± 0.1
30	29.95	41.51	37	36.15 ± 5.8
45	38.80	33.40	42.10	38.10 ± 4.4
60	39.88	43.22	36.76	39.95 ± 3.2

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตัวแปรที่ศึกษา : ความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์

ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ :

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ : กรดออกซาลิกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

แอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.05-0.4 โมลต่อลิตร

ค่าศักย์ไฟฟ้า : 0.95 โวลต์เทียบกับ SCE

เวลาในการสังเคราะห์ : 20 นาที

สารทดสอบการกัดกร่อน : กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

ตาราง ก6 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของกรดออกซาลิก ที่ความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์ต่าง ๆ

ความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์ (โมลต่อลิตร)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
0.05	6.32	7.68	4.97	6.32 ± 1.4
0.1	0.22	0.21	0.38	0.27 ± 0.1
0.2	5.12	6.46	7.67	6.41 ± 1.3
0.3	64.05	67.33	64.17	65.18 ± 1.9
0.4	36.48	37.15	38.18	37.27 ± 0.9

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ก - 4 ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากักถ่วง และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ ที่สังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมเดซิลซัลเฟต

ตัวแปรที่ศึกษา : ค่าศักย์ไฟฟ้า

ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ :

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ : โซเดียมเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร

แอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

เวลาในการสังเคราะห์ : 60 นาที

สารทดสอบการกักถ่วง : กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

ตาราง ก7 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากักถ่วง และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมเดซิลซัลเฟต ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ

ค่าศักย์ไฟฟ้า (โวลต์ เทียบกับ SCE)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากักถ่วง ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
0.80	77.56	73.88	81.63	77.69 ± 3.9
0.85	54.46	48.80	57.51	53.59 ± 4.4
0.90	78.93	65.38	93.71	79.34 ± 14.2
0.95	170.30	169.80	188.50	176.20 ± 10.7
1.00	305.90	285.90	275	288.93 ± 15.7

ตัวแปรที่ศึกษา : เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์

ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ :

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ : โซเดียมโตะเดซิลซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร

แอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

ค่าศักย์ไฟฟ้า : 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE

สารทดสอบการกัดกร่อน : กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

ตาราง ก8 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมโตะเดซิลซัลเฟต ที่เวลาในการสังเคราะห์ต่าง ๆ

เวลา (นาที)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
10	88.08	93.26	90.57	90.64 ± 2.6
15	54.29	60.32	58.36	57.66 ± 3.1
20	29.87	30.09	29.16	29.71 ± 0.5
30	38.25	36.73	40.11	38.36 ± 1.7
45	50.19	51.16	49.08	50.14 ± 1.0
60	54.46	48.80	57.51	53.59 ± 4.4

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตัวแปรที่ศึกษา : ความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์

ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ :

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ : โซเดียมไดโครเมตซัลเฟตเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร

แอนิไลน์มอนอเมอร์เข้มข้น 0.1-0.5 โมลต่อลิตร

ค่าศักย์ไฟฟ้า : 0.85 โวลต์เทียบกับ SCE

เวลาในการสังเคราะห์ : 20 นาที

สารทดสอบการกัดกร่อน : กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

ตาราง ก9 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน และค่าการยึดติดของฟิล์มพอลิแอนิไลน์ที่สังเคราะห์

ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโซเดียมไดโครเมตซัลเฟต ที่ความเข้มข้นของแอนิไลน์มอนอเมอร์ต่าง ๆ

ความเข้มข้นของ แอนิไลน์ มอนอเมอร์ (โมลต่อลิตร)	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
0.1	29.87	30.09	29.16	29.71 ± 0.5
0.2	47.15	45.19	49.28	47.21 ± 2.0
0.3	60.85	75.18	55.58	63.87 ± 10.1
0.4	161.50	165.61	192.10	173.07 ± 16.6
0.5	335.60	351.90	346.10	344.53 ± 8.3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ

ข - 1 การคำนวณค่าความต้านทานระหว่างหน้าสัมผัสของชิ้นงาน (Interfacial Contact Resistance, ICR)

$$\text{สมการหาค่าความต้านทานเชิงสัมผัส (ICR)} = \frac{[(R_2 \times A_2) - (R_1 \times A_1)]}{2}$$

R_1 = ค่าความต้านทานสัมผัสของเครื่องมือวัด (โอห์ม)

R_2 = ค่าความต้านทานสัมผัสต่อนมีชิ้นงาน (โอห์ม)

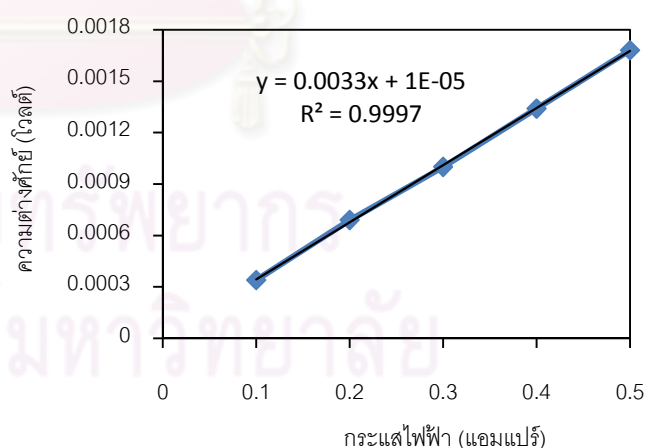
A_1 = พื้นที่ผิวสัมผัสของผ้าคาร์บอน (ตารางเซนติเมตร)

A_2 = พื้นที่ผิวสัมผัสของชิ้นงาน (ตารางเซนติเมตร)

ค่าความต้านทานสัมผัสของเครื่องมือ R_1

พล็อตกราฟระหว่างค่าความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้า จากนั้นคำนวณหาความต้านทานโดยสมการกฎของโอห์ม $V=IR$

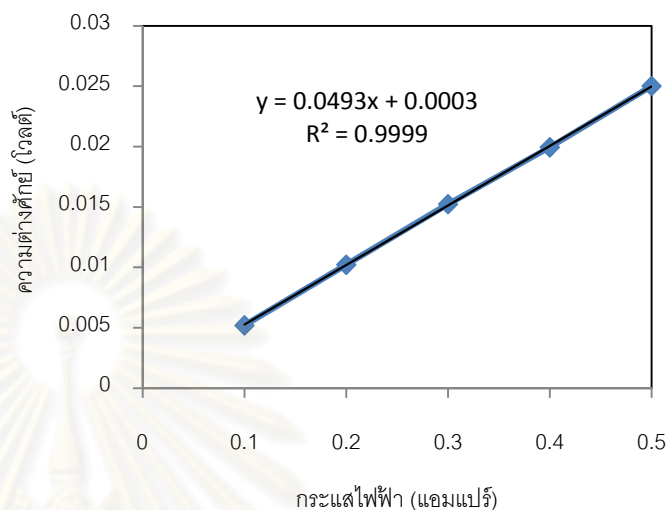
กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)
0.1	3.40E-04
0.2	6.90E-04
0.3	1.00E-03
0.4	1.34E-03
0.5	1.68E-03



จากกราฟ ค่าความต้านทาน $R_1 = 0.0033$ โอห์ม

ค่าความต้านทานของชิ้นงาน R_2

กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)
0.1	5.20E-03
0.2	1.02E-02
0.3	1.52E-02
0.4	1.99E-02
0.5	2.50E-02



จากกราฟ ค่าความต้านทาน $R_2 = 0.0493$ โอห์ม

คำนวณสภาพต้านทานทางไฟฟ้าของชิ้นงานจากสมการที่ (3.2)

พื้นที่ผิวสัมผัสของผ้าคาร์บอน (A_1) = 4.08 ตารางเซนติเมตร พื้นที่ผิวสัมผัสของชิ้นงาน (A_2) = 0.6

ตารางเซนติเมตร

$$ICR = \frac{[(R_2 \times A_2) - (R_1 \times A_1)]}{2}$$

$$= 0.0081 \text{ โอห์มตารางเซนติเมตร}$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ข - 2 การคำนวณน้ำหนักสมมูลของชิ้นงาน (Equivalent weight, EW)

$$EW = \frac{MW}{n}$$

โดยที่ MW คือ น้ำหนักอะตอมของสาร
n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายโอนต่อโมเลกุลได้

- เหล็กกล้าไร้สนิม

MW_{SS} เท่ากับ 55.847 (คิดเทียบจากเหล็ก, Fe)

n_{SS} เท่ากับ 2

$$EW = 55.847 / 2 = 27.92$$

- พอลิเอทิลีน [23]

MW_{PANI} เท่ากับ 93.13

n_{PANI} เท่ากับ 0.5

$$EW = 93.13 / 0.5 = 186.26$$

ข - 3 การคำนวณประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า

$$\text{ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า} = \frac{mnF}{MWt} \times 100$$

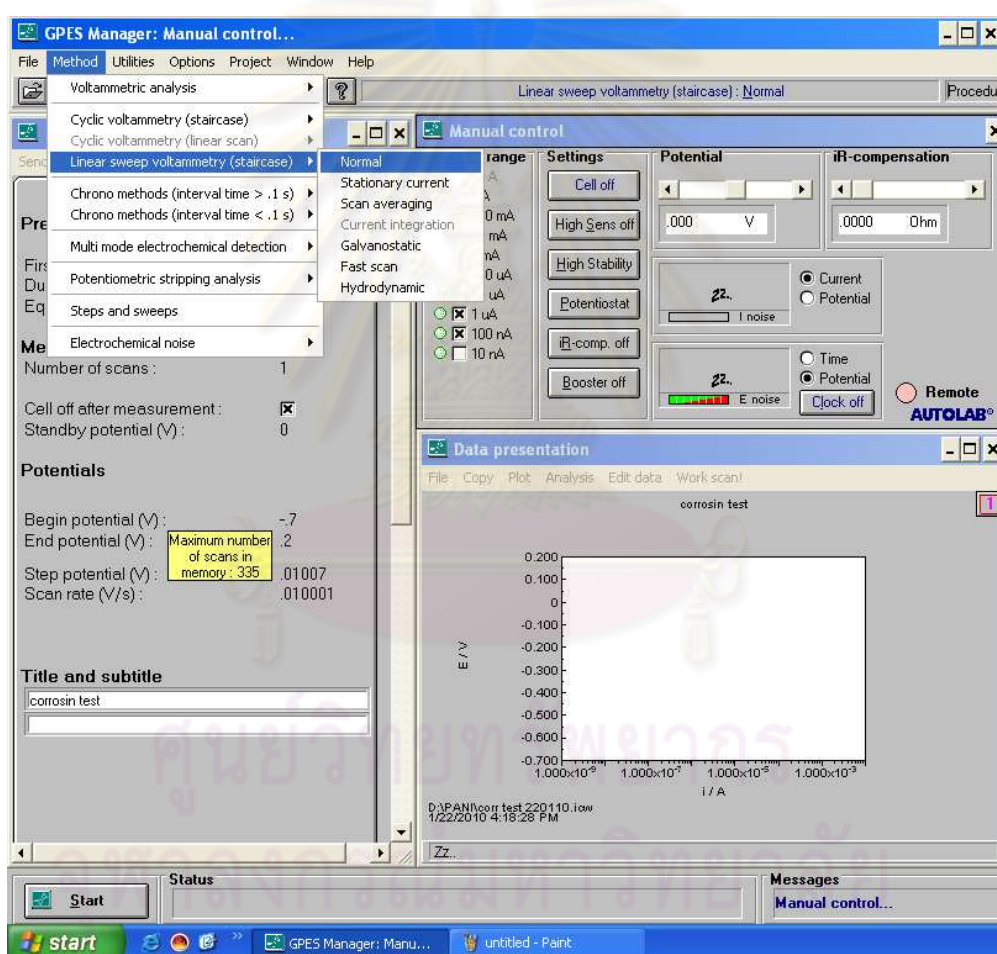
เมื่อ m = มวลของสารที่เกิดปฏิกิริยา (กรัม)
MW = น้ำหนักอะตอมของสาร
t = เวลาที่ใช้ (นาท)
N = จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายโอนต่อโมเลกุลได้
F = ค่าคงที่ฟาราเดย์ เท่ากับ 96485 (คูลอมบ์ต่ออิตัวเลขหนึ่ง)

ภาคผนวก ค

ขั้นตอนการทดสอบและวิเคราะห์หาตัวแปรการกัดกร่อนโดยวิธี Tafel slope analysis ด้วยโปรแกรม GPES

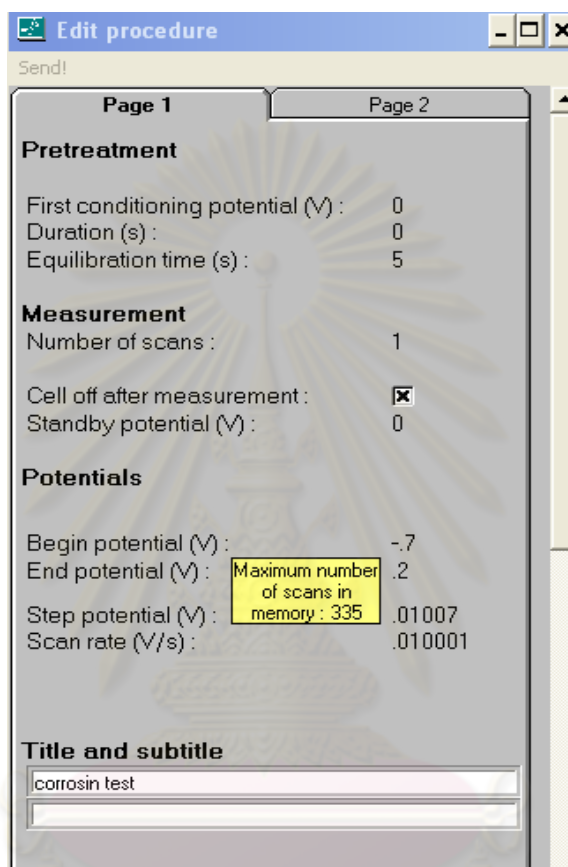
- ขั้นตอนในการทดสอบหาอัตราการกัดกร่อน

1. เปิดโปรแกรม GPES เลือกเมนู Method → Linear sweep voltammetry (staircase): Normal ดังแสดงในรูป ค.1



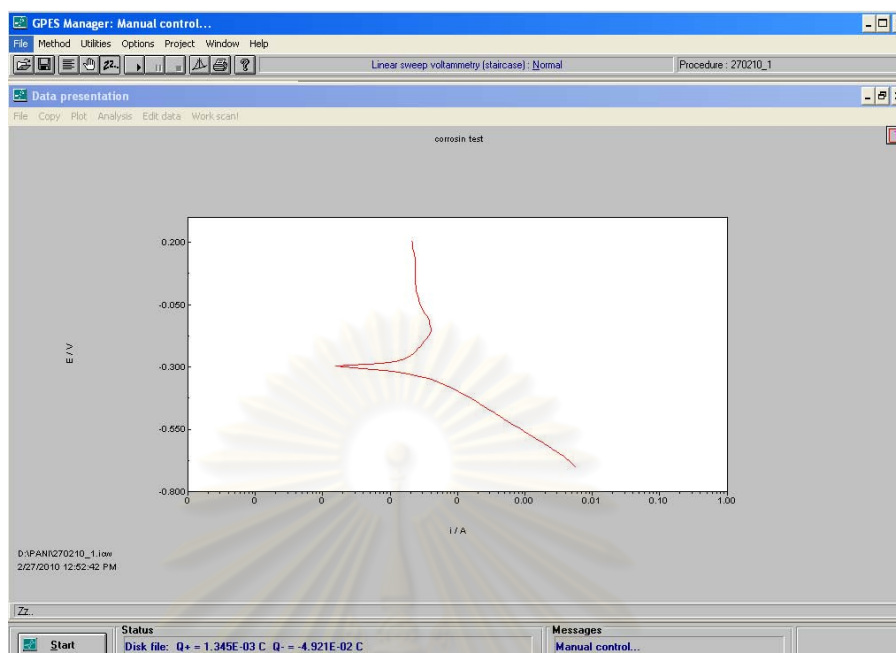
รูปที่ ค.1 การเปิดโปรแกรม GPES

2. ใน page 1 ให้กำหนดพารามิเตอร์เบื้องต้นที่ใช้ในการทดสอบได้แก่ Begin potential (V), End potential (V), Step potential (V), Scan rate (V/s) ดังแสดงในรูป ค.2 และสามารถระบุรายละเอียดโดยป้อนชื่อชิ้นงานในส่วนของ Title and subtitle



รูปที่ ค.2 การป้อนค่าพารามิเตอร์ในการทดสอบด้วยโปรแกรม GPES

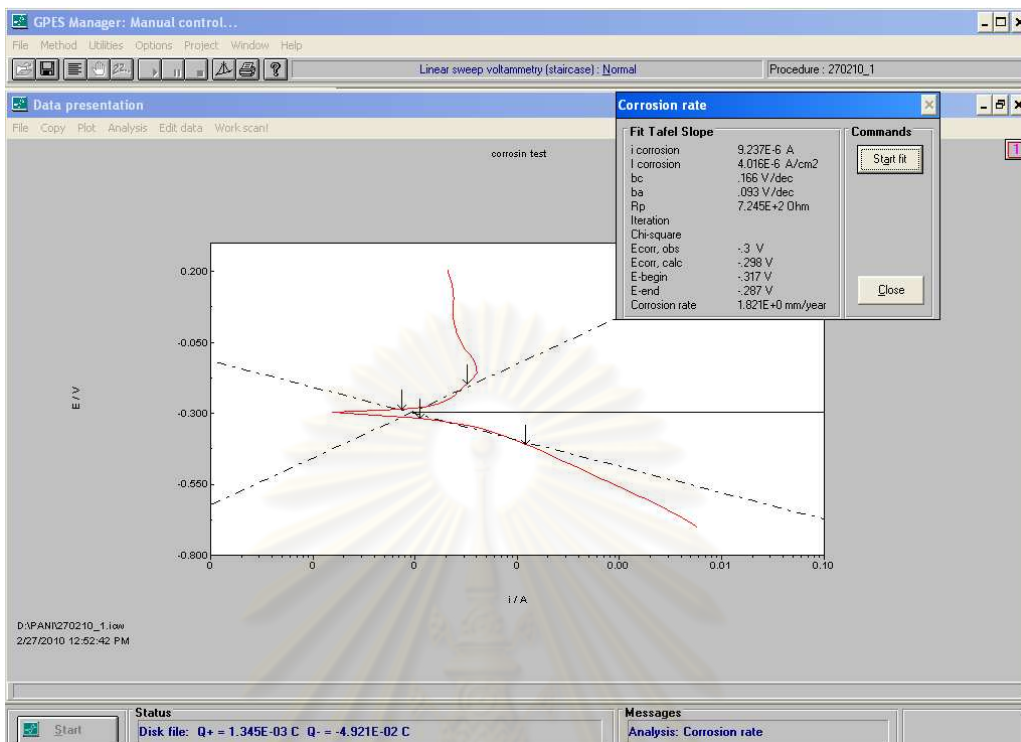
3. เตรียมชิ้นงานและอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้ให้พร้อม
4. เมื่อต่อสายต่างๆ เข้าที่ test cell เรียบร้อยแล้ว เริ่มทำการทดสอบโดยกดปุ่ม cell enable ที่เครื่อง Potentiostat แล้วกดปุ่ม start ที่หน้าจอ GPES
5. โปรแกรมเริ่มทำงานและวัดค่ากระแสออกมา สามารถดูกราฟได้ที่หน้าต่าง Data presentation ดังแสดงในรูป ค.3 เมื่อได้กราฟที่ต้องการแล้วสามารถนำไปคำนวณหาค่าอัตราการกัดกร่อนได้ต่อไป
6. หลังการทำงานถ้าต้องการเก็บค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ เลือกเมนู File → Save procedure As และถ้าต้องการเก็บผลกราฟที่ได้ เลือกเมนู File → Save work data ที่หน้าต่าง presentation



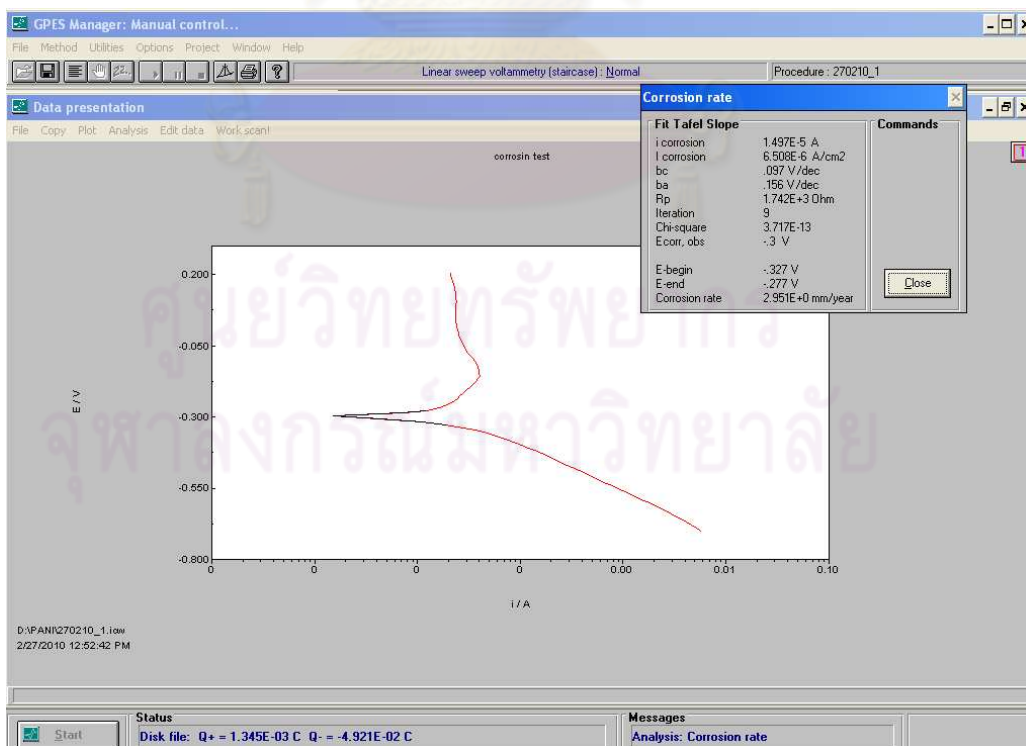
รูปที่ ค.3 กราฟทีวีเคาะห้ได้ (Tafel plot)

- ขั้นตอนในการวิเคราะห์หาอัตราการกัดกร่อน

1. จากหน้าต่าง Data presentation เลือกเมนู Analysis → Corrosion rate
2. จากหน้าต่าง Corrosion rate ในช่อง result ใส่ค่าที่จำเป็นต่อการคำนวณการหาตัวแปรการกัดกร่อนของชิ้นงานที่ทดสอบ ดังนี้ ชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิม ได้แก่ พื้นที่ผิว (Surface area) 0.336 ตารางเซนติเมตร น้ำหนักสมมูลย์ (Equivalent weight) 27.92 กรัมต่ออิกิวเลนต์ ความหนาแน่น (density) 7.87 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และชิ้นงาน พอลิเอทิลีน ได้แก่ น้ำหนักสมมูลย์ 186.26 กรัมต่ออิกิวเลนต์ ความหนาแน่น 1.02 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
3. เมื่อใส่ข้อมูลที่เป็นครบแล้ว เลือก Tafel slopes
4. กำหนดจุด 2 จุด ที่ด้านล่างของกราฟ แล้วกดปุ่ม OK
5. กำหนดจุด 2 จุด ที่ด้านล่างของกราฟ แล้วกดปุ่ม OK จะได้เส้นตรง 2 เส้นตัดกัน สังเกตให้จุดตัดอยู่ตรงกลางของกราฟ เมื่อเลือกจุดเสร็จแล้วจะมีหน้าต่าง Fit Tafel Slope ปรากฏซึ่งแสดงค่าต่าง ๆ ที่เครื่องอ่านได้ แสดงดังรูปที่ ค.4
6. ค่าที่ปรากฏในหน้าต่าง Fit Tafel slope ยังไม่ใช่ค่าที่แท้จริง ให้คลิก Start fit ในช่อง Commands พิจารณาให้กราฟสีดำทับกับกราฟทีวีเคาะห้ได้ (สีแดง) เครื่องจะทำการคำนวณเพื่อตรวจสอบค่าที่ได้อีกครั้ง จะได้ค่าใหม่ที่น่าไปใช้ได้ แสดงดังรูปที่ ค.5



รูปที่ ค.4 ค่าพารามิเตอร์ที่เครื่องอ่านได้หลังจาก Fit Tafel slope



รูปที่ ค.5 ค่าพารามิเตอร์ที่เครื่องอ่านได้หลังจากเลือกคลิก Start fit

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววิภาสศรี วิริยะรักษ์ เกิดเมื่อวันที่ 26 ตุลาคม พ.ศ. 2528 สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนสตรีสมุทรปราการ จังหวัดสมุทรปราการ เมื่อ พ.ศ. 2547 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิตสาขาเคมีอุตสาหกรรม จากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยพระจอมเกล้าพระนครเหนือ พ.ศ. 2551 และศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2551



ศูนย์วิทยพัชการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย