

การอบแห้งแบบฟ้นฝอยของอนุภาคคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเมโซที่เตรียมจาก

รีโซซินอล/ฟอร์มอลดีไฮด์/ไตรบิล็อกโคพอลิเมอร์

นางสาวศศิฑาร่า ปริญญาธารมาศ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

SPRAY DRYING OF MESOPOROUS CARBON PARTICLES PREPARED FROM  
RESORCINOL/FORMALDEHYDE/TRIBLOCK COPOLYMER

Miss Sasidara Parinyataramas

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การอบแห้งแบบพ่นฝอยของอนุภาคคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเมโซที่เตรียมจากกรีโซทินอล/พอร์มอลดีไฮด์/ไตรบลิคโคพอลิเมอร์
โดย	นางสาวศศิฑาร่า ปริญญาธารมาศ
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภินันท์ สุทธิธารวัช
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร. นาวัน วิริยะเยี่ยมพิกุล

---

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศสิทธิ์วงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ศราวุธ ริมดุษิต)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภินันท์ สุทธิธารวัช)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ดร. นาวัน วิริยะเยี่ยมพิกุล)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ชรินพานิชกุล)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรงค์ ปวราจารย์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร.ขจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ)

ศศิตาภา ปริญาธรรมาศ : การอบแห้งแบบพ่นฝอยของอนุภาคคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาด  
 เมโซที่เตรียมจาก รีโซซินอล/ฟอร์มอลดีไฮด์/ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์. (SPRAY DRYING  
 OF MESOPOROUS CARBON PARTICLES PREPARED FROM RESORCINOL/  
 FORMALDEHYDE/TRIBLOCK COPOLYMER) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.  
 อภินันท์ สุทธิธรรวัช, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร.นาวิน วิริยะเยี่ยมพิกุล, 107 หน้า.

อนุภาคคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเมโซสามารถเตรียมได้โดยใช้เทคนิคการอบแห้งแบบพ่น  
 ฝอยของสารละลายที่ประกอบด้วยรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและสารลด  
 แรงตึงผิวไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ (พลูโรนิค F127) เป็นแม่แบบโดยใช้กรดไฮโดรคลอริก โซเดียม  
 คาร์บอเนต และโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อนุภาคที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอย  
 จะถูกเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศของก๊าซเฉื่อย เมื่อใช้  
 กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิขาเข้าของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยที่  
 180 องศาเซลเซียส อนุภาคคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเมโซจะมีค่าพื้นที่ผิวที่สูงและมีการกระจาย  
 ขนาดรูพรุนที่แคบกว่าเมื่อทำการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส แต่อนุภาคที่  
 ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะรวมเข้ากัน  
 เป็นก้อน เมื่อใช้โซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าอนุภาค  
 คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนน้อยมาก ทำการศึกษาอิทธิพลของค่าความเป็น  
 กรด - ด่างของสารละลายรีโซซินอล - ฟอร์มอลดีไฮด์ก่อนการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่ส่งผลต่อ  
 โครงสร้างรูพรุนของคาร์บอน จากผลการทดลองพบว่าสามารถปรับเปลี่ยนโครงสร้างรูพรุนได้โดย  
 การปรับค่าความเป็นกรด - ด่างของสารละลายในสภาวะเริ่มต้น โดยพบว่าเมื่อใช้กรดไฮโดรคลอ  
 ริคผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-ด่างน้อยกว่า 2.41 คาร์บอน  
 ที่ได้จะมีค่าพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนสูงกว่าที่ช่วงค่าความเป็นกรด-ด่างมีค่าสูง ซึ่งสอดคล้องกับ  
 ปริมาณเมทิลีนและเมทิลีนอีเทอร์ที่คำนวณได้จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิคการ  
 กระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อ.....  
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
 ปีการศึกษา..... 2554..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

## 5170627521: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: SPRAY DRYING, RESORCINOL/FORMALDEHYDE GEL, RF GEL

SASIDARA PARINYATARAMAS: SPRAY DRYING OF MESOPOROUS CARBON PARTICLES PREPARED FROM RESORCINOL/FORMALDEHYDE/TRIBLOCK COPOLYMER. ADVISOR: ASST. PROF. APINAN SOOTTITANTAWAT, D.Eng., CO-ADVISOR: NAWIN VIRIYA-EMPIKUL, D.Eng., 107 pp.

The mesoporous carbon particles were prepared by spray drying of solutions containing resorcinol–formaldehyde (RF) as carbon precursors and surfactant triblock copolymer (Pluronic F127) as porous template by using HCl,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and NaOH as catalyst. The spray dried particles were carbonized at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  in an inert atmosphere to obtain structured carbon materials. When using HCl as a catalyst, we found that at the inlet temperature for spray drier at  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , mesoporous carbon particles exhibited high surface area and narrow pore size distribution than that the inlet temperature for spray drier at  $160\text{ }^\circ\text{C}$  but the particles was agglomerated. When using  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and NaOH as a catalyst, the particles were microporous and non porous carbon. The effect of pH of RF solution before spray drying on the pore texture and the specific surface area of the carbon after pyrolysis as well as the morphology of the particle was studied. Results show that it is possible to tailor the morphology of these materials by varying the initial pH of the precursors solution. When using HCl mixed with NaOH as a catalyst at low pH of less than 2.41, the obtained carbon had specific surface areas and pore size higher than at higher pH range, which is consistent with the FTIR signals ratio of methylene and methylene ether bridge.

Department: .....Chemical Engineering..... Student's Signature.....

Field of Study: .....Chemical Engineering..... Advisor's Signature.....

Academic Year: .....2011..... Co-advisor's Signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ได้วางไว้ด้วยดี เนื่องจากการได้รับการดูแลเอาใจใส่ คำปรึกษาและคำแนะนำในการทำงานวิจัย ตลอดจนข้อคิดเห็นต่างๆ จากบุคคลหลายท่าน

ท่านแรกขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภินันท์ สุทธิธรรวัช อาจารย์ที่ปรึกษา ซึ่งได้ให้คำปรึกษา ข้อชี้แนะ และให้ความกรุณาในการแก้ไขข้อบกพร่องของงานวิจัยนี้ ขอขอบพระคุณ ดร. นาวิณ วิริยะเอี่ยมพิกุล ที่ปรึกษาร่วมของงานวิจัย และขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ศราวุธ ริมดุสิต ประธานกรรมการ ตลอดจน รองศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ชรินพานิชกุล ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วงศ์ ปวรจารย์ และดร.ชจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้เสียสละเวลาอันมีค่าในการสอบวิทยานิพนธ์นี้

ขอขอบพระคุณศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ ตลอดจนเจ้าหน้าที่ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติทุกท่าน ที่คอยให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำในการทำงานวิจัย ขอขอบพระคุณศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางเทคโนโลยีอณูภาคจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ ตลอดจนเจ้าหน้าที่ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติทุกท่าน ที่คอยให้ความช่วยเหลือ และคำแนะนำในการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณทุน 90 ปี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่สนับสนุนเงินวิจัย

ท้ายที่สุดนี้ ขอขอบพระคุณบิดา มารดาที่คอยเป็นกำลังใจ คอยสนับสนุนในเรื่องของทุนการศึกษาและคอยดูแลในทุกๆ ด้านมาโดยตลอด ซึ่งเป็นแรงใจที่สำคัญที่สุด ที่ทำให้มีแรงผลักดัน ในการทำงานวิจัย และขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ทุกคนที่ช่วยเหลือในทุกๆ ด้าน

จึงขอกล่าวนามและแสดงความขอบคุณไว้ ณ ที่นี้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2 ความรู้เบื้องต้นและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel processing).....	5
2.2 รีโซซินอล ฟอรัมอลดีไฮด์เจลและคาร์บอนเจล.....	7
2.2.1 ขั้นตอนการเตรียมเจลก่อนการอบแห้ง.....	8
2.2.2 การอบแห้ง (Drying processing).....	12
2.2.3 การเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbinization).....	13
2.3 ไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน.....	14
2.4 การให้โมเลกุลหน่วยย่อยวางตัวเข้าด้วยกันอย่างเป็นระเบียบด้วยตัวเอง (self-assembly).....	17
2.5 บล็อกโคพอลิเมอร์ (Block copolymer).....	20
2.6 การอบแห้งแบบพ่นฝอย (Spray Drying).....	23
2.6.1 หลักการทำงานของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย.....	29
2.6.2 การประยุกต์ใช้เครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย.....	29
2.6.3 การประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมเคมีสำหรับสารจำพวกเรซิน.....	31

บทที่	หน้า
3 การดำเนินงานวิจัย.....	32
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	32
3.2 ขั้นตอนและการวิจัย.....	33
3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล ก่อนการอบแห้ง.....	35
3.2.2 ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลแบบเป็นbulk.....	36
3.2.3 ขั้นตอนการอบแห้งแบบพ่นฝอย.....	39
3.2.4 ขั้นตอนการเผาให้เป็นคาร์บอน.....	40
3.3 การตรวจวิเคราะห์.....	40
3.3.1 สมดุลการดูดซับ-คายซับ ไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส.....	40
3.3.2 ภาพถ่ายSEM.....	41
3.3.3 ภาพถ่าย TEM.....	42
3.3.4 การวัดความหนืด ( Viscometer measurement).....	43
3.3.5 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลโดยใช้เทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).....	44
4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	45
4.1 ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลและวัสดุคาร์บอนที่เตรียมแบบเป็น bulk ที่มีผลต่อลักษณะและสมบัติรูพรุน.....	45
4.2 ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลและวัสดุคาร์บอนที่ได้หลังจากการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่มีผลต่อลักษณะและสมบัติรูพรุน.....	51
4.3 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิเข้าที่ใช้ของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยที่มีผลต่อลักษณะและสมบัติรูพรุน.....	59
4.4 อิทธิพลของค่าความเป็นกรด - ด่างของสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ ที่มีต่อไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน และลักษณะสมบัติรูพรุน.....	63
4.5 ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล.....	75
4.5.1 ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน.....	75



บทที่	หน้า
4.5.2 ศึกษาอิทธิพลของค่าความเป็นกรด - ต่างของสารละลายรีไซเคิล- ฟอร์มอลดีไฮด์ที่มีผลต่อหมู่ฟังก์ชันของรีไซเคิล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจด.....	81
4.5.3 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อหมู่ฟังก์ชันของรีไซเคิล- ฟอร์มอลดีไฮด์เจด.....	91
5 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	102
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	102
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	103
รายการอ้างอิง.....	104
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	107

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	การเปลี่ยนสถานะการเผาให้เป็นคาร์บอนที่ส่งผลกระทบต่อลักษณะสมบัติรูปทรงแพของคาร์บอนเจด.....	14
3.1	เงื่อนไขที่ใช้ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย.....	39
4.1	แสดงลักษณะสมบัติรูปทรงแพของวัสดุคาร์บอนรูปทรงแพที่เตรียมแบบ bulk ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน.....	47
4.2	แสดงลักษณะสมบัติรูปทรงแพของวัสดุคาร์บอนรูปทรงแพที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน.....	54
4.3	แสดงลักษณะสมบัติรูปทรงแพของวัสดุคาร์บอนรูปทรงแพที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิเข้าต่างกัน....	60
4.4	ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์และลักษณะสมบัติรูปทรงแพของคาร์บอนที่ทำการสังเคราะห์ที่เงื่อนไขต่าง ๆ.....	64
4.5	ช่วงเลขคลื่นของแถบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันในรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจด.....	76

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	แผนผังโครงสร้างของ (a) พาทิคุเลทเจลที่เกิดจากสารแขวนลอยของอนุภาคขนาดเล็ก และ (b) พอลิเมอร์เจลที่เกิดจากสารละลาย.....	6
2.2	แผนผังโครงสร้างของ (a) พาทิคุเลทเจลที่เกิดจากสารแขวนลอยของอนุภาคขนาดเล็ก และ (b) พอลิเมอร์เจลที่เกิดจากสารละลาย.....	7
2.3	กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ RFGel .....	9
2.4	อนุภาคที่เติบโตขึ้นของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ มอนอเมอร์.....	9
2.5	แนวคิดของกลไกการกลายเป็นเจลของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล (a) กรณีที่มีค่า C/W สูงและ (b) กรณีที่มีค่า C/W ต่ำ .....	10
2.6	ลักษณะต่าง ๆ ของไอโซเทอร์มการดูดซับ – คายซับ ตามหลักของ IUPAC.....	16
2.7	แบบจำลองลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวประเภท Amphiphilic.....	17
2.8	รูปแบบเบื้องต้นของสารกลุ่ม Pluronic® (PEO-PPO-PEO) ในรูปแบบไมเซลล์.....	18
2.9	แผนภาพแบบโครงสร้างไมเซลล์ที่ความเข้มข้นต่างกัน ของ Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB).....	19
2.10	ลักษณะการจัดเรียงตัวโคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block copolymer) .....	20
2.11	การรวมตัวของโคพอลิเมอร์ภายใต้สมดุลไดนามิกด้วยมอนอเมอร์.....	21
2.12	โครงสร้างของ PEO-PPO-PEO triblock copolymers.....	21
2.13	โครงสร้างของ PEO-PPO-PEO triblock copolymers.....	22
2.14	โครงสร้างของบล็อกโคพอลิเมอร์ที่จัดเรียงตัวด้วยตัวเอง.....	23
2.15	ลักษณะของ Rotary atomizer.....	24
2.16	ลักษณะของ Pressure nozzle atomizer.....	25
2.17	ลักษณะหัวฉีดแบบ Two-Fluid nozzle.....	25
2.18	การไหลของอากาศภายในเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย (ก) co-current (ข) counter-current และ (ค) การไหลแบบผสม (Mixed flow).....	27
2.19	กลไกการอบแห้งของละอองฝอย.....	28
2.20	แสดงหลักการทำงานของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย.....	29

ภาพที่	หน้า
2.21	วัสดุที่สามารถใช้เทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอยผลิตได้..... 31
3.1	ขั้นตอนการทดลองซึ่งแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนคือ (1) ขั้นตอนการเตรียมรีไซเคิล- พอร์มอลดีไฮด์เจล ก่อนการอบแห้ง (2) ขั้นตอนการอบแห้งแบบพ่นฝอย (3) ขั้นตอนการเผาให้เป็นคาร์บอน..... 34
3.2	เครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยรุ่น Buchi B 290..... 39
3.3	แผนผังกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน..... 40
3.4	BET analyzer รุ่น BEL sorp-mini (Japan)..... 41
3.5	เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JEOL JSM 6060..... 41
3.6	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องทะลุผ่าน รุ่น JEOL JEM 2100F (Japan).. 42
3.7	เครื่องวัดความหนืดยี่ห้อ Brookfield Programmable DV II (USA)..... 43
3.8	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) Nicolet 6700..... 44
4.1	ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบ bulk (△) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้ไซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบ bulk และ (○) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้ไซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบ bulk หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน..... 48
4.2	การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบ bulk หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน..... 49
4.3	การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ (△) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้ไซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบ bulk หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน..... 50

ภาพที่	หน้า	
4.4	การพอร์มตัวของไมเซลกรณี (a) ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและ (b) โซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	54
4.5	ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิขาเข้า 160 องศาเซลเซียส หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน.....	55
4.6	การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิขาเข้า 160 องศา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน.....	56
4.7	ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (△) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอย และของ (○) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอย โดยใช้อุณหภูมิขาเข้า 160 องศาเซลเซียส หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน....	57
4.8	ภาพถ่าย SEM ของวัสดุคาร์บอนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส หลังเผาให้เป็นคาร์บอนที่ 800 องศาเซลเซียส.....	58
4.9	ภาพถ่าย SEM ของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิขาเข้า 160 องศาเซลเซียส หลังเผาให้เป็นคาร์บอนที่ 800 องศาเซลเซียส.....	58
4.10	ภาพถ่าย SEM ของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิขาเข้า 160 องศาเซลเซียส หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส.....	58
4.11	ภาพถ่าย TEM ของวัสดุคาร์บอนที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส หลังการเผาให้เป็นคาร์บอนที่ 800 องศาเซลเซียส.....	60

ภาพที่	หน้า	
4.12	ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิขาเข้า 160 องศาเซลเซียส และ (■) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิขาเข้า 180 องศาเซลเซียส หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน.....	61
4.13	การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิขาเข้า 160 องศาเซลเซียส และ (■) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิขาเข้า 180 องศาเซลเซียส หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน.....	62
4.14	ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 1 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน.....	65
4.15	ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 2 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน.....	66
4.16	ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 3 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน.....	67

ภาพที่	หน้า	
4.17	ไอโซเทออร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 4 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน.....	68
4.18	ไอโซเทออร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 5 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน.....	69
4.19	ไอโซเทออร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 5.5 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน.....	70
4.20	ไอโซเทออร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 6 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน.....	71
4.21	ไอโซเทออร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 7 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน.....	72

ภาพที่	หน้า	
4.22	ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 8 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน.....	73
4.23	FT-IR สเปกตรัมของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ผ่านการบ่มสาร (aging) (a), 2 วัน (b), 4 วัน (c), 6 วัน (d), 8 วัน และ(e), 10 วัน.....	77
4.24	FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอมติกของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและทำการบ่ม (aging) เป็นเวลา 10 วัน (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 1.41).....	77
4.25	FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอมติกของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเวลาที่สารละลายกลายเป็นเจลอยู่ที่ 40 นาที (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 10.82).....	78
4.26	FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอมติกของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเวลาที่สารละลายกลายเป็นเจลอยู่ที่ 60 นาที (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 11.26).....	79
4.27	FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอมติกของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 1 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 1.59).....	82
4.28	FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอมติกของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 2 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 1.61).....	83



ภาพที่	หน้า
4.29 FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 3 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 1.89) .....	84
4.30 FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 4 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 2.41) .....	85
4.31 FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 5 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 4.22) .....	86
4.32 FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 5.5 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 6.69) .....	87
4.33 FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 6 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 7.06) .....	88
4.34 FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 7 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 7.55) .....	89
4.35 FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 8 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 8.24) .....	90



ภาพที่	หน้า	
4.43	<p>ค่าความหนืดของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล และ FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์(●) ของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 6 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการบ่มสารที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 60 องศาเซลเซียสตามลำดับ....</p>	99
4.44	<p>การเปลี่ยนแปลงรูปร่างอนุภาคในสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลกรณี (a) ความหนืดมีค่าสูง และ (b) ความหนืดมีค่าต่ำ.....</p>	101

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันได้มีความพยายามในการสังเคราะห์ และผลิตวัสดุอนุภาคแบบใหม่ โดยมุ่งเน้นให้วัสดุอนุภาคเหล่านี้มีสมบัติพิเศษเพื่อให้สามารถตอบสนองความต้องการใช้งานในรูปแบบใหม่ๆ ของมนุษย์ ไม่ว่าจะเป็นสารดูดซับมลพิษสูง วัสดุรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุสำหรับทำตัวกรองน้ำทะเล หรือการใช้เป็นส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้ในตัวเก็บประจุแบบสองชั้นที่มีขนาดเล็กมากเพื่อใช้ในอุปกรณ์สื่อสารสมัยใหม่ หรือใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง

ในบรรดาวัสดุดังกล่าววัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนที่ได้มาจากกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) ของรีไซโคล-พอร์มอลดีไฮด์เจล หรือ RF Gel ได้รับความสนใจอย่างมากเป็นพิเศษเนื่องจากเป็นวัสดุที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน (Carbon precursor) ที่มีสภาพความพรุนสูง (Porosity) และสามารถควบคุมลักษณะสมบัติรูพรุน เช่น ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรัศมีรูพรุนได้ง่ายหลายเทคนิควิธี เช่น การควบคุมสัดส่วนของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา การควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างในสภาวะการเตรียมเริ่มแรก เป็นต้น โดยรีไซโคล-พอร์มอลดีไฮด์เจล (RF Gel) เป็นวัสดุตั้งต้นที่มีความเหมาะสมในการเตรียมเป็นคาร์บอนที่มีรูพรุนในช่วงไมโครพอร์และเมโซพอร์ได้

โดยปกติแล้ว RF Gel เตรียมจากปฏิกิริยา โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน (Sol-gel Polycondensation) ระหว่างรีไซโคลกับพอร์มอลดีไฮด์ในน้ำโดยมีไฮเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง (Basic Catalyst) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจนกระทั่งกลายเป็นเจลแล้วจึงนำเจลดังกล่าวไปอบแห้งเพื่อดึงน้ำซึ่งได้จากปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชันออกจากรูพรุน ซึ่งจะได้รีไซโคล-พอร์มอลดีไฮด์เจลที่มีรูพรุน หลังจากนั้นเมื่อรีไซโคล-พอร์มอลดีไฮด์เจลถูกเผาให้เป็นคาร์บอนจะได้คาร์บอนเจลที่มีรูพรุนตามมา

วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ รูพรุนเมโซที่มีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม และรูพรุนเมโซที่มีการจัดเรียงตัวแบบเป็นระเบียบ วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซที่มีการจัดเรียงตัวแบบเป็นระเบียบแสดงคุณสมบัติที่น่าสนใจมากมายและสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย กลไกการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซที่มีการจัดเรียงตัวแบบเป็น

ระเบียบเริ่มจากปฏิกิริยาระหว่างแหล่งกำเนิดสารอินทรีย์ (Organic precursor) และแม่แบบ (Template) โดยการให้โมเลกุลหน่วยย่อยวางตัวเข้าด้วยกันอย่างเป็นระเบียบด้วยตนเอง (self-assembly) มีกลไกมากมายในการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซที่มีการจัดเรียงตัวแบบเป็นระเบียบ อย่างไรก็ตามมักจะนิยมใช้วิธีการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal treatment) และวิธีการระเหยตัวทำละลายเพื่อให้โมเลกุลหน่วยย่อยวางตัวเข้าด้วยกันอย่างเป็นระเบียบด้วยตัวเอง (Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA)) แต่เมื่อใช้วิธีสังเคราะห์โดยการให้ลมร้อนพบว่าขนาดของรูพรุนที่ได้จะเกิดการหดตัวทำให้รูพรุนกลายเป็นรูพรุนขนาดไมโครเพื่อที่จะให้ได้คาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซที่มีการจัดเรียงตัวแบบเป็นระเบียบ สารลดแรงตึงผิวไตรบล็อคโคพอลิเมอร์ (Triblock copolymer) จะถูกใช้เป็นโครงสร้างแม่แบบที่ให้รูพรุนที่มีลักษณะรูปแบบเดียวกันจากการสร้างไมเซล (micelle) สารลดแรงตึงผิว เช่น พลูโรนิค F127 และพลูโรนิค P123 มักถูกใช้เป็นแม่แบบชนิดซอฟท์ (Soft template) เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการออกแบบและสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนแบบเมโซที่มีพื้นที่ผิวสูง และรูพรุนมีขนาดเท่ากันเพื่อศักยภาพในการประยุกต์ผลิตวัสดุอื่น ๆ ต่อไป ยิ่งไปกว่านั้นรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ของคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซยังมีคุณสมบัติที่น่าสนใจคือ สามารถถ่ายเทมวลสารภายในรูพรุนได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบไมโคร โดยพวกมันสามารถใช้เป็นวัสดุรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับสารตั้งต้นที่มีโมเลกุลใหญ่ได้อีกด้วย

บางงานวิจัยได้มีการสังเคราะห์ทรงกลมที่มีรูพรุนแบบเมโซโดยใช้เทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอย โดยองค์กรแรกที่ริเริ่มคือ สถาบันวิจัยแห่งชาติซานเดีย (Sandia National Laboratory) (Baccile และคณะ, 2003) โดยได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคซิลิกาขึ้นมา การควบคุมลักษณะพื้นฐานวิทยาและโครงสร้างผลึกไปพร้อม ๆ กันนั้นเป็นความท้าทายสำหรับการผลิตวัสดุอนุภาคแบบใหม่ โดยอาจอธิบายหลักการการสร้างรูพรุนแบบเมโซในกระบวนการ EISA ได้ดังนี้คือ เมื่อเกิดการระเหยของตัวทำละลายจะทำให้เกิดการสร้างไมเซล (micelle) ของสารลดแรงตึงผิวและเกิดการสร้างภูมิภาคเมโซในลำดับต่อมาระหว่างสารลดแรงตึงผิวและแหล่งกำเนิดคาร์บอน (Carbon precursor) จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาcondensationเพื่อสร้างพอลิเมอร์ขึ้น กระบวนการนี้สามารถทำให้เกิดวัสดุที่มีรูพรุนแบบเมโซได้ โดยสามารถกำหนดลักษณะพื้นฐานวิทยาได้ เช่น ฟิล์มโดยการปั่น หรือจุ่มเคลือบ หรือทรงกลมโดยการอบแห้งแบบพ่นฝอยซึ่งในกรณีนี้ ไซลจะถูกพ่นออกมาในรูปของละอองฝอยเมื่อผ่านหัวพ่นให้เป็นละอองหลังจากนั้นจะถูกอบแห้งก่อนที่จะทำการเก็บอนุภาค ซึ่งมีความแตกต่างกับแบบฟิล์ม การระเหยตัวทำละลายในระหว่างขั้นตอนการอบแห้งนั้นมีอิทธิพลอย่างมากต่อลักษณะพื้นฐานวิทยาที่ได้สุดท้ายของอนุภาค และการจะเกิดเป็นอนุภาค

ของแข็งได้นั้นจะต้องให้ปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างช้าเพียงพอเพื่อให้แน่ใจว่าได้มีการสร้างอนุภาคที่มีความหนาแน่นเกิดขึ้น และต้องมีความเร็วพอที่จะหลีกเลี่ยงการที่อนุภาคจะรวมเข้ากันเป็นก้อน (Alonso และคณะ, 2004)

ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาถึงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลและคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซโดยวิธีการที่ให้โมเลกุลหน่วยย่อยของสารอินทรีย์วางตัวเข้าด้วยกันอย่างเป็นระเบียบด้วยตัวเอง (Organic-organic self-assembly) โดยใช้เทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอยของสารละลายที่ประกอบด้วยรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน (Carbon precursor) และสารลดแรงตึงผิวไตรบลิคโคพอลิเมอร์ (พลูโรนิค F127) เป็นแม่แบบ (Template) โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก โซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังศึกษาการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาอิทธิพลที่มีต่อลักษณะโครงสร้างรูพรุน

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือเพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์คาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซโดยเทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอยของสารละลายที่ประกอบด้วยรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน (Carbon precursor) และสารลดแรงตึงผิวไตรบลิคโคพอลิเมอร์ (พลูโรนิค F127) เป็นแม่แบบ (Template)

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

### 1.3.1 ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล ก่อนการอบแห้ง

- อัตราส่วนเชิงโมลของ รีโซซินอล/ฟอร์มอลดีไฮด์เป็น 1:1, 1:1.4
- ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ ไฮโดรคลอริก โซเดียมคาร์บอเนต โซเดียมไฮดรอกไซด์ และไฮโดรคลอริกผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์
- ระยะเวลาในการบ่มสาร (Aging)

### 1.3.2 ขั้นตอนการอบแห้งแบบพ่นฝอย

- อุณหภูมิขาเข้าของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยจาก 160-180 องศาเซลเซียส

### 1.3.3 ขั้นตอนการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization)

- อุณหภูมิการเผาให้เป็นคาร์บอนที่ 300 องศาเซลเซียส, 400 องศาเซลเซียส, 800 องศาเซลเซียส ชั้นละ 3 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

### 1.3.4 วิเคราะห์รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลโดยใช้เครื่องวัดความหนืด (viscometer) และ

วิเคราะห์หิมูฟังก์ชันของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลโดยใช้เทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

### 1.3.5 วิเคราะห์อนุภาคคาร์บอนโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน กล้องจุลทรรศน์

อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้รับความรู้เกี่ยวกับสภาวะที่เหมาะสมของการอบแห้งแบบพ่นฝอยในการสังเคราะห์คาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบ

1.4.2 ได้รับความรู้ในการสังเคราะห์คาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบโดยวิธีการที่ให้โมเลกุลหน่วยย่อยของสารอินทรีย์วางตัวเข้าด้วยกันอย่างเป็นระเบียบ ด้วยตัวเอง (Organic-organic self-assembly)

## บทที่ 2

### ความรู้เบื้องต้นและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel processing)

ในกระบวนการโซล-เจล สารละลายหรือโซลจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นเจล ซึ่งมีความหนืดสูง โดยโซลหรือสารละลายที่มีการไหลจะถูกเปลี่ยนไปเป็นของแข็งที่ปราศจากการไหล จุดที่เปลี่ยนแปลงไปเป็นเจลสามารถสังเกตเห็นได้ด้วยตาและการสังเกตจุดที่ซึ่งโซลหรือสารละลายไม่เปลี่ยนแปลงการไหลภายในภาชนะ การที่โซลหรือสารละลายไม่ไหลภายใต้แรงโน้มถ่วงไม่ได้ขึ้นเฉพาะกับความหนืดเท่านั้นแต่ยังขึ้นกับพฤติกรรมการไหล (Rheological) ของโซลหรือสารละลายอีกด้วย การเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของความหนืดต่อเวลาเป็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นทั่วไปในการเปลี่ยนจากโซลไปเป็นเจล

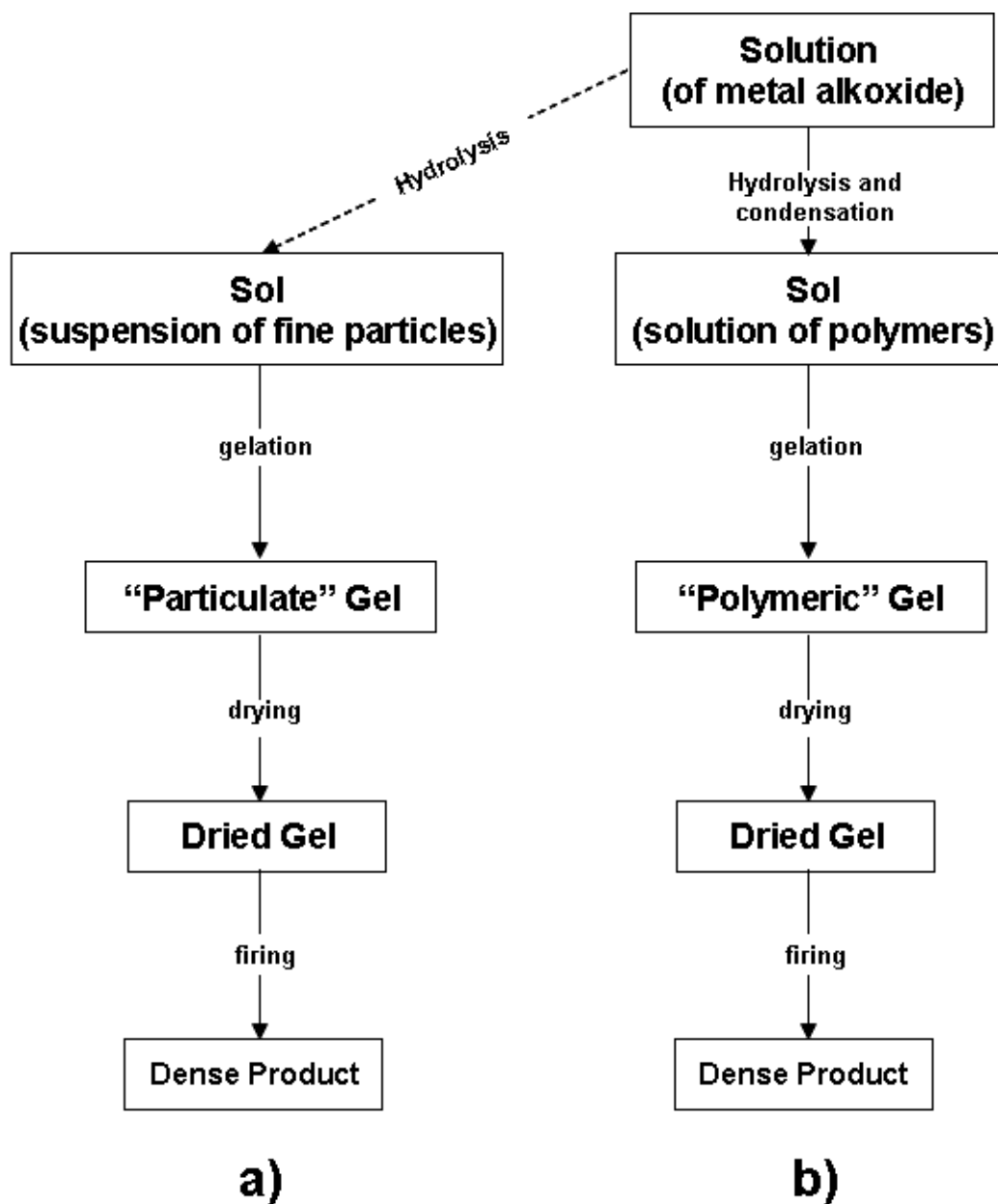
ในกรณีของโซล วัสดุเจลจะประกอบไปด้วยอนุภาคคอลลอยด์ (1 - 1000 นาโนเมตร) ซึ่งมารวมตัวกันด้วยแรงดึงดูด เพื่อสร้างโครงร่างแห กรณีของสารละลาย วัสดุเจลอาจจะประกอบไปด้วยโครงร่างแหของพันธะพอลิเมอร์ที่สร้างจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและคอนเดนเซชัน แผนผังแสดงกระบวนการโซล-เจลเริ่มจากการแขวนลอยของอนุภาค (อนุภาคหรือเจลคอลลอยด์) และสารละลาย (เจลพอลิเมอร์) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.1 และโครงสร้างของเจลแสดงไว้ในรูปที่ 2.2 ในบางกรณีความแตกต่างระหว่างระบบอนุภาคและพอลิเมอร์อาจจะไม่ชัดเจนนัก เมื่อขนาดอนุภาคมีค่าเข้าใกล้ขอบเขตขั้นต่ำของช่วงขนาดคอลลอยด์

รูในพอลิเมอร์เจลโดยปกติจะมีขนาดเล็กกว่าในพาทิคุเลทเจล (Particulate gel) ที่ซึ่งรูพรุนจะมีขนาดใหญ่เมื่อเทียบกับขนาดอนุภาค (ขนาดรูพรุนเฉลี่ยประมาณ 1-5 เท่าของขนาดอนุภาค) ในพาทิคุเลทเจล (Particulate gel) อนุภาคเจลจะชนกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ เพื่อสร้างโครงร่างแห ในพอลิเมอร์เจลจะประกอบไปด้วยร่างแหที่มาเชื่อมต่อกันของพันธะพอลิเมอร์และเติบโตจนมีขนาดใหญ่หรือเป็นกลุ่มก้อน

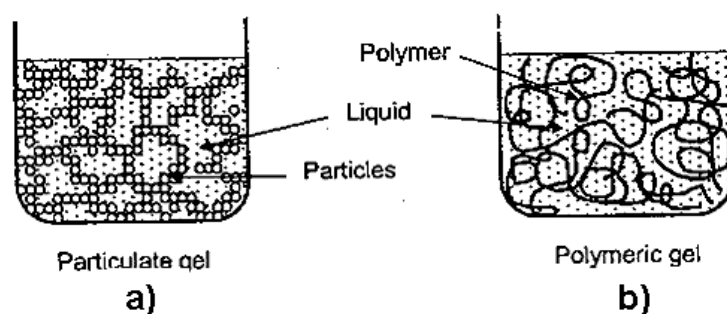
โครงสร้างของพันธะพอลิเมอร์ในพอลิเมอร์เจลสามารถพิจารณาได้หลายทาง ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียม ความแตกต่างของร่างแหอาจจะมีผลมาจากหลายปัจจัย เช่น ความเข้มข้นของน้ำ กระบวนการอบแห้งเพื่อกำจัดวัฏภาคน้ำออกจากเจลในการสร้างวัสดุที่มีรูพรุน ซึ่งอาจมีการให้ความร้อน (การเผา) เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชันและเพิ่มคุณสมบัติเชิงกล แหล่งกำเนิดโซล (Sol precursor) สามารถตกตะกอนบนซับสเตรท (Substrate) เพื่อสร้างฟิล์ม



(โดยวิธีจุ่ม-เคลือบหรือหมუნ-เคลือบ) หรือหล่อลงไปในภาชนะที่เหมาะสมเพื่อให้ได้รูปร่างตามที่ต้องการ (จะได้โมโนลิทเซรามิค กระฉก ไฟเบอร์ แอโรเจล) หรือใช้เพื่อสังเคราะห์ในรูปผง (ทรงกลมไมโคร ทรงกลมนาโน)



รูปที่ 2.1 แผนผังโครงสร้างของ (a) พาทิคุเลทเจลที่เกิดจากการแขวนลอยของอนุภาคขนาดเล็ก และ (b) พอลิเมอร์เจลที่เกิดจากจากสารละลาย (Rahaman และคณะ, 2003)



รูปที่ 2.2 แผนผังโครงสร้างของ (a) พาทิคุเลทเจลที่เกิดจากการแขวนลอยของอนุภาคขนาดเล็ก และ (b) พอลิเมอร์เจลที่เกิดจากจากสารละลาย (Rahaman และคณะ, 2003)

กระบวนการโซล-เจลมีความน่าสนใจตรงที่มีราคาถูก และเป็นเทคนิคที่ใช้อุณหภูมิต่ำและสามารถใช้สำหรับควบคุมองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ได้

## 2.2 รีโซซินอล พอร์มอลดีไฮด์เจลและคาร์บอนเจล

การแบ่งแยกวัสดุที่มีรูพรุนนั้นอาจแบ่งตามการขึ้นรูปของวัสดุที่มีรูพรุนเป็น แอกรีเกต (aggregates), แบบร่างแห (network), แบบรังผึ้ง (honeycomb) ฯลฯ หรือแบ่งตามขนาดของรูพรุนเป็น 3 แบบตามระบบของ IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) คือ แบบไมโครพอร์ (micropore: ขนาดรูพรุน น้อยกว่า 2 นาโนเมตร) แบบเมโซพอร์ (mesopore: ขนาดรูพรุนอยู่ระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร) และ แบบแมโครพอร์ (macropore: ขนาดรูพรุนมากกว่า 50 นาโนเมตร)

ในปัจจุบันนี้วัสดุที่มีรูพรุนได้ก้าวเข้ามามีบทบาทอย่างมากในอุตสาหกรรมชนิดต่าง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งความสามารถในการดูดซับของวัสดุที่มีรูพรุนได้ก่อให้เกิดประโยชน์เป็นอย่างมากในอุตสาหกรรมเคมี โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่มีรูพรุนแบบไมโคร มักจะถูกนำมาใช้เป็นตัวดูดซับ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวและมีแรงดูดซับของรูในระดับไมโครสูง ในขณะที่วัสดุที่มีรูพรุนแบบเมโซ นิยมนำมาใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalyst support) ถึงแม้ว่าวัสดุที่มีรูพรุนแบบเมโซจะมีพื้นที่ผิวและแรงในการดูดซับต่ำกว่าวัสดุที่มีรูพรุนแบบไมโคร แต่ก็มีข้อดีในด้านการถ่ายเทมวลสารได้ง่ายกว่าแต่ก็ยังมีข้อจำกัดบางอย่างในการใช้งานเช่น ถ้าอัตราเร็วที่ใช้ในการถ่ายเทมวลสารนั้นมากเกินไปอาจจะทำให้ประสิทธิภาพในการใช้งานนั้นลดต่ำลงได้

การเตรียมคาร์บอนเจลที่มีรูพรุนจากวัสดุที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนที่มีสภาพความพรุนสูงและสามารถควบคุมลักษณะสมบัติความเป็นรูพรุนได้ง่ายจึงทำให้คาร์บอนที่ได้มีลักษณะสมบัติความเป็นรูพรุนได้ตามความต้องการที่จะนำไปประยุกต์ใช้

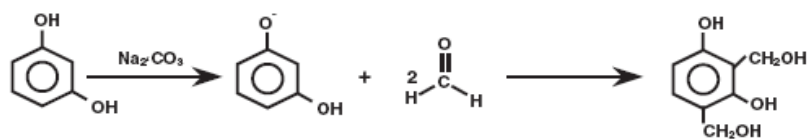
รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ คาร์บอนเจล มีขั้นตอนในการเตรียมหลายขั้นตอน ซึ่งแต่ละขั้นตอนมีตัวแปรที่สามารถกำหนดลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุคาร์บอน ดังต่อไปนี้

### 2.2.1 ขั้นตอนการเตรียมเจลก่อนการอบแห้ง

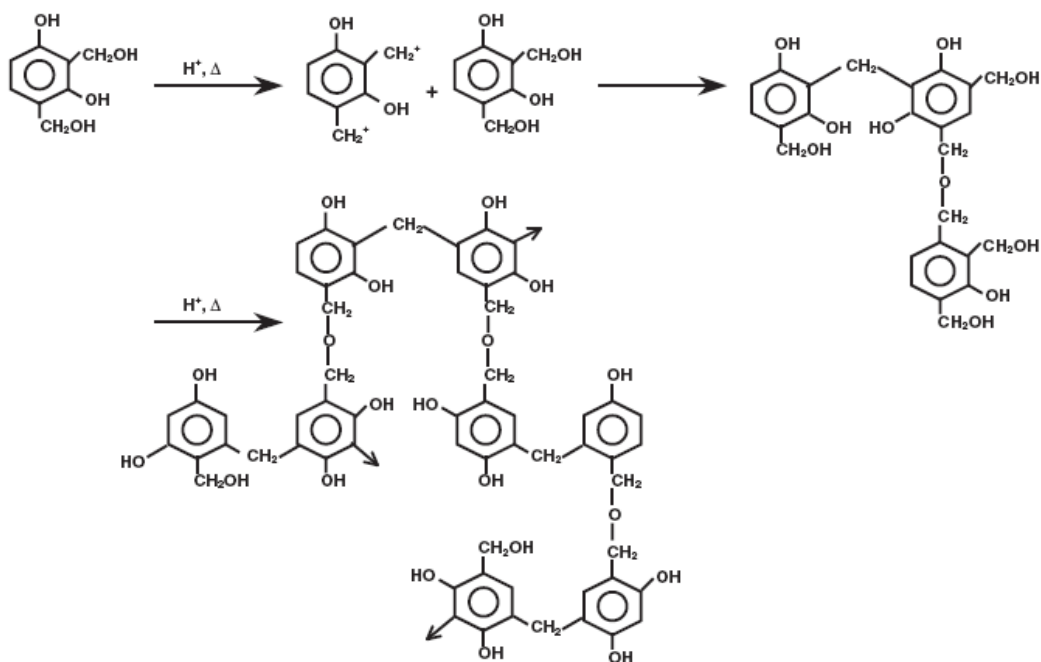
รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล เป็นวัสดุที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนที่มีสภาพความพรุนสูงซึ่งสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกโดยPekala และคณะ ในปีค.ศ. 1989 และเมื่อนำไปเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนจะได้คาร์บอนที่มีรูพรุนในช่วงเมโซพอร์ (Mesopore) ในสัดส่วนสูง จึงทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะขนาดใหญ่ อีกทั้งมีความหนาแน่นต่ำ (น้ำหนักเบา) มีสมบัติด้านการนำความร้อนและไฟฟ้าที่ดี โดยรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลสามารถเตรียมได้จากกระบวนการ โพล-เจลโพลีคอนเดนเซชันของรีโซซินอล (R) กับ ฟอร์มอลดีไฮด์ (F) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือด่าง (Acid or Basic catalysts) สำหรับกลไกหลักที่ใช้ในการสังเคราะห์รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลมี 2 กลไกหลักได้แก่ ปฏิกิริยาการเติม (Addiional reaction) และปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน (Polycondensation) ดังรูปที่ 2.3

จากรูปที่ 2.3 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในกระบวนการสังเคราะห์รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้คือ ภายใต้สภาวะที่เป็นด่าง รีโซซินอลจะกลายเป็น รีโซซินอลแอนไอออน (Resorcinol anion) เนื่องจากสูญเสียโปรตรอนหรือไฮโดรเจนไอออน ขั้นตอนมารีโซซินอลแอนไอออนจะรวมตัวกับฟอร์มอลดีไฮด์ด้วยปฏิกิริยาการเติมเกิดเป็นอนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมทิล ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) ซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามาก

อนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมทิล( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) และสารตั้งต้นที่เหลือจะรวมตัวกันด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน (Polycondensation) และเชื่อมต่อกันด้วยหมู่เมทิล( $-\text{CH}_2-$ ) และหมู่เมทิลอีเทอร์ ( $-\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ) และรวมตัวกันเป็นกลุ่ม (Cluster) และเติบโตจนเป็นอนุภาคปฐมภูมิที่ยึดเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการเติม กับปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชันจะเกิดขึ้นพร้อมกันในระบบ หลังเสร็จจากขั้นตอนนี้อนุภาคคอลลอยด์จะเริ่มรวมตัวกันและกลายเป็นโครงร่างของแข็งที่มาเชื่อมต่อกันจะมีลักษณะคล้ายกับสายสร้อยไข่มุกดังแสดงในภาพที่ 2.4



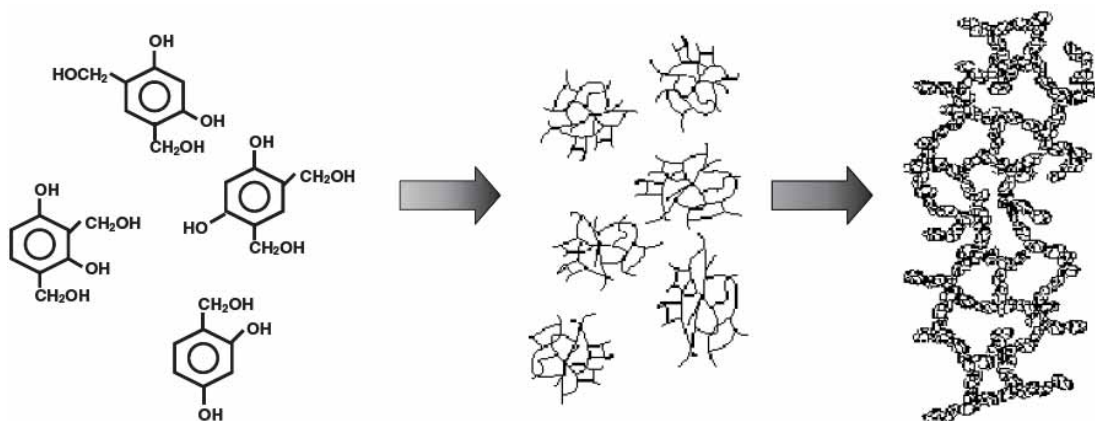
(A) ปฏิกริยาเติม



(B) ปฏิกริยาcondensation

รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ RFGel

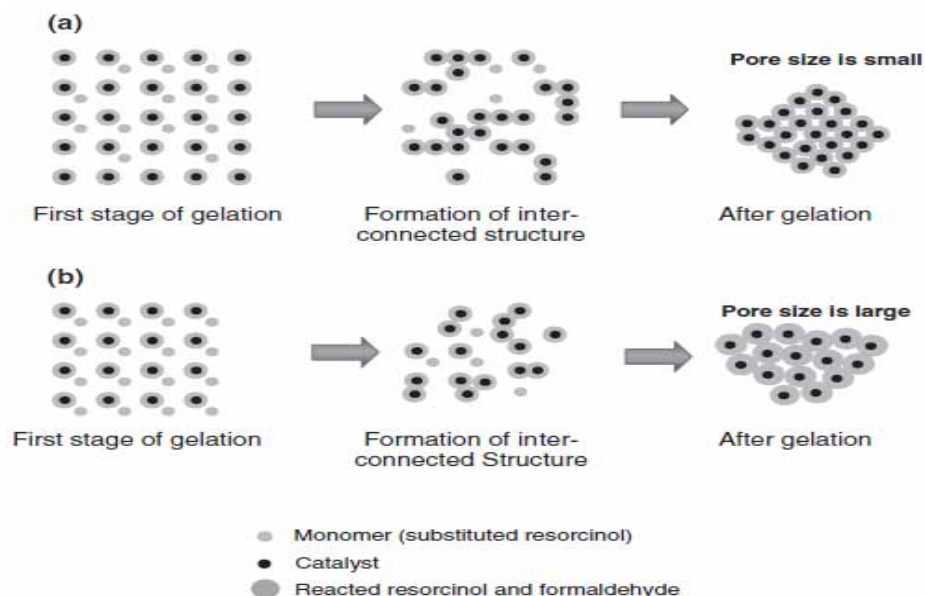
(Al-Muhtaseb และคณะ, 2003)



รูปที่ 2.4 อนุภาคที่เติบโตขึ้นของไรโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ มอนอเมอร์

(Al-Muhtaseb และคณะ, 2003)

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการปรับเปลี่ยนสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างกับน้ำหรือค่า C/W เป็นปัจจัยที่มีบทบาทสำคัญมากสำหรับโครงสร้างรูพรุนของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล (RF-gel) และรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ คาร์บอนเจล (Carbon gel) ดังนั้นในปี 2002 Yamamoto และคณะได้ศึกษาการก่อตัวของโครงสร้างของ RF-gel โดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (C) และใช้น้ำ (W) เป็นตัวทำละลาย โดยทำการปรับเปลี่ยนสัดส่วนเชิงโมลของรีโซซินอลกับน้ำหรือค่า R/C และสัดส่วนของรีโซซินอลกับน้ำหรือ R/W ให้อยู่ในช่วง 12.5 ถึง 200 โมลต่อโมล และ 0.125 ถึง 0.500 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ โดยให้สัดส่วนของรีโซซินอลกับฟอร์มอลดีไฮด์หรือค่า R/F คงที่ที่ 0.500 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จากการทดลองพบว่า ในช่วงแรกนั้นอัตราการเติบโตของอนุภาคคอลลอยด์ (Growth rate of colloidal particles) ขึ้นอยู่กับสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างกับน้ำหรือค่า C/W ในสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เริ่มแรก โดยเมื่อค่า C/W สูงขึ้น จะทำให้อัตราการเติบโตของอนุภาคคอลลอยด์สูงขึ้นด้วย แต่ในขณะเดียวกันอัตราการเติบโตของอนุภาคคอลลอยด์ในขั้นสุดท้ายจะมีค่าลดลงอีกด้วย และเมื่อศึกษาผลต่อเนื่องไปถึงลักษณะรูพรุนของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล (RF-gel) พบว่าที่ค่า C/W สูงขึ้น ขนาดรูพรุนจะมีขนาดเล็กลง นอกจากนี้ปริมาตรรูพรุนแบบเมโซก็มีค่าลดลงด้วย จึงได้มีการเสนอแนวคิดเกี่ยวกับบทบาทของค่า C/W ที่มีต่อกลไกการกลายเป็นเจล ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แนวคิดของกลไกการกลายเป็นเจลของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล (a) กรณีที่มีค่า C/W สูงและ (b) กรณีที่มีค่า C/W ต่ำ (Yamamoto และคณะ, 2002)

แนวคิดของกลไกดังกล่าวอธิบายได้ว่า เมื่อปริมาณ C/W มีค่ามาก ภายใต้สภาวะดังกล่าว เป็นการสนับสนุนการเกิดรีโซซินอลแอนไอออน (Resorcinol anion) ทำให้สามารถเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาการเติมเป็นผลให้อัตราการเพิ่มจำนวนอนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมทิล ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) มีจำนวนมาก ทำให้มีการรวมกลุ่ม (Cluster) กันด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน หรือเกิดเป็นอนุภาคก่อกำเนิด (Initiator Particle) จำนวนปริมาณมากในช่วงแรก ทำให้อนุภาคปฐมภูมิ (Primary Particle) ที่ได้มีขนาดเล็ก ผลที่ตามมาคือ อนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมทิล ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) ที่เกิดขึ้นทีหลังจะมีปริมาณที่น้อยลงและจะเข้าร่วมตัวกับอนุภาคก่อกำเนิดที่มีอยู่ก่อนแล้วด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน เป็นผลให้อนุภาคปฐมภูมิที่ได้มีขนาดเล็ก ด้วยเหตุนี้เจลที่ได้จะมีช่องว่างระหว่างอนุภาคที่เล็ก หรือมีขนาดรูพรุนแบบเมโซที่เล็ก

ในทางตรงข้ามเมื่อค่า C/W มีค่าลดลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาการเติมจะช้าลง เนื่องจากปริมาณรีโซซินอลแอนไอออน (Resorcinol anion) เป็นผลให้อัตราการเพิ่มจำนวนอนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมทิล ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) มีจำนวนน้อย ทำให้มีการรวมกลุ่ม (Cluster) หรือ จำนวนอนุภาคก่อกำเนิดมีปริมาณน้อยในช่วงแรก ผลที่ตามมาคือ อนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมทิล ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) ที่เกิดขึ้นทีหลังซึ่งมีปริมาณมากจะเข้าร่วมตัวกับอนุภาคก่อกำเนิดที่มีอยู่ก่อนแล้วด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน เป็นผลให้อนุภาคปฐมภูมิที่ได้มีขนาดเพิ่มขึ้น ด้วยเหตุนี้เจลที่ได้จะมีขนาดช่องว่างระหว่างอนุภาคใหญ่ หรือมีขนาดรูพรุนแบบเมโซที่ใหญ่

จากข้างต้นจะเห็นได้ว่าการปรับเปลี่ยนค่า C/W นั้นมีผลต่อลักษณะความเป็นรูพรุนของ RF-gel และ Carbon gel ที่สังเคราะห์ได้อย่างเห็นได้ชัด นอกจากการปรับเปลี่ยนค่า C/W แล้วยังมีงานวิจัยอีกหลายชิ้นที่ศึกษาถึงผลของการปรับเปลี่ยนค่าอัตราส่วนเชิงโมลของรีโซซินอลกับตัวเร่งปฏิกิริยา หรือค่า R/C ซึ่งพบว่า ค่ารัศมีสูงสุด ( $r_p$ , Peak radius) ที่ได้จากการกระจายขนาดรัศมีของรูพรุน (Pore size distribution) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อค่า R/C สูงขึ้น (Yamamoto และคณะ, 2002) เนื่องจากว่าปริมาณของสารตั้งต้นสูงขึ้นเมื่อเทียบกับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีการรวมกลุ่ม (Cluster) หรือ จำนวนอนุภาคก่อกำเนิดมีปริมาณน้อยในช่วงแรก เป็นผลให้อนุภาคปฐมภูมิที่ได้ในต่อมามีขนาดเพิ่มขึ้น จากเหตุผลที่กล่าวไว้แล้วข้างต้น

ในงานวิจัยของ Jin และคณะในปี 2009 ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเมโซที่มีความเป็นระเบียบของรูพรุนและศึกษาการควบคุมโครงสร้างรูพรุนที่ได้ โดยพบว่าโครงสร้างรูพรุนและขนาดรูพรุนของอนุภาคคาร์บอนสามารถควบคุมได้โดยทำการปรับเปลี่ยนสัดส่วนของไตรบลิคโคพอลิเมอร์ที่ใส่ในสภาวะการเตรียมตอนเริ่มต้น โดยอนุภาคคาร์บอนที่เตรียมจาก รีโซซินอล/ฟอร์มอลดีไฮด์ และพลูโรนิก F127 จะมีโครงสร้างเป็นแบบหกเหลี่ยม ขนาด

รูพรุนจะเพิ่มขึ้นจาก 4.7 เป็น 5.8 นาโนเมตรเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของพลูโรนิก F127 ต่อรีโซซินอลเป็น 0.0054 และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลจนมีค่าเท่ากับ 0.0081 อนุภาคคาร์บอนจะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างแบบสามมิติที่มีลักษณะเหมือนตัวหนอน

นอกจากนี้การปรับเปลี่ยนลักษณะโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนรูพรุนสามารถทำได้โดยการปรับเปลี่ยนค่าความเป็นกรด-ด่างในสภาวะเริ่มต้นของสารละลายดังเช่นในงานวิจัยของ JOB และคณะในปี 2004 ได้ทำการศึกษาค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายในสภาวะเริ่มต้นที่มีอิทธิพลต่อลักษณะโครงสร้างของรูพรุน โดยพบว่าค่าพีเอชไม่ขึ้นกับค่าความเป็นกรด-ด่างในสภาวะเริ่มต้นของสารละลาย ในขณะที่ปริมาตรช่องว่างทั้งหมด (total void volume) มีค่าเปลี่ยนแปลงจาก 0.4 ไปเป็น 1.4 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมเมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างลดลงจาก 6.25 เป็น 5.45 และเมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างมีค่าสูงขึ้น (ค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 6.5 และ 7.35) โครงสร้างรูพรุนที่ได้ทั้งหมดจะเกิดการยุบตัวและทำให้วัสดุคาร์บอนเป็นคาร์บอนที่ไม่มีรูพรุนทั้งหมด

## 2.2.2 การอบแห้ง (Drying processing)

การอบแห้งเป็นขั้นตอนที่สำคัญขั้นตอนหนึ่งในการเตรียมวัสดุรูพรุนโดยกระบวนการโซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน (Sol-gel Polycondensation) ซึ่งในแต่ละวิธีการอบแห้งนั้นมีผลต่อลักษณะรูพรุนของ RF-gel และ Carbon gel ที่ได้ โดยส่วนใหญ่วิธีที่ใช้ในการอบแห้งนั้นจะนิยมใช้กันอยู่ทั้งหมด 4 วิธี ดังนี้

การอบแห้งด้วยลมร้อน (Subcritical Drying) เป็นการระเหยสารละลายที่อยู่ในโครงสร้างของเจลด้วยลมร้อนที่ความดันบรรยากาศ RF-gel ที่ได้จากการอบแห้งด้วยวิธีนี้จะเรียกว่า “RF xerogel” จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการอบแห้ง RF-gel ด้วยวิธีนี้จะทำให้คุณสมบัติความเป็นรูพรุนนั้นค่อนข้างต่ำ เนื่องจากจะเกิดการหดตัวของเจลอย่างมากขณะทำการอบแห้ง โดยขนาดของการหดตัวนี้จะขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของลมร้อนที่ใช้ในการอบแห้งและขนาดของ RF-gel ซึ่งขนาดของการหดตัวจะสูงเมื่ออัตราเร็วของลมร้อนมีค่ามากหรือ RF-gel ที่นำมาอบแห้งนั้นมีขนาดใหญ่ (Al-Muhtaseb และคณะ, 2003) แต่ถ้าให้อัตราเร็วของลมร้อนต่ำก็จะทำให้เวลาที่ในการอบแห้งนั้นนานขึ้นด้วย

การอบแห้งด้วยสภาวะเหนือวิกฤติ (Supercritical Drying) เป็นการทำให้สารละลายที่อยู่ในโครงสร้างของ RF-gel อยู่ในสภาวะเหนือวิกฤติหลังจากนั้นจะทำการปล่อยสารละลาย

(ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เหลว) อีกตัวหนึ่งที่มีแรงดึงผิวต่ำกว่าเข้าไปแทนที่แล้วปล่อยอากาศที่สถานะเหนือวิกฤติที่อัตราเร็วต่ำ ๆ ตามเข้าไปเพื่อกำจัดสารละลาย(ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เหลว) ที่อยู่ในโครงสร้างของ RF-gel ออกไป โดย RF-gel ที่ได้จากการอบแห้งด้วยวิธีนี้จะเรียกว่า “RF aerogel” การอบแห้งนี้สามารถแก้ปัญหาเรื่องการหดตัวของ RF gel หลังจากการอบแห้ง RF aerogel มีพื้นที่ผิวและปริมาตรมากถึง 1,400 ตารางเมตรต่อกรัมและ 1.4 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัมตามลำดับ (Moreno-Castilla และคณะ, 2005) แต่วิธีนี้ใช้ต้นทุนค่อนข้างสูง

การอบแห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze Drying) ใช้หลักการระเหิดตัวทำละลายออกจากรูพรุนของ RF-gel โดยการทำให้สารละลายที่อยู่ในโครงสร้างของ RF-gel เกิดการแข็งตัวที่อุณหภูมิมิเยือก (Pre-Freezing) หลังจากนั้นทำการระเหิด (Sublimation) สารละลายออกมา โดย RF-gel ที่ได้จากการอบแห้งด้วยวิธีนี้จะเรียกว่า “RF-cryogel” ซึ่งการอบแห้งด้วยวิธีนี้จะแก้ปัญหาเรื่องการหดตัวของ RF-gel หลังการอบแห้งด้วย โดยพบว่า Carbon cryogel ที่ได้จากการอบแห้งด้วยวิธีนี้จะมีค่าพื้นที่ผิวของ RF cryogel ถึง 700 ตารางเมตรต่อกรัมและมีปริมาตรรูพรุนสูงถึง 1.2 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม (Yamamoto และคณะ, 2002) และ (Baric' และคณะ, 2004) แต่พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนแบบเมโซของ Carbon cryogel จะมีค่าต่ำกว่า Carbon aerogel

### 2.2.3 การเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbinization)

การเผาให้เป็นคาร์บอนเป็นขั้นตอนที่ทำให้วัสดุอินทรีย์เกิดการแตกตัวทางเคมีของสารที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน และไฮโดรเจน ออกมาในรูปของแก๊สทำให้ได้โครงสร้างที่เกือบจะเป็นคาร์บอนที่บริสุทธิ์ โดยการเผาในบรรยากาศเฉื่อยที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400-600 องศาเซลเซียส

สำหรับโครงสร้างของ RF-gel ที่ผ่านกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbinization) เรียกว่า “Carbon gel” การเผาให้เป็นคาร์บอนของ RF-gel โดยส่วนมากแล้วมักกระทำในเตาเผาแบบท่อ (Tube Furnace) โดยมีก๊าซเช่น ไนโตรเจน ฮีเลียม เป็นต้น ไหลผ่านด้วยอัตราการไหลเชิงปริมาตรคงที่และเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิตั้งแต่จนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ และจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าขั้นตอนในการเผาให้เป็นคาร์บอนนั้นมีผลต่อความเป็นรูพรุนของ Carbon gel ที่ได้ ดังตารางที่ 2.1 ซึ่งแสดงสถานะต่างๆในกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอนว่ามีผลต่อลักษณะสมบัติรูพรุนของคาร์บอนเจลอย่างไร



ตารางที่ 2.1 การเปลี่ยนสถานะการเผาให้เป็นคาร์บอนที่ส่งผลต่อลักษณะสมบัติรูพรุนของคาร์บอนเจล (Ritter และคณะ, 2003)

สถานะที่ปรับเปลี่ยน	อิทธิพล
1. เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาให้เป็นคาร์บอน	-ลดองค์ประกอบออกซิเจน -คาร์บอนเจลที่ได้มีพื้นที่ผิวลดลง -ปริมาตรรูพรุนมีค่าลดลง -เพิ่มการกระจายขนาดรูพรุนขนาดแมคโคร (Macropore Size Distribution) -เพิ่มการกระจายขนาดรูพรุนขนาดมีโซ (Mesopore Size Distribution)
2. เพิ่มระยะเวลาการเผาให้เป็นคาร์บอน	-เพิ่มขนาดรูพรุน ปริมาตร และพื้นที่ผิว

จากที่การเผาให้เป็นคาร์บอนเป็นการกลั่นสลายของสารอินทรีย์เพื่อเพิ่มปริมาณคาร์บอนในสารอินทรีย์ โดยจะเกิดการหักออกของโมเลกุลตรงบริเวณที่มีพันธะอ่อน ทำให้กลุ่มโมเลกุลที่เป็นวงแหวนแตกออกจากกันเป็นกลุ่มๆจำนวนมาก ส่งผลให้เกิดรูพรุนและช่องว่างภายใน Carbon gel ซึ่งการจัดเรียงตัวของคาร์บอนอะตอมจะเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิที่เผาทำให้สมบัติความเป็นรูพรุนของ Carbon gel ที่ได้แตกต่างกัน โดยส่วนมากจะใช้อุณหภูมิในช่วง 600-2100 องศาเซลเซียส (Yamamoto และคณะ, 2002)

ผลของการเผาให้เป็นคาร์บอนนั้นทำให้รูพรุนแบบแมคโครของ Carbon gel นั้นลดลง เนื่องจากการหดตัวของ RF-gel แต่จะทำให้รูพรุนแบบไมโครและเมโซเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของ Carbon gel นั้นเพิ่มขึ้นด้วย (Tamon และคณะ, 1998)

## 2.3 ไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Sing และคณะ, 1982)

เมื่อของแข็งถูกปกคลุมด้วยของไหลแล้วของไหลที่ถูกดูดซับจะเป็นฟังก์ชันกับคุณสมบัติทางเคมีของของไหล (Adsorptive) และของแข็ง (Adsorbent) รวมไปถึงคุณสมบัติทางกายภาพของระบบเช่น ความดัน อุณหภูมิ และปริมาตร

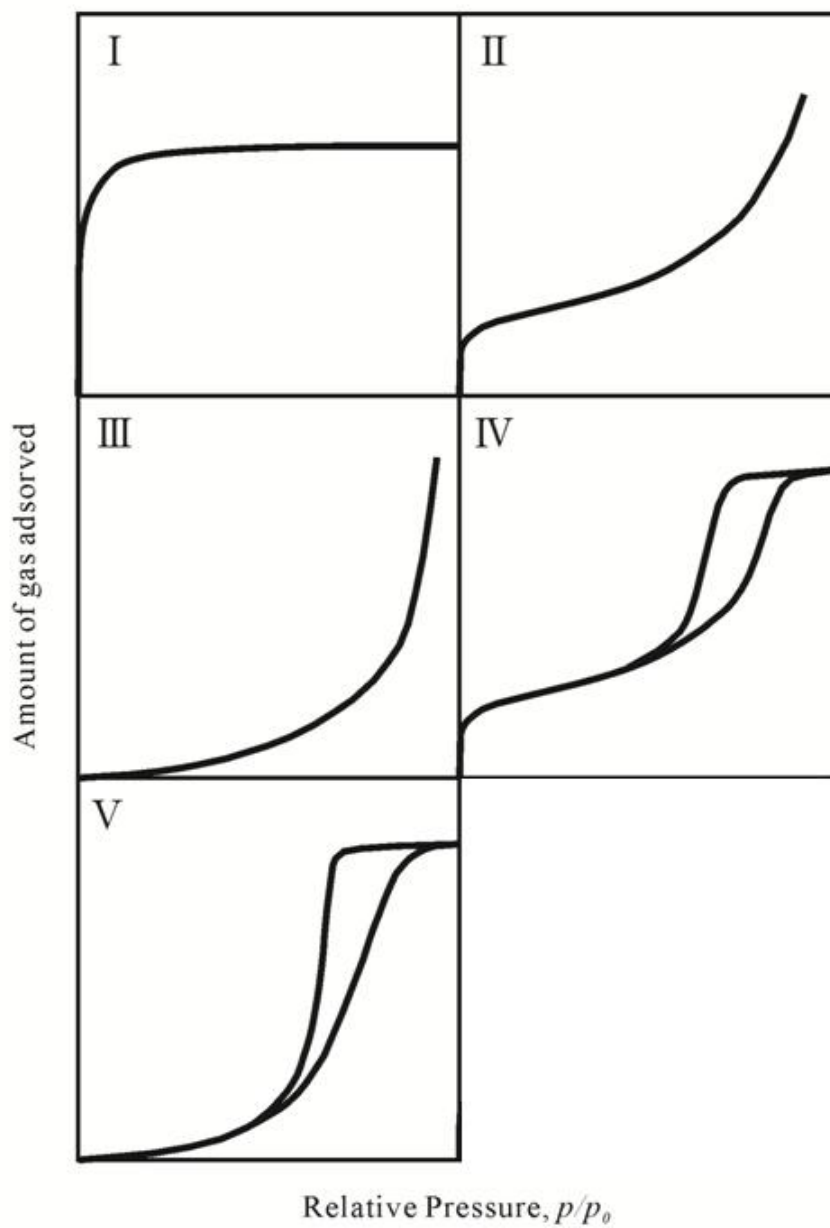
เมื่อบันทึกค่าระหว่างปริมาตรของของไหลที่ถูกดูดซับหรือมวลของของไหลที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ (Relative Pressure) เราจะเรียกความสัมพันธ์ที่ได้ว่า ไอโซเทอร์มการดูดซับ - คายซับของไนโตรเจนที่สามารถแบ่งประเภทเป็น 5 แบบตามหลักของ IUPAC ดังรูปที่ 2.6 ซึ่งไอโซเทอร์มการดูดซับ - คายซับของไนโตรเจนแต่ละแบบสามารถบอกลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุได้ดังต่อไปนี้

แบบที่ 1 (Type I) ซึ่งจะบ่งบอกว่าลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุเป็นวัสดุที่มีรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ (Micropore) เท่านั้น ลักษณะของเส้นไอโซเทอร์มจะเป็นรูปเส้นโค้งคว่ำโดยเส้นโค้งที่ความดันต่ำมาก ๆ จะมีความชันมากเนื่องจากโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (Adsorbend) จะเริ่มถูกดูดซับลงในรูพรุนในช่วงไมโครพอร์และจะเริ่มเป็นระนาบขนานกับแกนนอนเมื่อความดันสูงขึ้นเนื่องจากรูพรุนในช่วงไมโครพอร์เต็มไปด้วยโมเลกุลตัวถูกดูดซับแล้ว

แบบที่ 2 (Type II) ลักษณะของเส้นโค้งไอโซเทอร์มจะเป็นเส้นโค้งคว่ำในช่วงความดันต่ำซึ่งเกิดจากอิทธิพลของการดูดซับของรูพรุนในช่วงไมโครพอร์และจะกลายเป็นเส้นโค้งหงายหรือมีการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อความดันมีค่าสูงขึ้นซึ่งเกิดขึ้นจากการดูดซับแบบ Multilayer หรือเกิดการซ้อนทับกันเองของโมเลกุลตัวถูกดูดซับและเส้นการดูดซับจะซ้อนทับกับเส้นการคายซับ ซึ่งไอโซเทอร์มแบบที่ 2 บ่งบอกถึงลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุว่าเป็นวัสดุที่ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนที่มีขนาดแมคโครพอร์ (Macropore)

แบบที่ 4 (Type IV) ลักษณะของเส้นโค้งไอโซเทอร์มจะคล้ายกับแบบที่ 2 (Type II) เพียงแต่ที่ความดันสูงเส้นโค้งของการคายซับจะไม่ซ้อนทับกับเส้นโค้งของการดูดซับซึ่งจะเรียกว่า Hysteresis Loop เนื่องมาจากการเกิดปรากฏการณ์ Capillary Condensation ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดภายในรูพรุนขนาดเมโซพอร์ (Mesopore) ไอโซเทอร์มแบบที่ 4 จึงบ่งบอกถึงการมีรูพรุนเมโซพอร์ (Mesopore) ภายในวัสดุ

แบบที่ 3 (Type III) และ 5 (Type V) ลักษณะของเส้นโค้งจะเป็นเส้นโค้งหงาย ซึ่งไอโซเทอร์มแบบที่ 3 จะไม่มี Hysteresis Loop ในขณะที่แบบที่ 5 ปรากฏ Hysteresis Loop ซึ่งไอโซเทอร์มแบบที่ 3 บ่งบอกถึงลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุว่าเป็นวัสดุที่ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนที่มีขนาดแมคโครพอร์ (Macropore) ส่วนไอโซเทอร์มแบบที่ 5 บ่งบอกว่าเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ (Micropore) หรือเมโซพอร์ (Mesopore)

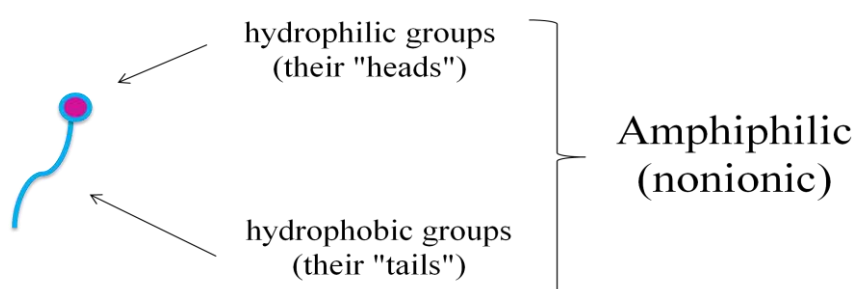


รูปที่ 2.6 ลักษณะต่าง ๆ ของไอโซเทอร์มการดูดซับ - คายซับ ตามหลักของ IUPAC

(Sing และคณะ, 1982)

## 2.4 การให้โมเลกุลหน่วยย่อยวางตัวเข้าด้วยกันอย่างเป็นระเบียบด้วยตัวเอง (self-assembly) (Brinker และคณะ, 1999)

กระบวนการที่เป็นไปในลักษณะของการสังเคราะห์ โดยให้โมเลกุลหน่วยย่อยวางตัวเข้าด้วยกันอย่างเป็นระเบียบด้วยตนเองได้นั้น (self-assembly) ถูกให้ความหมายไว้ว่า "เป็นการประกอบตัวของโมเลกุลหน่วยย่อยให้วางตัวอย่างเป็นระเบียบได้เอง เพื่อก่อสร้างเป็นโครงสร้างหนึ่งที่มีความเสถียร โดยไม่ต้องทำให้เกิดการสร้างพันธะโควาเลนต์ระหว่างกัน" อธิบายให้ง่ายได้ว่าเป็นลักษณะการก่อตัวขึ้นมาของโครงสร้างโมเลกุลโดยการจับตัวกันของแต่ละหน่วยย่อย ซึ่งไม่ต้องอาศัยการสร้างพันธะโควาเลนต์เพื่อเชื่อมต่อแต่อย่างใด แต่อาศัยน้ำเป็นตัวช่วยในการสังเคราะห์ และเมื่อประกอบตัวกันเสร็จแล้วน้ำก็จะถูกถอดออกได้เอง (น้ำที่ถูกลำเลียงมาใช้เพื่อช่วยก็คือโมเลกุลต่างๆ นั่นเอง) ซึ่งกระบวนการของการประกอบตัวเองได้ในธรรมชาติ นั้น จะนำไปสู่โครงสร้างที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวที่เป็นไปได้หลากหลายรูปแบบ จนกระทั่งได้พบกับสภาพแวดล้อมของจุดต่ำสุดของอุณหพลวัต (Thermodynamic) ซึ่งจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาที่จะกำหนดรูปร่างเรขาคณิตของโครงสร้างโมเลกุลสุดท้ายขึ้นมาได้ โดยทั่วไปได้แก่โมเลกุลสารลดแรงตึงผิวแอมฟิฟิลิก (Amphiphilic surfactant molecules) หรือพอลิเมอร์ (Polymers) ที่ประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic part) เนื่องจากมีคุณสมบัติที่มีขั้ว และ ส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic part) เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ไม่มีขั้วดังรูป 2.7

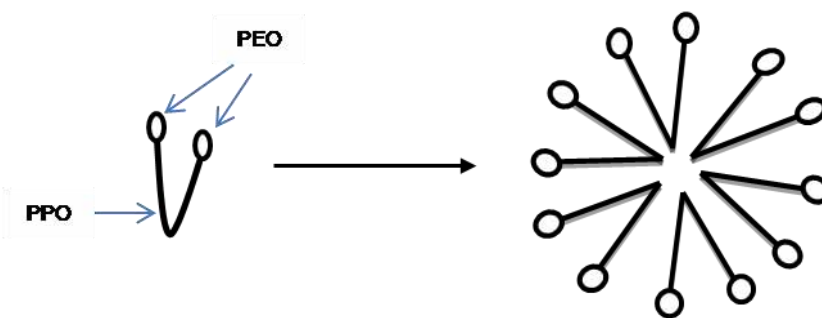


รูปที่ 2.7 แบบจำลองลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวประเภท Amphiphilic (Brinker และคณะ, 1999)

การให้โมเลกุลหน่วยย่อยของสารอินทรีย์วางตัวเข้าด้วยกันอย่างเป็นระเบียบด้วยตัวเองจะนำมาประยุกต์เพื่อใช้สังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนโดยวิธีการเผาให้เป็นคาร์บอน วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนสามารถสังเคราะห์ได้จากการเกิดเป็นพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์สารอินทรีย์ซึ่งจะมีทั้งส่วน

ที่ไม่ชอบน้ำและส่วนที่ชอบน้ำ โดยส่วนใหญ่จะมีองค์ประกอบของสารผสมสามชนิด ได้แก่ สารลดแรงตึงผิว/น้ำหรือตัวทำละลาย/มอนอเมอร์สารอินทรีย์ เช่น การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซจากการให้โมเลกุลหน่วยย่อยวางตัวเข้าด้วยกันอย่างเป็นระเบียบด้วยตัวเองของไตรบลิคโคพอลิเมอร์ชนิดพอลิซาเมอร์ (Ploxamers) ในสารละลายน้ำ นอกจากนี้ Jin และคณะ (2009) ได้ทำการสังเคราะห์คาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซที่มีการจัดเรียงตัวแบบเป็นระเบียบโดยวิธีที่ให้โมเลกุลหน่วยย่อยของสารอินทรีย์วางตัวเข้าด้วยกันอย่างเป็นระเบียบด้วยตัวเองโดยใช้รีโซซินอล/ฟอร์มอลดีไฮด์และไตรบลิคโคพอลิเมอร์สองชนิด (พลูโรนิค F127 และ P123) เป็นแม่แบบชนิดซอฟท์ (soft template) เนื่องจากสามารถทำการกำจัดได้ง่าย

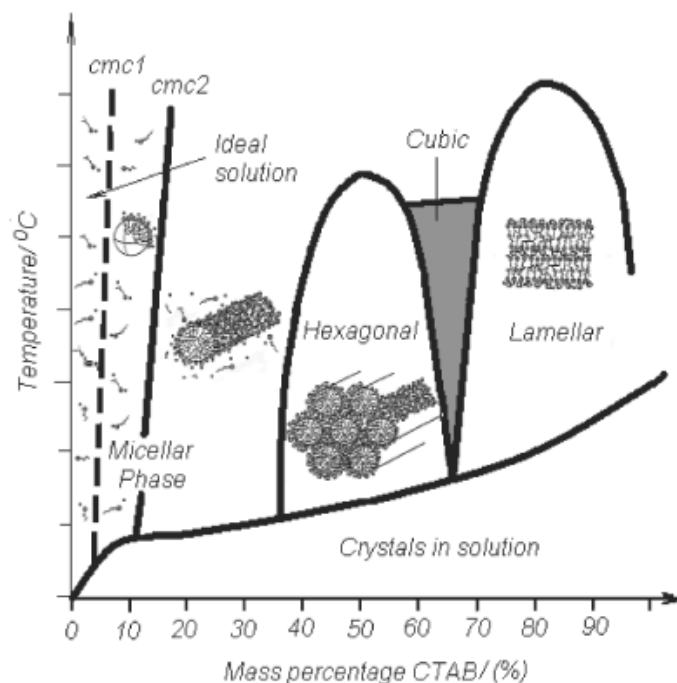
ในสารละลายที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (Aqueous solution) เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะเริ่มจับกันเองเป็นกลุ่มเรียกว่าไมเซลล์ โดยส่วนที่ไม่มีขั้วของโมเลกุลหันเข้าหากันเองแล้วหันส่วนที่มีขั้วเข้าหาตัวภาคน้ำดังแสดงในรูปที่ 2.8 ความเข้มข้นที่สารลดแรงตึงผิวเริ่มจับกันเป็นไมเซลล์นี้เรียกว่า ความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (Critical micelle concentration (CMC)) พบว่าสารลดแรงตึงผิวส่วนใหญ่ที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนของโครงสร้างที่ไม่มีขั้วในโมเลกุลมักมีความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์อยู่ในช่วง  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  โมลาร์ (Pompen, 2005)



รูปที่ 2.8 รูปแบบเบื้องต้นของสารกลุ่ม Pluronic® (PEO-PPO-PEO) ในรูปแบบไมเซลล์ (Nakashima และคณะ, 2006)

พบว่าการเกิดไมเซลล์นั้นขึ้นกับคุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในการเตรียม สารลดแรงตึงผิวที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวเอื้อต่อการเกิดไมเซลล์เมื่อเทียบกับสารที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนสั้นโดยสังเกตจากสารลดแรงตึงผิวที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวมีค่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ที่ต่ำกว่าพวกที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนสั้น การเติมเกลือลงในสารละลายของสารลดแรงตึงผิวมีผลทำให้ความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ต่ำลง ซึ่งแสดงว่าระบบมีการ

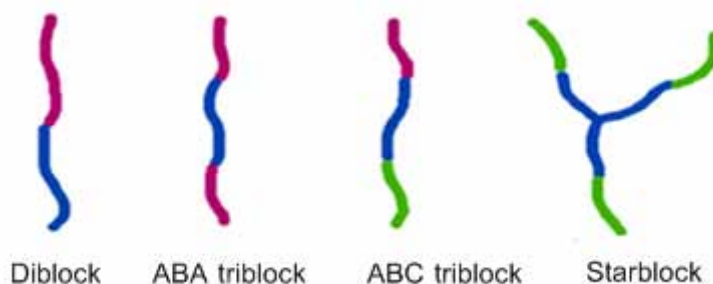
เกิดไมเซลล์ได้ดีขึ้นทั้งนี้เนื่องจากเกลือช่วยลดแรงผลักระหว่างประจุของส่วนที่มีขั้วบนโมเลกุล สารลดแรงตึงผิวทำให้จับกันเป็นไมเซลล์ได้ดีขึ้น และจำนวนโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวที่จับกันในแต่ละไมเซลล์เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของเกลือที่เติมลงไป ส่วนการเติมแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กทำให้ค่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์สูงขึ้นเนื่องจากแอลกอฮอล์ไปลดพันธะไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic bonding) แต่ถ้าเติมแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลยาว (Long chain alcohol) จะทำให้ความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ลดลง นอกจากนี้อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ และโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวมีผลต่อลักษณะรูปร่าง และจำนวนโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวในแต่ละไมเซลล์ด้วย โดยรูปร่างของไมเซลล์สามารถเปลี่ยนจากทรงกลมไปเป็นทรงรี หรือ ทรงกระบอกเป็นต้น (Pornpen, 2005) อย่างไรก็ตามถ้าเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเหนือกว่าค่า CMC โครงสร้างของไมเซลล์ (Micelles) จะเกิดรูปแบบโครงสร้างที่แตกต่างกันไป ซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเหนือกว่าค่า CMC ณ ขณะนั้น สามารถอธิบายกลไกที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 2.9 เป็นแผนภาพรูปแบบโครงสร้างไมเซลล์ที่ความเข้มข้นต่างกันของ Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) ซึ่งค่า CMC ถือเป็นคุณสมบัติเฉพาะตัวของสารลดแรงตึงผิวแต่ละชนิดด้วย



รูปที่ 2.9 แผนภาพแบบโครงสร้างไมเซลล์ที่ความเข้มข้นต่างกัน ของ Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) (Brinker และคณะ, 1999)

## 2.5 บล็อกโคพอลิเมอร์ (Block copolymer)

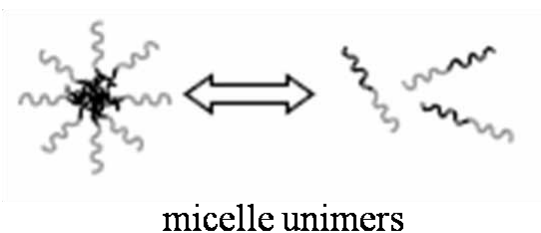
พอลิเมอร์ชนิดนี้จะประกอบไปด้วยพอลิเมอร์สองส่วน (Block) หรือมากกว่าที่มาเชื่อมต่อกันด้วยการจัดเรียงตัวที่แน่นอน บล็อกโคพอลิเมอร์สามารถจำแนกได้ตามจำนวนของบล็อกต่อหนึ่งโมเลกุล บล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีจำนวนสอง, สาม และมากกว่าขึ้นไปจะเรียกว่า ไดบล็อก ไตรบล็อก และมัลติบล็อกตามลำดับ ยกตัวอย่างเช่น ABC เป็นไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ที่เป็นเส้นตรง (อาจเรียกเทอร์พอลิเมอร์) จะประกอบไปด้วยสามมอนอเมอร์ที่แตกต่างกัน ในขณะที่ ABA เป็นไตรบล็อกโคพอลิเมอร์เส้นตรงมีสองมอนอเมอร์ คือมอนอเมอร์ A และมอนอเมอร์ B (Nakashima และคณะ, 2006) แสดงลักษณะการจัดเรียงตัวโคพอลิเมอร์แบบบล็อกดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ลักษณะการจัดเรียงตัวโคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block copolymer) (Nakashima และคณะ, 2006)

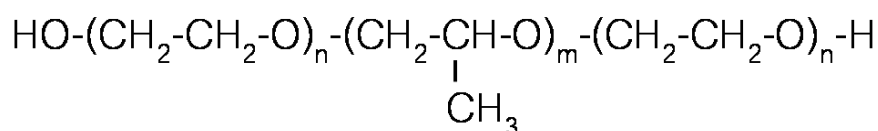
โมเลกุลบล็อกโคพอลิเมอร์นี้อาจไม่เรียกว่าเป็นสารลดแรงตึงผิวเมื่อพวกมันมีแนวโน้มที่จะรวมตัวกันที่ขอบเขตของสองวัฏภาค (Letchford และคณะ, 2007) เมื่ออยู่ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย โมเลกุลบล็อกโคพอลิเมอร์จะจัดเรียงศูนย์กลางตัวเองโดยบล็อกที่ไม่ชอบน้ำจะถูกกำจัดออกจากส่วนที่มีน้ำหรือขั้วที่อยู่แวดล้อม เพื่อที่จะทำให้อยู่ในสภาวะที่มีพลังงานอิสระน้อยที่สุด เมื่อความเข้มข้นของพอลิเมอร์ในสารละลายมีค่าเพิ่มขึ้น พลังงานอิสระของระบบจะเพิ่มขึ้นด้วยเนื่องจากปฏิกิริยาที่ไม่เป็นที่ต้องการระหว่างโมเลกุลน้ำและหมู่ที่ไม่ชอบน้ำของพอลิเมอร์ ส่งผลต่อโครงสร้างของสิ่งแวดล้อมรอบๆ น้ำ และต่อมาเอนโทรปีจะมีค่าลดลง ที่ช่วงความเข้มข้นค่าหนึ่ง โมเลกุลหลายๆตัวของพอลิเมอร์จะเกิดการจัดเรียงตัวด้วยตัวเองกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดคอลลอยด์ เรียกว่าไมเซล (micelles) และเทอร์มของความเข้มข้นวิกฤติจะเรียกว่าความเข้มข้นไมเซลวิกฤติ (critical micelle concentration (CMC)) แม้ว่าไมเซลจะถูกจัดว่าเป็น

คอลลอยด์ แต่พวกมันไม่ได้เป็นอนุภาคของแข็ง เมื่อความเข้มข้นถูกเจือจางจนมีค่าต่ำกว่า CMC ไมเซลสามารถที่สลายการจับเรียงตัวได้ โดยอัตราการสลายการจับเรียงตัวจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของโมเลกุลและปฏิกิริยาระหว่างพันธะ ในบางกรณีที่มีปฏิกิริยาทางฟิสิกส์เกิดขึ้นระหว่างพันธะในแกนไมเซล ทำให้สามารถที่จะต้านทานต่อการสลายการจับเรียงตัวได้ ถ้าความเข้มข้นของพอลิเมอร์ในสารละลายมีค่าสูงกว่า CMC ไมเซลจะมีความเสถียรอยู่ในเทอโมไดนามิคระหว่างการจับเรียงตัวและสลายการจับเรียงตัว การรวมตัวของโคพอลิเมอร์ภายใต้สมดุลไดนามิคด้วยมอนอเมอร์แสดงไว้ในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 การรวมตัวของโคพอลิเมอร์ภายใต้สมดุลไดนามิคด้วยมอนอเมอร์  
(Letchford และคณะ, 2007)

โดยทั่วไปไมเซลจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วงระหว่าง 10 ถึง 100 นาโนเมตร และจะจัดแบ่งประเภทโดยอาศัยโครงสร้างแกน - เปลือกที่ซึ่งเกิดจากส่วนที่ไม่ชอบน้ำสร้างจะสร้างแกนอยู่ข้างในและถูกล้อมรอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำของโมเลกุลโคพอลิเมอร์ (Letchford และคณะ, 2007) ชนิดของบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีความน่าสนใจ คือ poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide), PEO-PPO-PEO triblock copolymers ดังแสดงโครงสร้างตามรูปที่ 2.12 ซึ่งจะถูกจำหน่ายภายใต้ชื่อ Pluronics® (BASF) และเป็นที่รู้จักในชื่ออื่น ๆ เช่น Proxanols, Synperonics, Poloxamers (Nakashima และคณะ, 2006)

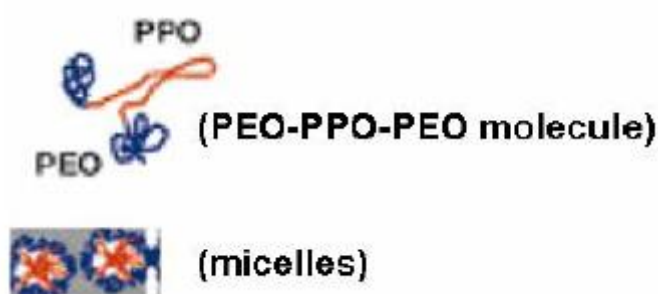


รูปที่ 2.12 โครงสร้างของ PEO-PPO-PEO triblock copolymers

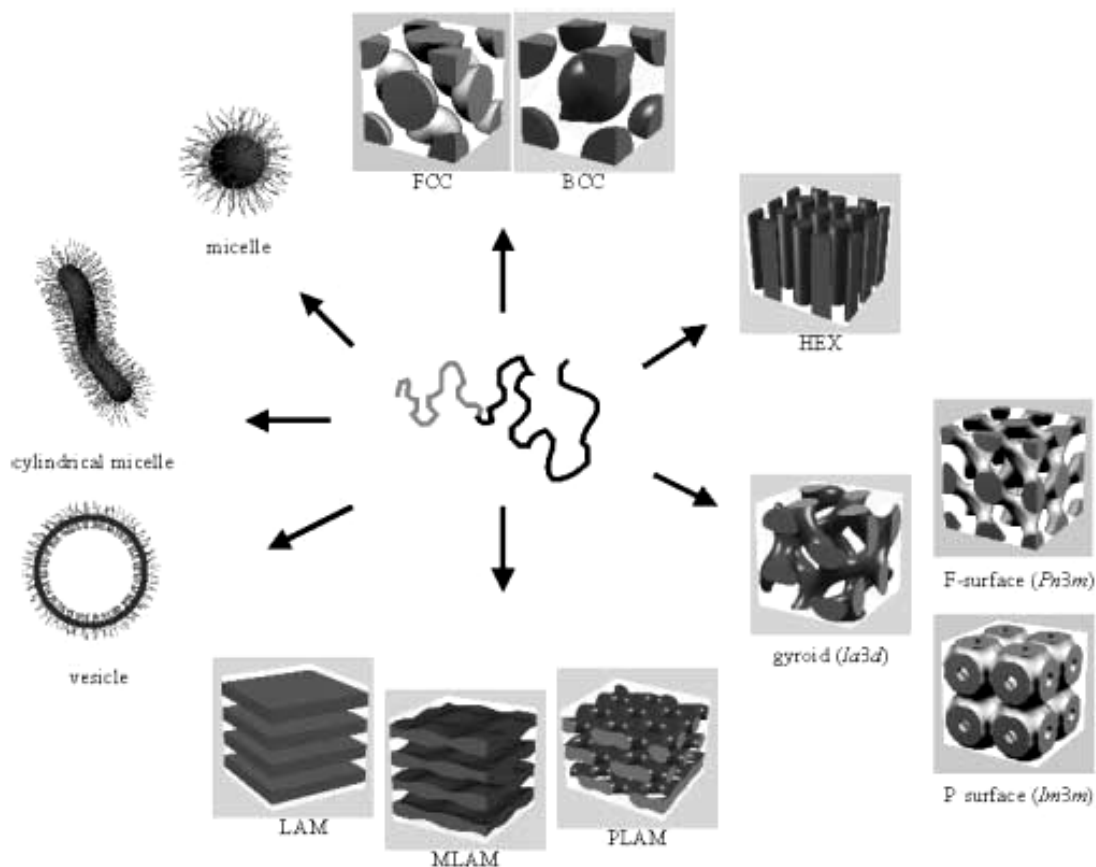


สำหรับ Pluronics® (BASF) บล็อกโคพอลิเมอร์นั้นมีย่อแบบให้มีการเรียงลำดับตัวอักษรใช้อธิบายคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของผลิตภัณฑ์ 'L' สำหรับของเหลว, 'P' สำหรับpaste, 'F' สำหรับของแข็ง ตัวเลขตัวแรกในการออกแบบเชิงจำนวนจะถูกคูณด้วย 300 ซึ่งให้เห็นน้ำหนักโมเลกุลโดยประมาณของส่วน PO ที่ไม่ชอบน้ำ ตัวเลขตัวสุดท้ายเมื่อคูณด้วย 10 จะชี้ให้เห็นถึงส่วนประกอบ EO ทั้งหมดในโมเลกุลโดยประมาณ ยกตัวอย่างเช่น พลูโรนิค F68 เป็นของแข็งน้ำหนักโมเลกุลของหัวที่ไม่ชอบน้ำมีค่า 1,800 โดยประมาณ (6x300) ส่วนที่ชอบน้ำ (ส่วนEO) มีค่าประมาณ 80% ของโมเลกุลโดยน้ำหนัก (8x10) พลูโรนิค F127 เป็นของแข็งน้ำหนักโมเลกุลของหัวที่ไม่ชอบน้ำมีค่า 3,600 (12x300) โดยประมาณ และส่วนที่ชอบน้ำ (ส่วนEO) มีค่าประมาณ 70% (7x10) ของโมเลกุล

การเกิดไมเซลของ PEO-PPO-PEO ในสารละลายน้ำมีการศึกษาโดยหลายวิธีเช่น การวัดแรงตึงผิว การวัดความหนืด และฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) (Nakashima และคณะ (2006)) การสร้างแกน-เปลือกของไมเซลจะเกิดจากบล็อก PPO ที่ไม่ชอบน้ำจะอยู่ตรงกลางเป็นแกนและถูกล้อมรอบด้วยเปลือกนอกของ PEO ที่ชอบน้ำเป็นบล็อกสุดท้าย ลักษณะการเกิดเป็นไมเซลของพอลิเมอร์แสดงไว้ดังรูปที่ 2.13 โครงสร้างของการให้โมเลกุลหน่วยย่อยวางตัวเข้าด้วยกันอย่างเป็นระเบียบด้วยตัวเองของบล็อกโคพอลิเมอร์และสารลดแรงตึงผิวสามารถเปลี่ยนแปลงจากไมเซลทรงกลมไปเป็นไมเซลทรงกระบอกไปเป็นลามลลา (Lamellae) หรือโครงสร้างที่ซับซ้อนอื่นๆ ในสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.13 การเกิดไมเซลของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิด (PEO-PPO-PEO) (Soler-Illia และคณะ, 2000)



รูปที่ 2.14 โครงสร้างของบล็อกโคพอลิเมอร์ที่จัดเรียงตัวด้วยตัวเอง (Aegerter และคณะ, 1989)

## 2.6 การอบแห้งแบบพ่นฝอย (Spray Drying)

ในปัจจุบันเทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอยได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้กันอย่างกว้างขวาง โดยเทคนิคนี้จะใช้เพื่ออบแห้งสารที่มีน้ำเป็นส่วนประกอบ เช่น สารละลายอินทรีย์ อิมัลชัน เป็นต้น ในอุตสาหกรรมเคมีและอุตสาหกรรมอาหารจะใช้เทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอยเพื่อผลิต นมผง ไข่ผง อาหารเด็ก เนื้อวัวสกัด โปรตีน ผลิตภัณฑ์ยา เช่น ยาสมุนไพร ผงอุตสาหกรรมเคมี เช่น การผลิตเกลือของแมกนีเซียม เป็นต้น การอบแห้งแบบพ่นฝอยสามารถใช้เพื่อการถนอมอาหารได้ โดยการอบแห้งสามารถทำได้อย่างรวดเร็ว โดยเป็นการเปลี่ยนรูปของสายป้อน (Feed) จากของไหลให้อยู่ในรูปของผงแห้งโดยการพ่นฝอยสายป้อนเข้าสู่ตัวกลางอบแห้งความร้อน (Hot drying medium) การศึกษาค้นคว้าและพัฒนาในช่วงหลายปีที่ผ่านมาส่งผลให้เทคนิคการพ่นฝอยแบบอบแห้งได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ค่อนข้างหลากหลาย มีการขยายงานการ

ผลิตอย่างต่อเนื่อง ดังจะเห็นได้จากในปัจจุบันการอบแห้งแบบพ่นฝอยได้เข้ามามีบทบาทกับสิ่งรอบ ๆ ตัวของเรามากขึ้น ข้อดีของเทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอยคือ เป็นวิธีที่สามารถทำได้รวดเร็ว ประหยัดเวลา และในกรณีที่สารมีปริมาณน้อยก็สามารถทำให้อยู่ในรูปผงได้ เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการอบแห้งแบบเยือกแข็งข้อดีคือได้อัตราปริมาณงานที่มากกว่าและเวลาที่ใช้ในกระบวนการสั้นกว่า

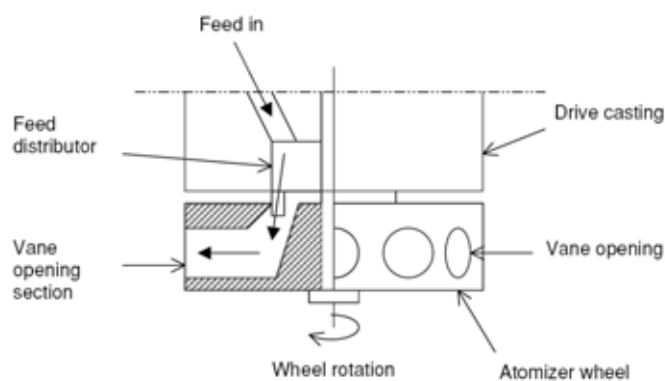
การอบแห้งแบบพ่นฝอยเป็นการระเหยความชื้นของสายป้อนที่ถูกพ่นให้เป็นละอองโดยการทำงานร่วมกันระหว่างการพ่นฝอยและตัวกลางการอบแห้ง โดยตัวกลางการอบแห้งอาจจะเป็นอากาศ การอบแห้งจะดำเนินไปอย่างต่อเนื่องโดยความชื้นจะถูกระเหยออกไปและเริ่มเข้าใกล้ที่จะเป็นอนุภาคแห้ง และหลังจากนั้นอนุภาคที่ได้จะถูกแยกออกจากอากาศ กระบวนการที่สมบูรณ์ของการพ่นฝอยแบบอบแห้งโดยปกติจะประกอบด้วย 4 ขั้นตอน (Masters, 1991) ที่ต่อเนื่องกันคือ

### 1. การทำให้สายป้อนกระจายตัวเป็นละอองฝอย (Atomization)

กระบวนการนี้ทำให้สายป้อนเป็นละอองโดยใช้เครื่องกำเนิดละออง (Atomizer) ซึ่งถือว่าเป็นส่วนประกอบที่สำคัญที่สุดของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย โดยลักษณะของเครื่องกำเนิดละออง (Atomizer) มี 3 ชนิด คือ

#### - จานหมุนกำเนิดละออง (Rotary Atomizer)

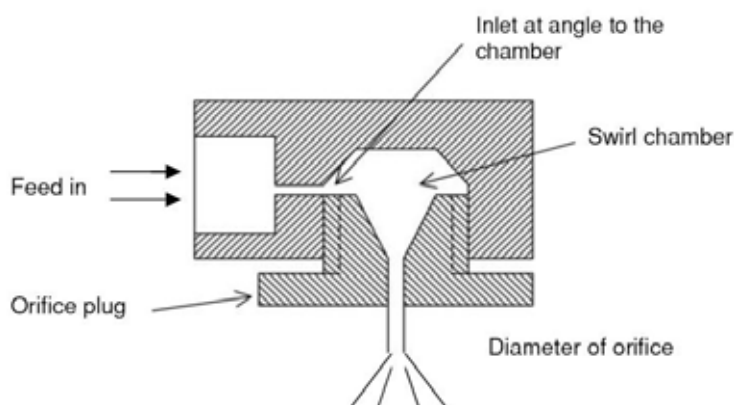
เครื่องกำเนิดละอองชนิดนี้สายป้อนจะไหลลงบนจานหมุน ซึ่งใกล้กับจุดศูนย์กลางโดยจานหมุนจะมีความเร็วรอบสูงประมาณ 5,000-10,000 รอบต่อนาที และสายป้อนจะถูกเหวี่ยงออกด้านข้างกระจายเป็นละอองโดยขนาดเฉลี่ย 30-120 มิลลิเมตร ซึ่งขนาดเฉลี่ยนี้จะแปรผันโดยตรงกับอัตราการไหลของสายป้อนความหนืดและแปรผกผันกับอัตราการหมุนและเส้นผ่านศูนย์กลางของจานหมุน โดยลักษณะของ Rotary atomizer ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ลักษณะของ Rotary atomizer (C'anosas และคณะ, 2005)

- หัวฉีดอาศัยความดัน (Pressure Nozzle)

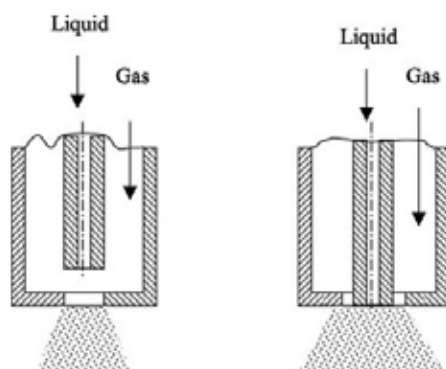
วิธีนี้สายป้อนจะไหลช่องแคบออริฟิส (Orifice) ซึ่งมีขนาดอยู่ในช่วง 0.5-3 มิลลิเมตร ภายใต้ความดันสูง ทำให้ของเหลวที่ออกมาจากหัวฉีดเป็นฝอยโดยไม่ใช้อากาศ อนุภาคที่ได้จะมีขนาดเฉลี่ย 120-250 มิลลิเมตร โดยขนาดอนุภาคจะแปรผันโดยตรงกับอัตราการไหลของสายป้อน ความหนืด และแปรผกผันกับความดัน โดยลักษณะของ Pressure nozzle atomizer ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 ลักษณะของ Pressure nozzle atomizer (C´anovas และคณะ, 2005)

- Pneumatic Nozzles

อุปกรณ์ชนิดนี้สายป้อนและอากาศจะไหลผ่านหัวฉีด (Nozzle) ซึ่งจะทำให้สายป้อนแตกเป็นละอองฝอยเนื่องจากการไหลผ่านของอากาศด้วยความเร็วสูงภายในหัวฉีด การปรับอัตราการไหลของอากาศ จะช่วยในการกระจายเป็นละอองของสายป้อน วิธีนี้นิยมใช้กับสายป้อนที่มีความหนืดสูง อย่างไรก็ตามวิธีนี้ มีค่าดำเนินการที่สูงและให้ผลผลิตที่ต่ำ โดยลักษณะของ Pneumatic Nozzles ดังแสดงในรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 ลักษณะหัวฉีดแบบ Two-Fluid nozzle (C´anovas และคณะ, 2005)

## 2. การทำงานร่วมกันของการพ่นฝอยและการอบแห้งด้วยตัวกลาง (อากาศ) โดยอาศัยความร้อนและการส่งถ่ายมวล

การที่สารที่ทำการพ่นแห้งเข้าสู่สัมผัสกับอากาศที่ใช้เพื่ออบแห้งเป็นปัจจัยสำคัญในการออกแบบเครื่องพ่นฝอย ดังเช่นอนุภาคที่ผ่านการอบแห้งจะมีคุณสมบัติที่ดีได้จะมีผลมาจากพฤติกรรมของละอองของเหลวในขณะอบแห้ง โดยการไหลของอากาศแห้งในระบบอาจจำแนกได้ 3 รูปแบบ คือ ทิศทางการไหลผ่านทางเดียวกับสารป้อน (Co-current flow) ทิศทางไหลตรงกันข้ามกับสารป้อน (Counter-current flow) และการไหลแบบผสม (Mixed flow) ดังแสดงในรูปที่ 2.18

### - ทิศทางการไหลผ่านทางเดียวกับสารป้อน (Co-current flow)

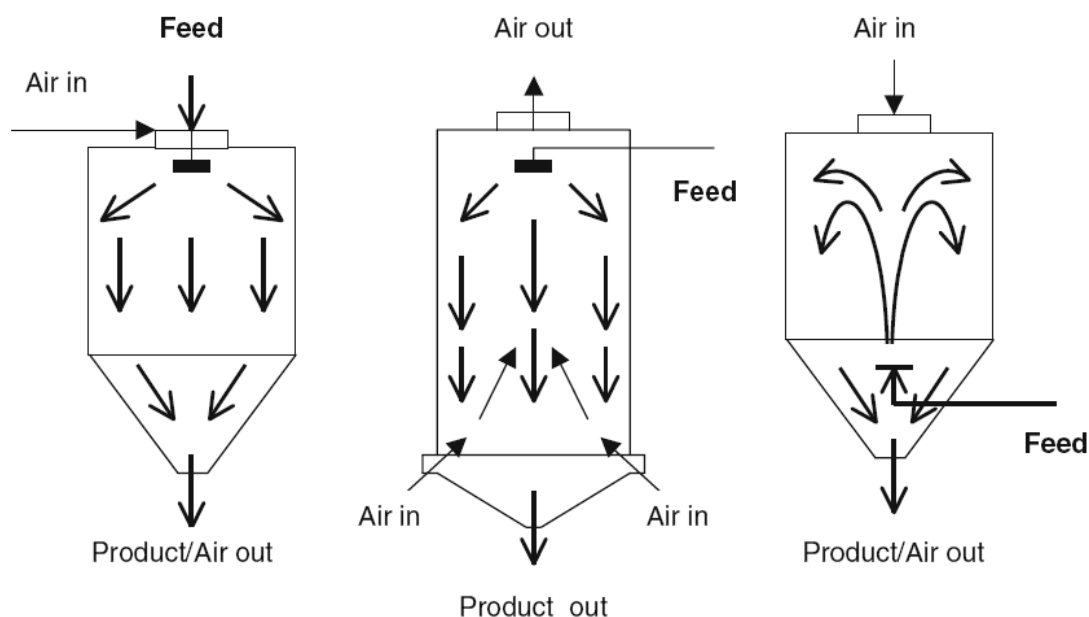
การไหลแบบขนาน คือ สารที่พ่นฝอยจะไหลในทิศทางเดียวกันกับอากาศร้อนผ่านเครื่องปฏิกรณ์ หยดของเหลวจะมาสัมผัสกับอากาศร้อนเมื่อพวกมันมีความชื้นมากที่สุด และความชื้นจะถูกระเหยออกไปอย่างรวดเร็ว

### - ทิศทางไหลตรงกันข้ามกับสารป้อน (Counter-current flow)

การไหลแบบสวนทาง คือ สารที่พ่นฝอยจะไหลในทิศทางตรงกันข้ามกับอากาศร้อนผ่านเครื่องปฏิกรณ์ อากาศร้อนจะไหลขึ้นข้างบนและผลิตภัณฑ์จะตกลงข้างล่างเข้าสู่ส่วนกักเก็บ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีความร้อนสูง วิธีนี้จึงเหมาะสำหรับผลิตภัณฑ์ที่สามารถทนความร้อนได้เท่านั้น

### - การไหลแบบผสม (Mixed flow)

การไหลแบบผสม คือ สารที่พ่นฝอยจะถูกพ่นฝอยไปข้างบนและคงอยู่ในโซนที่มีความร้อนเป็นเวลาสั้น ๆ เพื่อกำจัดความชื้นออกไป จากนั้นแรงโน้มถ่วงจะดึงอนุภาคเข้าสู่โซนที่เย็น เนื่องจากผลิตภัณฑ์จะอยู่ในโซนให้ความร้อนเป็นช่วงเวลาสั้น ๆ ดังนั้นจะต้องกระทำกับผลิตภัณฑ์ด้วยความระมัดระวัง



รูปที่ 2.18 การไหลของอากาศภายในเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย (ก) co-current (ข) counter-current และ (ค) การไหลแบบผสม (Mixed flow) (C'anovas และคณะ, 2005)

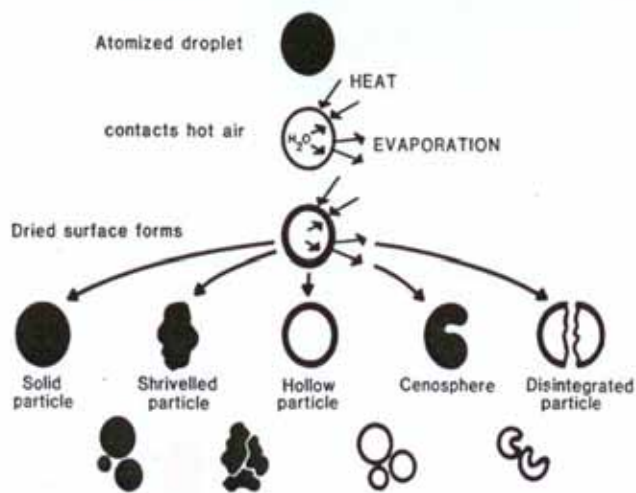
#### - ระบบเปิดและระบบปิด

สำหรับระบบเปิด อากาศมักนิยมใช้เป็นตัวกลางความร้อนมากที่สุด อากาศจะถูกทำให้ร้อนโดยเครื่องกำเนิดไฟฟ้าหรือการเผาไหม้และหลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการไอเสี่ยวจะถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศ สำหรับระบบปิด ตัวกลางความร้อนสามารถนำกลับมาใช้หมุนเวียนในระบบใหม่ได้ โดยปกติจะใช้ก๊าซเฉื่อยเป็นตัวกลางความร้อน เช่น ไนโตรเจน โดยจะใช้ในกรณีของเหลวเป็นตัวทำละลายที่สามารถติดไฟได้ เช่น เอทานอล ผลิตภัณฑ์ที่ไวต่อออกซิเจน หรือผลิตภัณฑ์ที่มีพิษ

### 3. ขั้นตอนการอบแห้ง (Drying of spray)

ในขั้นตอนการอบแห้งนี้ น้ำที่ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการละลายสารห่อหุ้มและคอร์เข้าด้วยกัน จะถูกกำจัดออกไปอย่างน้อยที่สุด 90 เปอร์เซ็นต์ โดยขั้นตอนของการอบแห้งเริ่มจากละอองฝอยสัมผัสกับอากาศร้อน ทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อนจากอากาศร้อนไปยังละอองฝอย ในขณะที่น้ำจะแพร่ผ่านในทิศทางที่ตรงข้าม ซึ่งการแพร่ผ่านของน้ำจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจน

อุณหภูมิของละอองฝอยมีค่าเท่ากับอุณหภูมิของอากาศแห้ง ทำให้การแพร่ผ่านของน้ำคงที่ จนความชื้นในละอองฝอยมีค่าต่ำกว่าจุดอิ่มตัว ซึ่งจะไม่มีการแพร่ผ่านของน้ำ และเกิดการฟอร์มตัวของเปลือกชั้นนอกขึ้น โดยกลไกการอบแห้งของละอองฝอยสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.19 ซึ่งปริมาณการกักเก็บสารระหว่างกระบวนการอบแห้งเป็นปัจจัยสำคัญในการผลิตผงแห้ง

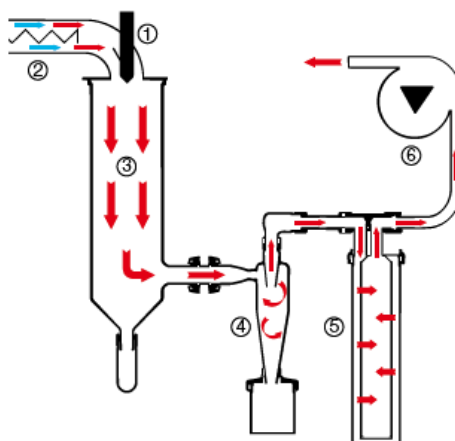


รูปที่ 2.19 กลไกการอบแห้งของละอองฝอย (Masters, 1991)

#### 4. ขั้นตอนการแยกผลิตภัณฑ์แห้งจากอากาศ

การแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอากาศนั้น โดยทั่วไปนิยมใช้ไซโคลน (cyclone) เป็นตัวเก็บผลิตภัณฑ์ที่จะตกลงสู่ด้านล่างของไซโคลน (cyclone) ส่วนลมที่ออกจากด้านบนของไซโคลน (cyclone) จะผ่านไปยังตัวเก็บขั้นสุดท้ายซึ่งนี้อาจเป็น wet scrubber หรือ bag filter หรือ electrostatic precipitator ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณผงที่มีและประสิทธิภาพการนำกลับมา

### 2.6.1 หลักการทำงานของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย



รูปที่ 2.20 แสดงหลักการทำงานของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย (Buchi Labortechnik(2002))

รูปที่ 2.20 แสดงหลักการทำงานของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย ซึ่งสามารถอธิบายหลักการทำงานได้ตามรูปดังนี้ กระบวนการอบแห้งจะเกิดในเครื่องพ่นฝอยโดยสายป้อนจะถูกดูดโดยปั๊มเข้าสู่หัวฉีดซึ่งทำงานโดยอาศัยการอัดอากาศเพื่อกระจายสารให้เป็นละอองดังบริเวณหมายเลข(1), อากาศจะถูกทำให้ร้อนโดยเครื่องกำเนิดไฟฟ้าหรือตัวกลางความร้อน(drying medium) ดังบริเวณหมายเลข(2), ละอองฝอยจะสัมผัสกับอากาศร้อนทำให้เกิดการระเหยของน้ำอย่างรวดเร็วและเปลี่ยนรูปไปเป็นอนุภาคของแข็งที่ห้องอบ (Spray chamber) ดังบริเวณหมายเลข (3), ผลผลิตภัณฑ์ที่ได้จะตกลงสู่ด้านล่างของห้องอบ(Spray chamber) และผงบางส่วนที่หลุดมากับอากาศจะถูกแยกโดยใช้ไซโคลนดังบริเวณหมายเลข (4), ส่วนอนุภาคที่มีขนาดเล็กเกินไปจะถูกกำจัดโดยตัวกรองภายนอก (Outlet filter) ดังบริเวณหมายเลข(5)

### 2.6.2 การประยุกต์ใช้เครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย


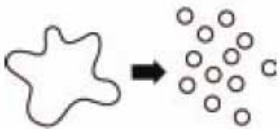


วัสดุที่ประสบความสำเร็จในการอบแห้งแบบพ่นฝอยนั้นมีอยู่มากมาย ดังเช่นในงานวิจัยของ Andersson และคณะ ในปี2004 ได้ศึกษาการเตรียมอนุภาคซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดนาโนเมตรโดยวิธีอบแห้งแบบพ่นฝอย โดยพบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม จากการวิเคราะห์พบว่าถ้าเตรียมสารละลายโดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดไม่มีประจุและสารลดแรงตึงผิวประจุบวก โครงสร้างที่ได้จะมีลักษณะเป็นรูปทรงหกเหลี่ยมแบบ 2 มิติ และถ้าใช้บล็อกโคพอลิเมอร์เป็น



แม่แบบเพียงชนิดเดียวโครงสร้างที่ได้จะมีลักษณะเหมือนหัวหอม จากการวิเคราะห์ค่าการดูดซับ-คายซับไนโตรเจนพบว่าอนุภาคมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2.5 – 8.5 นาโนเมตร นอกจากนี้ในปี 2004 Alonso และคณะ ได้ทำการศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคซิลิกาทรงกลมที่มีรูพรุนขนาดเมโซโดยการอบแห้งแบบพ่นฝอยไซลโดยใช้อุณหภูมิขาเข้าของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยที่มีค่าต่ำ (383 เคลวิน) โดยศึกษา 2 ตัวแปร คือ 1. เวลาที่ใช้ในการบ่มสาร (aging)

2. ปริมาณตัวทำละลายที่ใช้ในสภาวะการเตรียมเริ่มแรก จากการทดลองพบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะแตกต่างกัน ดังนี้ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อซิลิกาเท่ากับ 40 และเวลาที่ใช้บ่มสาร 24 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคที่ได้เป็นแบบแมคโครเจล เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของไอโซ

โพรพานอลต่อซิลิกาเท่ากับ 20 และเวลาที่ใช้บ่มสาร 4.2 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคที่ได้เป็นแบบแมคโครเจล เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อซิลิกาเท่ากับ 20 และเวลาที่ใช้บ่มสาร 24.1 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคที่ได้เป็นทรงกลมที่ค่อนข้างเกาะตัวกัน เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อซิลิกาเท่ากับ 10 และเวลาที่ใช้บ่มสาร 22 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคที่ได้เป็นทรงกลมที่แยกตัวออกจากกัน และเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อซิลิกาเท่ากับ 20 และเวลาที่ใช้บ่มสาร 169.4 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคที่ได้เป็นทรงกลมที่ไม่แยกตัวออกจากกัน นอกจากนี้เทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอยยังสามารถประยุกต์ใช้ได้กับหลายอุตสาหกรรมซึ่งได้แสดงรายละเอียดของวัสดุที่สามารถใช้เทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอยผลิตได้ไว้ดังรูปที่ 2.21

Application	Goal / use	Practical application
<b>Spray drying</b> 	Drying of inorganic and organic products	corn starch pigments dried milk
<b>Micronization</b> 	Reduction of a product's particle size	salt dyes
<b>Micro encapsulation</b> 	A liquid product is embedded in a solid matrix	perfumes strawberry aroma peach oil
<b>Englobing</b> 	A solid product is embedded in another solid or a mixture of solids	carotenoids in gelatins

รูปที่ 2.21 วัสดุที่สามารถใช้เทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอยผลิตได้ (Buchi Labortechnik (2002))

### 2.6.3 การประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมเคมีสำหรับสารจำพวกเรซิน

เรซิน ( โพลีคอนเดนเซท) มักนิยมนำมาใช้ในรูปผง สำหรับการสังเคราะห์เรซินนั้นการจะเปลี่ยนให้เรซินอยู่ในรูปผงต้องการขั้นตอนการระเหยของน้ำออกจากสาร เช่น พวกตัวทำละลายอินทรีย์ เรซินจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปผงเนื่องจากเรซินในรูปของเหลวมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนแปลงลักษณะเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์อย่างต่อเนื่อง เรซินในรูปผงสามารถเก็บไว้ได้โดยปราศจากการเปลี่ยนแปลงของสาร ในปัจจุบันมักนิยมใช้เรซินในรูปผงมากกว่าในรูปของเหลว เพราะสะดวกต่อการบรรจุ จัดเก็บ และการนำไปใช้ นอกจากนี้ยังสามารถลดค่าใช้จ่ายในการขนส่งเรซินสำหรับระยะทางไกล ๆ ได้อีกด้วย

## บทที่ 3

### การดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 เอทานอล (Ethanol  $C_2H_5OH$ ) จาก J.T.Baker, Malaysia

3.1.2 ฟอรัมอลดีไฮด์ (Formaldehyde:  $CH_2O$ ) จาก Ajaxfinechem, Australia

3.1.3 รีโซซินอล (Resorcinol:  $C_6H_4(OH)_2$ ) จาก Sigma-Aldrich, USA.

3.1.4 ไฮโดรคลอริก (Hydrochloric:  $HCl$ ) จาก Ajaxfinechem, Australia

3.1.5 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide:  $NaOH$ ) จาก Ajaxfinechem, Australia

3.1.5 โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate:  $Na_2CO_3$ ) จาก Ajaxfinechem, Australia

3.1.7 Pluronic F127 (Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide):  $EO_{16}PO_{70}EO_{106}$ ) จาก Sigma-Aldrich, USA.

3.1.8 เครื่องปั่นกวนสารพร้อมให้ความร้อน (Hotplate stirrer)

3.1.9 ตู้อบ (Oven)

3.1.10 เตาเผา (Furnace)

### 3.2 ขั้นตอนและการวิจัย

การทดลองในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 3 เรื่องด้วยกันคือ

#### 3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล ก่อนการอบแห้ง

ในการทดลองจะมีการปรับเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สามชนิดด้วยกัน คือ กรดไฮโดรคลอริก โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมคาร์บอเนต ซึ่งส่งผลให้เวลาในการกลายเป็นเจลแตกต่างกันออกไปตามชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นทำการบ่มสาร (Aging) เพื่อให้เจลเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นที่สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

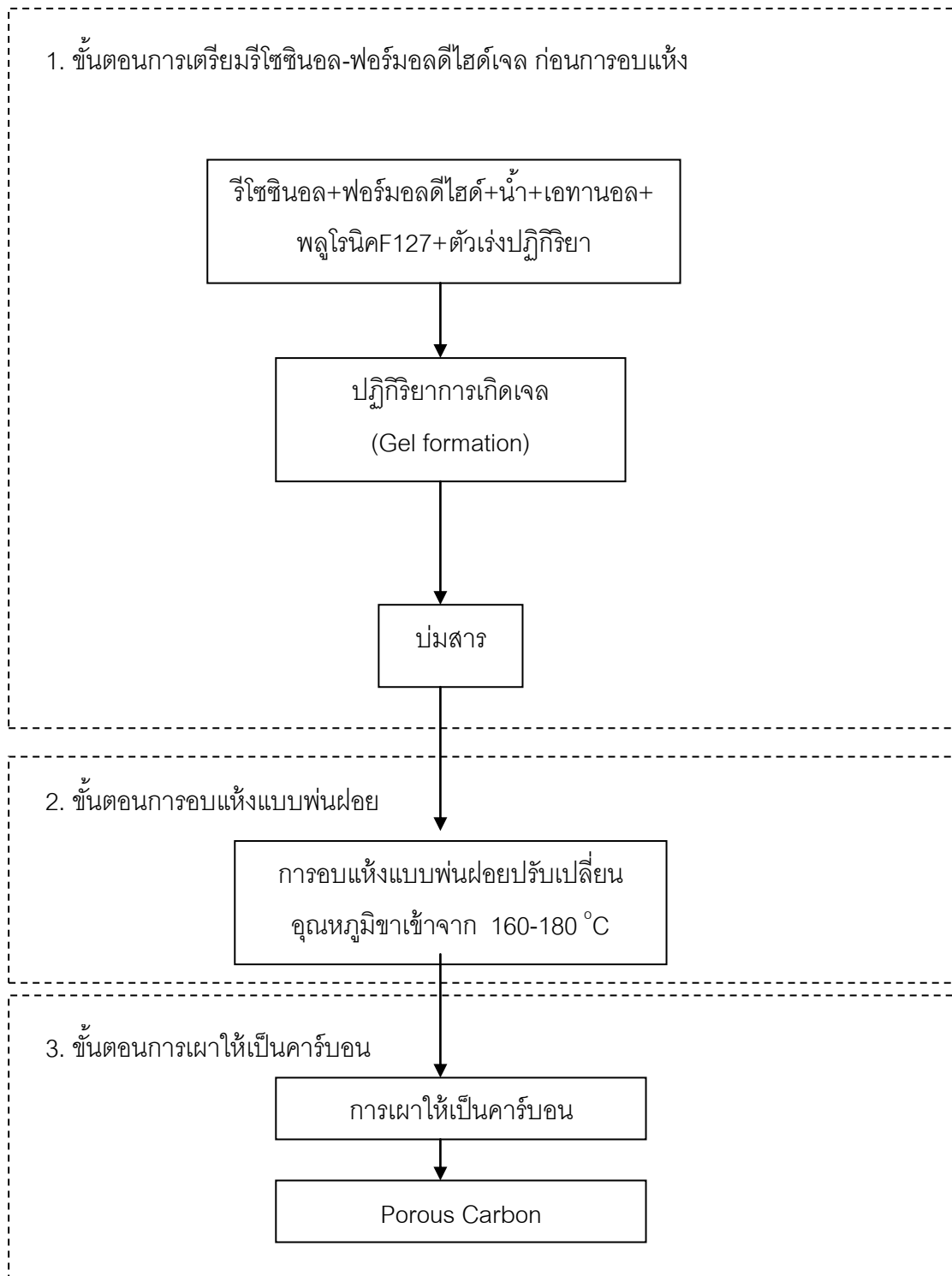
#### 3.2.2 ขั้นตอนการอบแห้งแบบพ่นฝอย

หลังจากทำการอบแห้งแบบพ่นฝอย สารที่ได้จะอยู่ในรูปของผงแห้ง โดยมีการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิเข้าจาก 160 - 180 องศาเซลเซียส

#### 3.2.3 ขั้นตอนการเผาให้เป็นคาร์บอน

ในการทดลองจะนำเจลที่สังเคราะห์ได้ และผงแห้งที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยไปเผาโดยมีการเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 องศาเซลเซียส ไปเป็น 400 องศาเซลเซียส ไปเป็น 800 องศาเซลเซียสตามลำดับ (Jin และคณะ, 2009) เพื่อกำจัดแม่แบบ (Template) ซึ่งในการทดลองนี้คือพลูโรนิก F127 โดยพลูโรนิก F127 จะถูกกำจัดออกในช่วงอุณหภูมิ 300 - 400 องศาเซลเซียส

โดยขั้นตอนการทดลองทั้งหมดได้แสดงไว้ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการทดลองซึ่งแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนคือ (1) ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล ก่อนการอบแห้ง (2) ขั้นตอนการอบแห้งแบบพ่นฝอย (3) ขั้นตอนการเผาให้เป็นคาร์บอน

### 3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล ก่อนการอบแห้ง

#### 1. ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล ก่อนการอบแห้งโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ละลายพลูโรนิค F127 ลงในสารละลายเอทานอลกับน้ำ ทำการปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาทีที่อุณหภูมิห้อง
2. เติมรีโซซินอลแล้วทำการปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จะสังเกตเห็นว่าสารละลายมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous solution)
3. เติมฟอร์มอลดีไฮด์และปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที
4. เติมกรดไฮโดรคลอริกและปั่นกวนเป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยอัตราส่วนเชิงโมลที่ใช้คือ 0.005 F127:15 เอทานอล:5.6 น้ำ:1 รีโซซินอล:1 ฟอร์มอลดีไฮด์:0.05 ไฮโดรคลอริก (5N)
5. ทำการบ่มสาร (Aging) โดยตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน สารจะแยกเป็น 2 เฟส (Phase) อย่างชัดเจนโดยเฟสบนมีลักษณะเป็นของเหลวใสสีเหลืองซึ่งได้แก่เอทานอล-น้ำ เฟสล่างมีลักษณะเป็นเจลสีเหลืองซึ่งได้แก่พอลิเมอร์
6. ทำการบ่มสารต่อเป็นเวลา 10 วัน ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกำจัดเฟสบนออกโดยการเททิ้ง เหลือไว้แต่เฟสล่าง
7. บ้อนสารละลายที่ได้เข้าสู่เครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย

#### 2. ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล ก่อนการอบแห้งโดยใช้ไซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ละลายพลูโรนิค F127 ลงในสารละลายเอทานอล-น้ำ ปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาทีที่อุณหภูมิห้อง
2. เติมรีโซซินอลและปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จะสังเกตเห็นว่าสารละลายมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous solution)
3. เติมฟอร์มอลดีไฮด์และปั่นกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. เติมไซเดียมคาร์บอเนตและปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที โดยอัตราส่วนเชิงโมลที่ใช้คือ 0.005 F127:9.6 เอทานอล:36.6 น้ำ:1 รีโซซินอล:1 ฟอร์มอลดีไฮด์:0.2 ไซเดียมคาร์บอเนต
5. เมื่อทำการปั่นกวนครบ 30 นาทีแล้วบ้อนสารละลายเข้าสู่เครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย

### 3. ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล ก่อนการอบแห้งโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ละลายพลูโรนิก F127 ลงในสารละลายเอทานอล-น้ำ ปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาทีที่อุณหภูมิห้อง
2. เติมรีโซซินอลและปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จะสังเกตเห็นว่าสารละลายมี ลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous solution)
3. เติมฟอร์มอลดีไฮด์และปั่นกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์และปั่นกวนเป็นเวลา 40 นาที โดยอัตราส่วนเชิงโมลที่ใช้คือ 0.005 F127:15 เอทานอล:5.6 น้ำ:1 รีโซซินอล:1.4 ฟอร์มอลดีไฮด์:0.55 โซเดียมไฮดรอกไซด์
5. เมื่อทำการปั่นกวนครบ 40 นาทีแล้วป้อนสารละลายเข้าสู่เครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย

#### 3.2.2 ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลแบบเป็น bulk

##### 1. ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์แบบเป็น bulk โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ละลายพลูโรนิก F127 ลงในสารละลายเอทานอลกับน้ำ ทำการปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาทีที่อุณหภูมิห้อง
2. เติมรีโซซินอลแล้วทำการปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จะสังเกตเห็นว่าสารละลายมี ลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous solution)
3. เติมฟอร์มอลดีไฮด์และปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที
4. เติมกรดไฮโดรคลอริกและปั่นกวนเป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยอัตราส่วนเชิงโมลที่ใช้คือ 0.005 F127:15 เอทานอล:5.6 น้ำ:1 รีโซซินอล:1 ฟอร์มอลดีไฮด์:0.05 ไฮโดรคลอริก (5N)
5. ทำการบ่มสาร (Aging) โดยตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน สารจะแยกเป็น 2 เฟส (Phase) อย่างชัดเจนโดยเฟสบนมีลักษณะเป็นของเหลวใสสีเหลืองซึ่งได้แก่ เอทานอล-น้ำ เฟสล่างมีลักษณะเป็นเจลสีเหลืองซึ่งได้แก่พอลิเมอร์
6. ทำการบ่มสารต่อเป็นเวลา 10 วัน ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกำจัดเฟสบนออกโดยการเททิ้ง เหลือไว้แต่เฟสล่าง

7. นำเจลที่ได้ไประเหยเอาน้ำและเอทานอลที่เหลือออกโดยตู้อบ (Oven) ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

## 2. ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์แบบเป็น bulk โดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ละลายพลูโรนิค F127 ลงในสารละลายเอทานอล-น้ำ ปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาทีที่อุณหภูมิห้อง
2. เติมรีโซซินอลและปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จะสังเกตเห็นว่าสารละลายมี ลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous solution)
3. เติมฟอร์มอลดีไฮด์และปั่นกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. เติมโซเดียมคาร์บอเนตและทำการปั่นกวน โดยเมื่อปั่นกวนไปจนโซเดียมคาร์บอเนตละลายหมดจะสังเกตเห็นว่าสารละลายเกิดเป็นสีน้ำตาลอมแดง หลังจากนั้นเมื่อทำการปั่นกวนครบ 40 นาทีสารละลายจะแยกเป็นสองเฟส (Phase) อย่างชัดเจน โดยเฟสบนมีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลอมแดง ส่วนเฟสล่างมีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลอมแดง อัตราส่วนเชิงโมลที่ใช้คือ 0.005 F127:9.6 เอทานอล:36.6 น้ำ:1 รีโซซินอล:1 ฟอร์มอลดีไฮด์:0.2 โซเดียมคาร์บอเนต
5. นำสารละลายมาทำการบ่ม (Aging) โดยตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. กำจัดเฟสบนออกโดยการเททิ้ง เหลือไว้แต่เฟสล่าง
7. นำเจลที่ได้ไประเหยเอาน้ำและเอทานอลที่เหลือออกโดยตู้อบ (Oven) ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

## 3. ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลแบบเป็น bulk โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ละลายพลูโรนิค F127 ลงในสารละลายเอทานอล-น้ำ ปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาทีที่อุณหภูมิห้อง
2. เติมรีโซซินอลและปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จะสังเกตเห็นว่าสารละลายมี ลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous solution)
3. เติมฟอร์มอลดีไฮด์และปั่นกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



4. เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์และทำการปั่นกวน โดยเมื่อปั่นกวนไปจนโซเดียมไฮดรอกไซด์ละลายหมดจะสังเกตเห็นว่าสารละลายกลายเป็นสีแดงเข้มจนถึงดำ สารละลายจะแยกเป็นสองเฟส (Phase) อย่างชัดเจนเมื่อปั่นกวนไปเป็นเวลา 60 นาที โดยเฟสบนเป็นของเหลวสีน้ำตาล ส่วนเฟสล่างเป็นของแข็งสีน้ำตาล อัตราส่วนเชิงโมลที่ใช้คือ 0.005 F127:15 เอทานอล: 5.6 น้ำ:1 รีโซซินอล:1.4 พอร์มอลดีไฮด์: 0.55 โซเดียมไฮดรอกไซด์
5. นำสารละลายมาทำการบ่ม (Aging) โดยตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. กำจัดเฟสบนออกโดยการเททิ้ง เหลือไว้แต่เฟสล่าง
7. นำเจลที่ได้ไประเหยเอาน้ำและเอทานอลที่เหลือออกโดยตู้อบ (Oven) ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

#### 4. ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-พอร์มอลดีไฮด์เจล โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ละลายพอลูโรนิก F127 ลงในสารละลายเอทานอลกับน้ำ ทำการปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาทีที่อุณหภูมิห้อง
2. เติมรีโซซินอลแล้วทำการปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จะสังเกตเห็นว่าสารละลายมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous solution)
3. เติมพอร์มอลดีไฮด์และปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที
4. เติมกรดไฮโดรคลอริกและปั่นกวนเป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยอัตราส่วนเชิงโมลที่ใช้คือ 0.005 F127:15 เอทานอล:5.6 น้ำ:1 รีโซซินอล:1 พอร์มอลดีไฮด์:0.05 ไฮโดรคลอริก (5N)
5. เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (1N) เพื่อปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย โดยเติมปริมาณ 1, 2, 3, 4, 5, 5.5, 6, 7 และ 8 มิลลิลิตร แล้วทำการปั่นกวนเป็นเวลา 15 นาทีเพื่อให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งสารละลายที่ได้จะมีค่าความเป็นกรด-ด่าง 1.59, 1.61, 1.89, 2.41, 4.22, 6.69, 7.06, 7.55, 8.24 ตามลำดับ

### 3.2.3 ขั้นตอนการอบแห้งแบบพ่นฝอย

รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่เตรียมไว้จะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยที่อัตราการไหลสายป้อน 9 มิลลิลิตรต่ออนาที สารจะถูกพ่นให้เป็นละอองภายในห้องอบ (drying chamber) โดยให้อุณหภูมิเข้ามีค่าคงที่ ในการทดลองนี้จะใช้เครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยรุ่น Buchi B 290 โดยมีหัวพ่นฝอยชนิด two fluid nozzle (เส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 มิลลิเมตร, ความดันก๊าซไนโตรเจนคงที่ที่ 5 บาร์) และประกอบด้วยไซโคลนสำหรับเก็บอนุภาคที่ได้ อุณหภูมิเข้าของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยจะมีการปรับเปลี่ยนจาก 160-180 องศาเซลเซียส ตารางที่ 3.1 แสดงเงื่อนไขที่ใช้ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย และรูปที่ 3.2 แสดงเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยรุ่น Buchi B 290

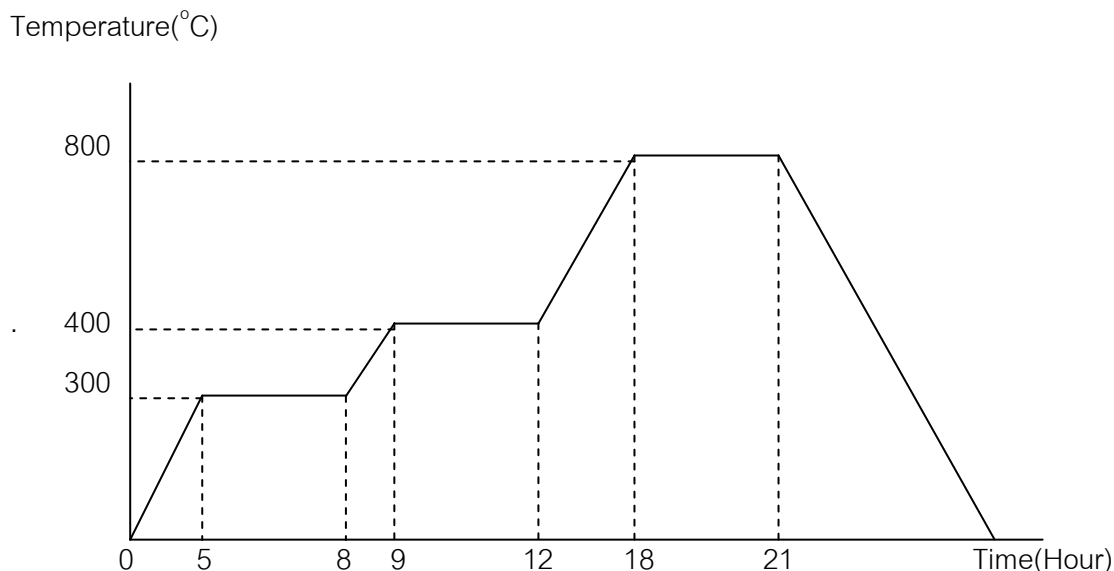
ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขที่ใช้ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย

Feed flow rate	9 mL/min
Gas flow rate	38 m <sup>3</sup> /h
Inlet temperature	120-200 °C
Fixed gas pressure (N <sub>2</sub> )	5 bar



รูปที่ 3.2 แสดงเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยรุ่น Buchi B 290

### 3.2.4 ขั้นตอนการเผาให้เป็นคาร์บอน



รูปที่ 3.3 แผนผังกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization)

กระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) เป็นกระบวนการที่เพิ่มปริมาณธาตุคาร์บอนภายในวัสดุอินทรีย์ด้วยอุณหภูมิสูงภายใต้บรรยากาศเฉื่อยซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ก๊าซไนโตรเจน 99.99% โดยมีการเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 องศาเซลเซียส ไปเป็น 400 องศาเซลเซียส ไปเป็น 800 องศาเซลเซียสตามลำดับ ใช้อัตราการให้ความร้อน 1 องศาเซลเซียสต่อนาที (Jin และคณะ(2009)) ขั้นตอนการควบคุมอุณหภูมิ และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิแสดงดังรูปที่ 3.3

## 3.3 การตรวจวิเคราะห์

### 3.3.1 สมดุลการดูดซับ-คายซับ ไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส

เครื่องการดูดซับ-คายการดูดซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption analyzer) เป็นเครื่องมือที่ใช้การแทนที่พื้นที่ผิว หรือ รูปทรงด้วยแก๊สไนโตรเจน เพื่อวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว (Surface area) และปริมาตรของรูพรุนวิเคราะห์โดย วิธี Brunauer–Emmett–Teller (BET) รวมทั้งการกระจายตัวของขนาดรูพรุนสามารถวิเคราะห์โดยวิธี Barret–Joyner–Halenda (BJH) โดยใช้

BET analyzer รุ่น BEL sorp-mini (Japan) ก่อนการวิเคราะห์สารตัวอย่างจะถูกนำไปให้ความร้อนภายใต้สภาวะสูญญากาศที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงจากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับ-คายการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.4 BET analyzer รุ่น BEL sorp-mini (Japan)

### 3.3.2 ภาพถ่ายSEM

การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างภายนอกของผงแห้งด้วยเครื่อง SEM สามารถทำได้โดยนำผงอนุภาคมาติดลงบนคาร์บอนเทปซึ่งติดอยู่บน SEM stub และนำไปเคลือบด้วย Pt-Pd เพื่อเพิ่มสภาพการนำไฟฟ้าให้กับผิวหน้าของชิ้นงาน ด้วยเครื่อง magnetron sputters coater โดยในการวิเคราะห์นี้ใช้เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM) รุ่น JEOL JSM 6060 ดังแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JEOL JSM 6060

### 3.3.3 ภาพถ่าย TEM

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องทะลุผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) สามารถสร้างภาพแบบทะลุผ่าน ซึ่งจะให้ข้อมูลพื้นฐานและโครงสร้างผลึก โดยเป็นเครื่องมือที่ใช้เทคนิคการโฟกัสลำอิเล็กตรอนลงบนชิ้นงานที่หนาน้อยกว่า 20 อังสตรอม โดยสารตัวอย่างจะต้องมีลักษณะแห้งและเป็นผงละเอียด จากนั้นนำสารตัวอย่างไปละลายในเอทานอล เพื่อเพิ่มความสามารถในการกระจายตัว ก่อนจะนำไปหยดบน กริดคาร์บอน (Carbon Grid) 2-3 หยด วางตาข่ายทองแดงลงในช่องสำหรับใส่ตัวอย่าง และปั๊มอากาศออกเพื่อให้ระบบเป็นสุญญากาศก่อนทำการวิเคราะห์



รูปที่ 3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องทะลุผ่าน รุ่น JEOL JEM 2100F (Japan)

### 3.3.4 การวัดความหนืด (Viscometer measurement)

การวัดความหนืดของรีไซเคิล-พอร์มอลดีไฮด์เจนน้ที่วัดเพื่อดูว่าปฏิกิริยาการเกิดเจลดำเนินไปข้างหน้าหรือไม่ โดยใช้เครื่องวัดความหนืดยี่ห้อ Brookfield Programmable DV II ดังแสดงในรูป 3.7 โดยใช้ adaptor สำหรับสารตัวอย่างที่มีปริมาณน้อย ใช้แกนหมุน (Spindle) No.27 กำหนดความเร็วรอบของการหมุนที่ 100 รอบต่อนาที และในการวัดแต่ละครั้งใช้สารตัวอย่างปริมาตร 10 มิลลิลิตร



รูปที่ 3.7 เครื่องวัดความหนืดยี่ห้อ Brookfield Programmable DV II (USA)

### 3.3.5 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของรีไซโคล-พอร์มอลดีไฮด์เจลโดยใช้เทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี หรือ IR สเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาพลังงานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งมีผลต่อการสั่นของพันธะโมเลกุล โดยในการวัดจะกระทำที่ช่วงคลื่น 600 – 2000 ซม.<sup>-1</sup> เพื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของสารประกอบอินทรีย์ โดยในการวิเคราะห์นี้ใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรมิเตอร์ Model Spectrum One (Perkin Elmer) ดังแสดงในรูป 3.8



รูปที่ 3.8 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) Nicolet 6700

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 4.1 ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลและวัสดุคาร์บอนที่เตรียมแบบเป็น bulk ที่มีผลต่อลักษณะและสมบัติรูพรุน

ในการทดลองนี้จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 3 ชนิดคือ กรดไฮโดรคลอริก โซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไฮดรอกไซด์ สำหรับการสังเคราะห์รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล กรณีใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าสารละลายที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์/พอลิเมอร์ไตรบลิคจะเกิดขึ้นหลังจากใช้เวลาในการปั่นกวนและบ่ม (Aging) ที่ค่อนข้างนาน โดยหลังจากทำการปั่นกวนครบ 72 ชั่วโมงและทำการบ่มเป็นเวลา 3 วัน ที่อุณหภูมิห้อง สารจะแยกเป็น 2 เฟส (Phase) ทำการบ่มสารต่อเป็นเวลา 10 วัน ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกำจัดเฟสบน แล้วนำพอลิเมอร์ที่ได้ในเฟสล่างไปประเหยเอาน้ำและเอทานอลที่เหลือออกโดยตู้อบ (Oven) ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยวัดค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายพบว่า มีค่า 1.41 จากนั้นนำไปเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สำหรับกรณีที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างสำหรับการสังเคราะห์รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล พบว่าเวลาในการกลายเป็นเจลของสารละลายนั้นจะเกิดขึ้นเมื่อทำการปั่นกวนครบ 40 นาที โดยสารละลายจะแยกเป็นสองเฟส (Phase) อย่างชัดเจน เฟสบนเป็นของเหลวสีน้ำตาล ส่วนเฟสล่างเป็นของแข็งสีน้ำตาลอมแดง การเตรียมสำหรับเป็น bulk ให้ทำการบ่ม (Aging) โดยตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นกำจัดเฟสบนทิ้ง แล้วนำเฟสล่างไปอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จึงนำไปเผาเพื่อให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) โดยวัดค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายพบว่า มีค่า 10.82 ในกรณีที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างสำหรับการสังเคราะห์รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล พบว่าเวลาในการกลายเป็นเจลของสารละลายนั้นจะเกิดขึ้นเมื่อทำการปั่นกวนครบ 60 นาที โดยสารละลายจะแยกเป็นสองเฟส (Phase) อย่างชัดเจน เฟสบนเป็นของเหลวใสสีน้ำตาล ส่วนเฟสล่างเป็นของแข็งสีน้ำตาล ในกรณีการเตรียมสำหรับเป็น bulk ให้ทำการบ่ม (Aging) โดยตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นกำจัดเฟสบนทิ้ง แล้วนำเฟสล่างไปอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จึงนำไปเผาเพื่อให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) โดยวัดค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายพบว่า มีค่า 11.26 โดยการทดลองในส่วนนี้จะเตรียม bulk



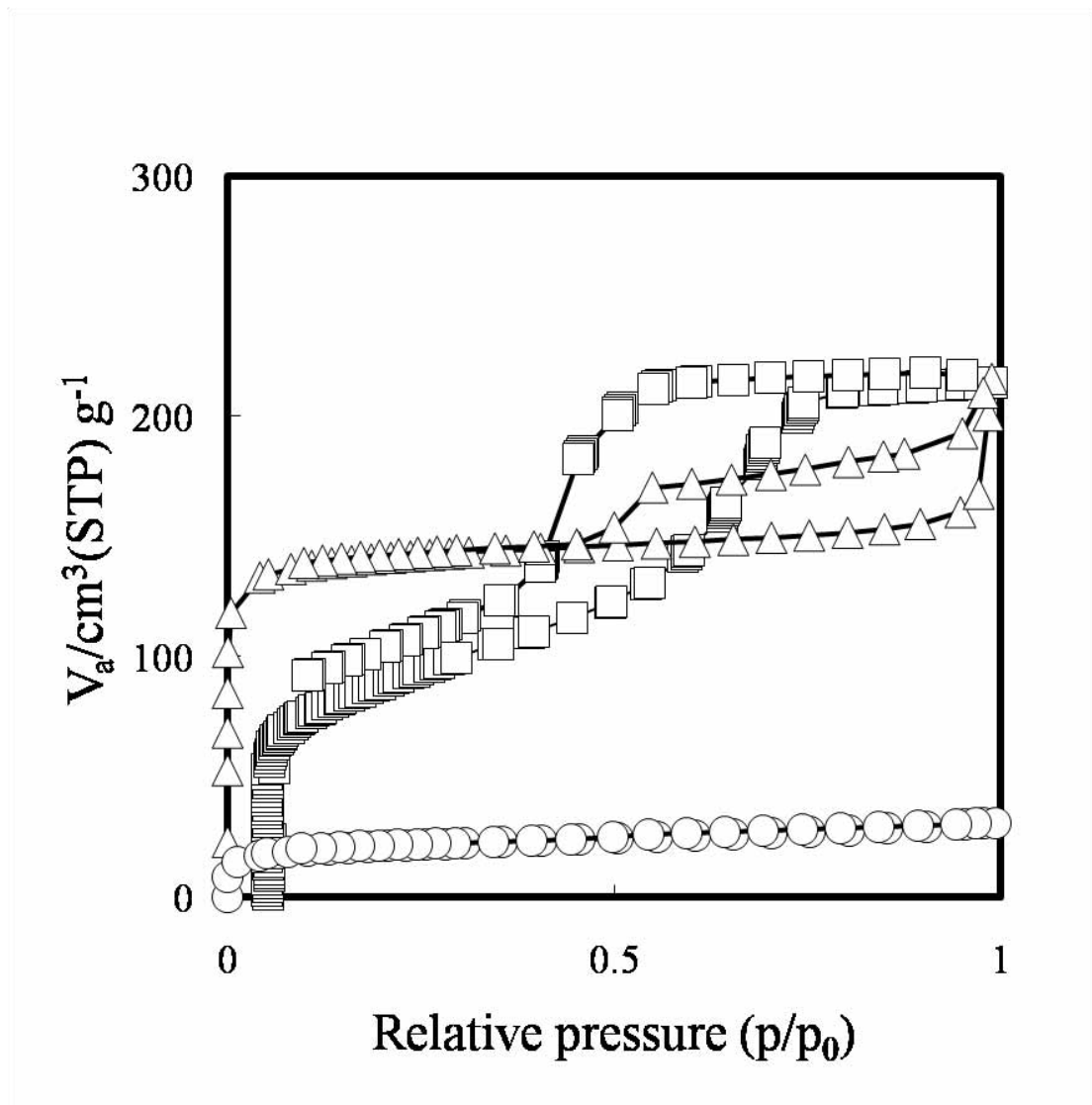
เพื่อนำมาเป็นตัวเปรียบเทียบกับอนุภาคที่ทำการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่จะกล่าวถึงในการทดลอง ส่วนถัดไป ไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับไนโตรเจนที่ -196 องศาเซลเซียสของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่เตรียมแบบ bulk ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันแสดงไว้ดังรูปที่ 4.1 กระจายตัวของขนาดรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่เตรียมแบบ bulk ที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงไว้ดังรูปที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ และค่าลักษณะสมบัติรูพรุนแสดงไว้ในตารางที่ 4.1 จากการพิจารณาวัสดุคาร์บอนทั้งสามพบว่าเมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รูปร่างลักษณะของไอโซเทอร์มที่ได้จัดอยู่ใน Type IV ตามการจำแนกของ IU PAC (Sing และคณะ, 1982) โดยปรากฏอุปฮิสเทอรีซิส (Hysteresis) ซึ่งบ่งบอกว่ามีรูพรุนในช่วงเมโซพอร์ภายในโครงสร้าง เมื่อพิจารณาลักษณะสมบัติรูพรุนพบว่า มีพื้นที่ผิว 277 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดรัศมีรูพรุน 1.64 นาโนเมตร และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.33 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม เมื่อใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ารูปร่างลักษณะของไอโซเทอร์มที่ได้จัดอยู่ใน Type I ตามการจำแนกของ IU PAC (Sing และคณะ, 1982) ซึ่งบ่งบอกว่ามีรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ภายในโครงสร้าง เมื่อพิจารณาลักษณะสมบัติรูพรุนพบว่า มีพื้นที่ผิว 341 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดรัศมีรูพรุน 1.21 นาโนเมตร และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.33 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม เมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ารูปร่างลักษณะไอโซเทอร์มของวัสดุคาร์บอน เป็นไอโซเทอร์มที่แสดงว่าเป็นวัสดุคาร์บอนที่มีความสามารถในการดูดซับที่ต่ำ ซึ่งบ่งบอกได้ว่าวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนน้อยมาก เมื่อพิจารณาลักษณะสมบัติรูพรุนพบว่า มีพื้นที่ผิว 59 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.05 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม

เมื่อพิจารณาการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงเมโซพอร์ พบว่าวัสดุคาร์บอนที่เตรียมแบบ bulk ที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีเส้นกราฟการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงเมโซพอร์มีลักษณะที่ค่อนข้างแคบ ซึ่งอาจบ่งชี้ได้ว่าคาร์บอนที่ทำการสังเคราะห์เป็นวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซที่มีการจัดเรียงตัวแบบเป็นระเบียบและมีการกระจายรูพรุนที่สม่ำเสมอ ส่วนวัสดุคาร์บอนที่เตรียมแบบ bulk ที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีเส้นกราฟการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนที่กว้าง และอยู่ในช่วงไมโครพอร์ เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนระหว่างวัสดุคาร์บอนที่ทำการสังเคราะห์แบบ bulk ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน พบว่ากรณีใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีรูพรุนแบบเมโซอยู่ภายในโครงสร้าง ซึ่งแสดงว่าเกิดการฟอร์มไมเซลของไตรบลิคโคพอลิเมอร์พลูโรนิค F127 และไมเซลได้สร้างพันธะกับรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์มอนอเมอร์ จึงทำให้เกิดโครงสร้างที่มีรูพรุนแบบ

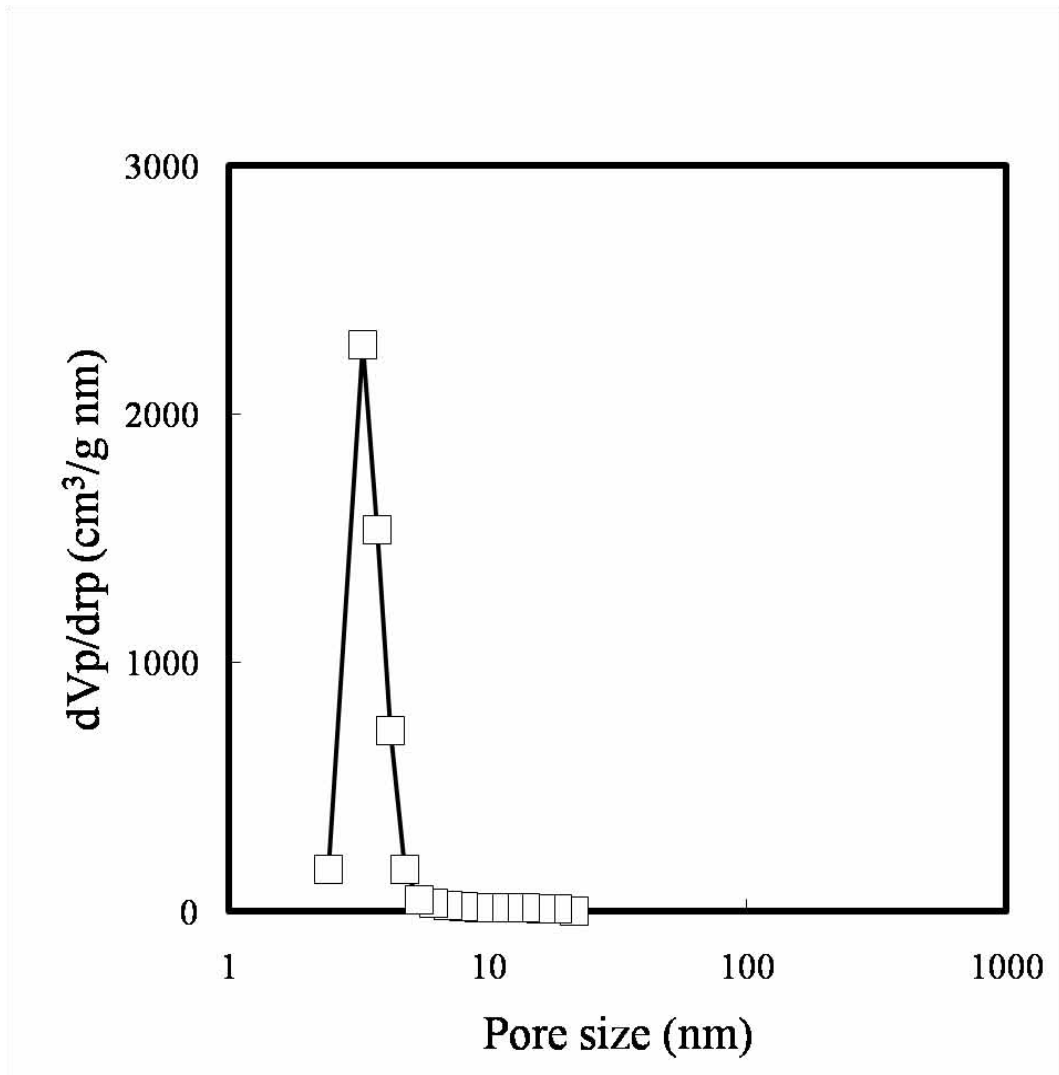
เมโซเกิดขึ้น แต่เมื่อพิจารณากรณีใช้โซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า bulk ที่สังเคราะห์ได้ไม่เกิดการสร้างรูพรุนแบบเมโซขึ้น ซึ่งมีสาเหตุมาจากค่าความเป็นกรด-ด่างที่มีค่าสูงเกินไปส่งผลต่อการฟอร์มไมเซลของไตรบลิคโคพอลิเมอร์พลูโรนิค F127 (กรณีใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา, pH= 10.82, กรณีใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา, pH= 11.26) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Bloor และคณะในปี 1970 ที่ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของค่าความเป็นกรด-ด่างที่ส่งผลต่อการฟอร์มไมเซลของสารลดแรงตึงผิวชนิดไร้ประจุ ซึ่งพบว่าการฟอร์มไมเซลของสารลดแรงตึงผิวจะลดลงเมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างมีค่าสูงขึ้น ดังนั้นสำหรับในกรณีที่ใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อนำไปผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย จึงต้องอาศัยความสมดุลกันระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการระเหยตัวทำละลายและปฏิกิริยาคอนเดนเซชันเพื่อที่จะให้ได้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซนั่นเอง

ตารางที่ 4.1 แสดงลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่เตรียมแบบ bulk ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน

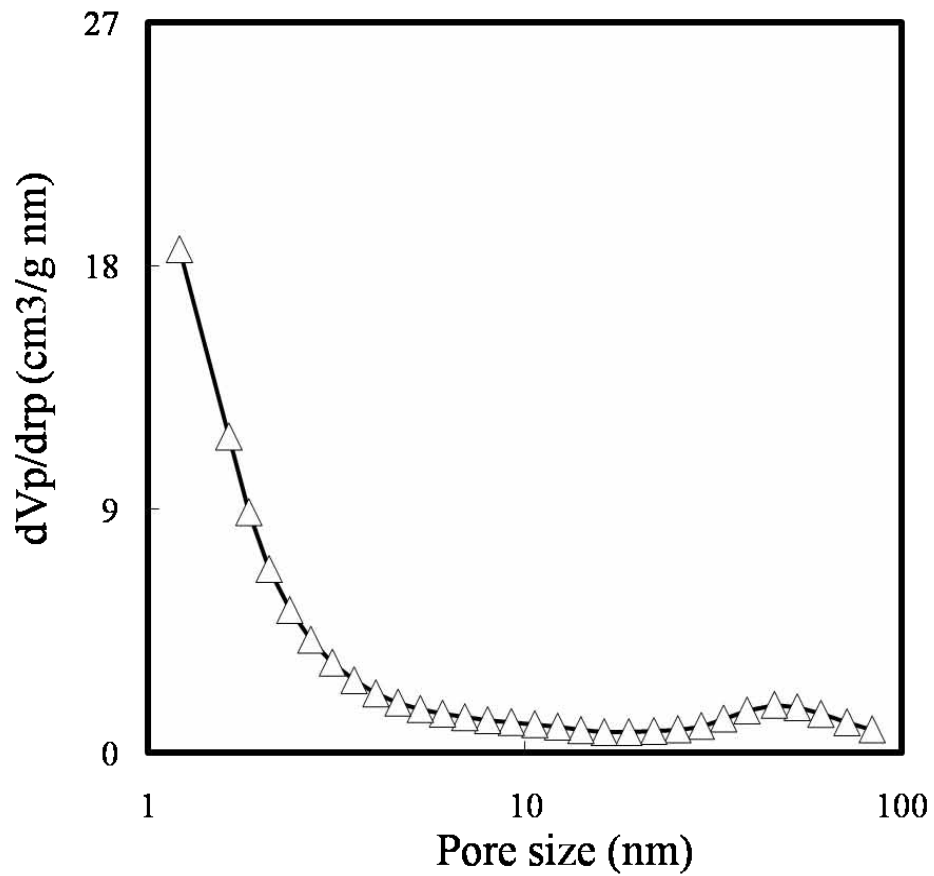
ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)	รัศมีรูพรุน (นาโนเมตร)
C-HCl	277	0.33	1.64
C-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	341	0.33	1.21
C-NaOH	59	0.05	-



รูปที่ 4.1 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่  $-196$  องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบ bulk (△) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบ bulk และ (○) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบ bulk หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ  $800$  องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน



รูปที่ 4.2 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบ bulk หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน



รูปที่ 4.3 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ ( $\Delta$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบ bulk หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน

#### 4.2 ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมรีไซโคล-พอร์มอลดีไฮด์เจลและวัสดุคาร์บอนที่ได้หลังผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่มีผลต่อลักษณะและสมบัติรูพรุน

ในการทดลองนี้จะทำการอบแห้งแบบพ่นฝอยรีไซโคล-พอร์มอลดีไฮด์เจลที่เตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน กรณีใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการปั่นกวนสารละลายครบ 72 ชั่วโมงและทำการบ่มเป็นเวลา 3 วัน ที่อุณหภูมิห้อง สารจะแยกเป็น 2 เฟส (Phase) ทำการบ่มสารต่อเป็นเวลา 10 วัน ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกำจัดเฟสบน แล้วนำพอลิเมอร์ที่ได้ในเฟสล่างไปผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย โดยวัดค่าความเป็นกรด-ต่างของสารละลายพบว่ามีค่า 1.41 กรณีใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง พบว่าเวลาในการกลายเป็นเจลของสารละลายนั้นจะเกิดขึ้นเมื่อทำการปั่นกวนครบ 40 นาที กรณีที่เตรียมสารละลายเพื่อนำไปทำการอบแห้งแบบพ่นฝอยนั้น จะทำการปั่นกวนสารละลายตั้งต้นเป็นเวลา 30 นาที แล้วนำสารละลายที่ได้ไปผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย โดยวัดค่าความเป็นกรด-ต่างของสารละลายพบว่ามีค่า 10.82 กรณีใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง พบว่า เวลาในการกลายเป็นเจลของสารละลายนั้นจะเกิดขึ้นเมื่อทำการปั่นกวนครบ 60 นาที กรณีที่เตรียมสารละลายเพื่อนำไปทำการอบแห้งแบบพ่นฝอยนั้น จะทำการปั่นกวนสารละลายตั้งต้นเป็นเวลา 40 นาที แล้วนำสารละลายที่ได้ไปผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย โดยวัดค่าความเป็นกรด-ต่างของสารละลายพบว่ามีค่า 11.26 โดยใช้อุณหภูมิขาเข้าของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยที่ 160 องศาเซลเซียสในทุกตัวอย่าง และหลังจากทำการอบแห้งแบบพ่นฝอยรีไซโคล-พอร์มอลดีไฮด์เจลแล้วนำอนุภาคที่ได้ไปเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับไนโตรเจนที่ -196 องศาเซลเซียสของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอย และวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยแสดงไว้ดังรูปที่ 4.5 และ 4.7 ตามลำดับ กระจายตัวของขนาดรูพรุนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยแสดงไว้ดังรูปที่ 4.6 และค่าลักษณะสมบัติรูพรุนแสดงไว้ในตารางที่ 4.2

เมื่อพิจารณาวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน พบว่าเมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รูปร่างลักษณะของไอโซเทอร์มที่ได้จัดอยู่ใน Type IV ตามการจำแนกของ IU PAC (Sing และคณะ, 1982) โดยปรากฏอุปนิสัยเทอร์ซิซ (Hysteresis) ซึ่งบ่งบอกว่ามีรูพรุนในช่วงเมโซพอร์ภายในโครงสร้าง เมื่อพิจารณาลักษณะสมบัติรู

พจนพบว่า มีพื้นที่ผิว 275 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดรัศมีรูพรุน 3.09 นาโนเมตร และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.32 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม เมื่อพิจารณาการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงเมโซพอร์ พบว่าเส้นกราฟการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงเมโซพอร์มีลักษณะที่ค่อนข้างแคบ ซึ่งอาจบ่งชี้ได้ว่าคาร์บอนที่ทำการสังเคราะห์เป็นวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซที่ที่มีการจัดเรียงตัวแบบเป็นระเบียบและมีการกระจายรูพรุนที่สม่ำเสมอ กรณีใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ารูปร่างลักษณะของไอโซเทอร์มที่ได้แสดงว่าเป็นวัสดุคาร์บอนที่มีความสามารถในการดูดซับที่ต่ำ ซึ่งบ่งบอกได้ว่าวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนน้อยมาก โดยมีพื้นที่ผิว 0.06 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.007 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม เมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ารูปร่างลักษณะไอโซเทอร์มที่ได้แสดงว่าเป็นวัสดุคาร์บอนที่มีความสามารถในการดูดซับที่ต่ำ ซึ่งบ่งบอกได้ว่าวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนน้อยมาก เมื่อพิจารณาลักษณะสมบัติรูพรุนพจนพบว่า มีพื้นที่ผิว 3 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.005 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม

จากค่าสมบัติรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่กล่าวมา พบว่ากรณีใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุคาร์บอนที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยมีรูพรุนขนาดเมโซ และมีการกระจายรูพรุนที่สม่ำเสมอ ซึ่งสาเหตุที่สามารถสังเคราะห์ได้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเมโซ มีสาเหตุมาจากเมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดการฟอร์มไมเซลของไตรบลิคโคพอลิเมอร์พลูโรนิค F127 และไมเซลได้สร้างพันธะกับรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์มอนอเมอร์ตั้งแต่ก่อนนำไปผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยแล้ว ดังนั้นเมื่อนำไปผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย อนุภาคที่ได้จึงยังคงเป็นวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเมโซ แตกต่างจากกรณีใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ากรณีใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนน้อยมาก ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าในขั้นตอนการเตรียมสารละลายรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ของตัวอย่างที่เป็น bulk สารละลายจะแยกเป็นสองเฟสอย่างชัดเจน เมื่อทำการปั่นกวนครบ 40 นาที ซึ่งบ่งบอกว่าเวลาที่ใช้เพื่อให้ปฏิกิริยาการเกิดเจลดำเนินไปอย่างสมบูรณ์คือ 40 นาที แต่การเตรียมสารละลายรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ของตัวอย่างที่ต้องนำไปผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยนั้น ทำการปั่นกวนแค่ 30 นาที ดังนั้นปฏิกิริยาในการเกิดเจลจึงยังไม่สมบูรณ์ กล่าวคือ มอนอเมอร์รีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์กับพลูโรนิค F127 ยังไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากันได้ทั้งหมด รูพรุนจึงยังไม่ถูกฟอร์มขึ้น ส่งผลให้มีปริมาตรรูพรุนที่ต่ำ ดังแสดงการฟอร์มตัวของไมเซลกรณีใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้โซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในรูปที่ 4.4 ประกอบกับอัตราการระเหยของน้ำและตัวทำละลายกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาคอน

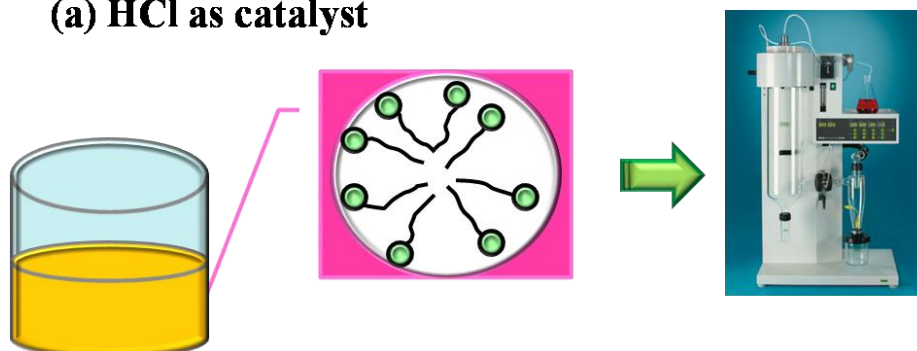
เดนเซชันในระหว่างขั้นตอนการอบแห้งแบบพ่นฝอยไม่สมดุลกัน เนื่องจากเวลาที่สารละลายจะกลายเป็นของแข็งนั้นเกิดขึ้นค่อนข้างรวดเร็ว และเมื่ออนุภาคกลายเป็นของแข็ง จะเป็นการไประงับการสร้างพอร์มไมเซลของพลูโรนิก F127 อีกด้วย ดังนั้นวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์จึงไม่มีรูพูนนั่นเอง (Alonso และคณะ, 2004) นอกจากนี้เมื่อนำสารละลายไปป้อนเข้าเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยอนุภาคจะกลายเป็นของแข็งและไปเกาะติดหัวฉีด (Nozzle) จนทำให้เกิดการอุดตันและไม่สามารถดำเนินการอบแห้งแบบพ่นฝอยต่อไปได้ และยังสามารถทำให้เกิดความเสียหายต่ออุปกรณ์อีกด้วย จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ารีโซซินอล-พอร์มอลดีไฮด์เจลที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เหมาะสมที่จะนำไปสังเคราะห์อนุภาคผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอย กรณีใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ไม่มีรูพูนหรือมีรูพูนน้อยมาก ซึ่งมีสาเหตุมาจากปฏิกิริยาที่ใช้ในการเกิดเจลไม่สมบูรณ์ ส่งผลทำให้พลูโรนิก F127 ซึ่งทำหน้าที่สร้างแบบจำลองโครงสร้างรูพูน (Template) เกิดการจัดเรียงโครงสร้างพอร์มตัวเป็นไมเซล (Micelles) ที่ไม่สมบูรณ์ตามไปด้วย ดังนั้นรูพูนของคาร์บอนที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยจึงมีสมบัติความเป็นรูพูนต่ำ ประกอบกับอัตราการระเหยของน้ำและตัวทำละลายกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันในระหว่างขั้นตอนการอบแห้งแบบพ่นฝอยไม่สมดุลกันจึงทำให้ไม่สามารถพอร์มโครงสร้างรูพูนให้เกิดขึ้นได้ รูปที่ 4.8 แสดงภาพถ่าย SEM ของวัสดุคาร์บอนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยซึ่งพบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะรวมเข้ากันเป็นก้อน ไม่เกิดเป็นอนุภาคทรงกลมขึ้น ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากเมื่อนำเจลไปผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย ปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างรวดเร็วจนทำให้ไม่สามารถสร้างอนุภาคที่มีความหนาแน่นเพียงพอ รูปที่ 4.9 แสดงภาพถ่าย SEM ของวัสดุคาร์บอนที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยซึ่งพบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมที่ยังไม่แยกตัวจากกัน (Undivide spheres) ซึ่งเนื่องมาจากอัตราการระเหยของน้ำและตัวทำละลายกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันในระหว่างขั้นตอนการอบแห้งแบบพ่นฝอยไม่สมดุลกันนั่นเอง รูปที่ 4.10 แสดงภาพถ่าย SEM ของวัสดุคาร์บอนรูพูนที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอย ซึ่งพบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม



ตารางที่ 4.2 แสดงลักษณะสมบัติของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน

ตัวอย่าง	อุณหภูมิเข้า (องศาเซลเซียส)	พื้นที่ผิว (ตารางเมตร ต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตร ต่อกรัม)	รัศมีรูพรุน (นาโนเมตร)
C-HCl-160	160	275	0.32	3.09
C-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -160	160	0.06	0.007	-
C-NaOH-160	160	3	0.005	-

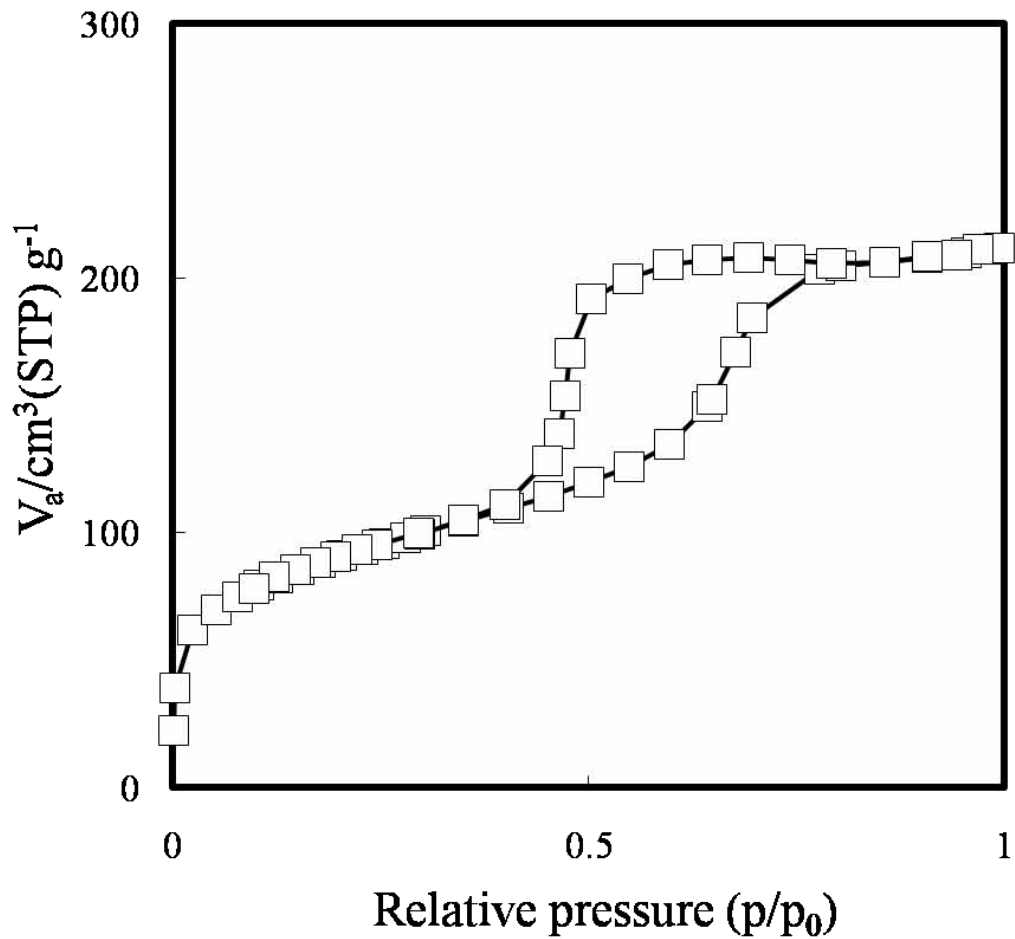
**(a) HCl as catalyst**



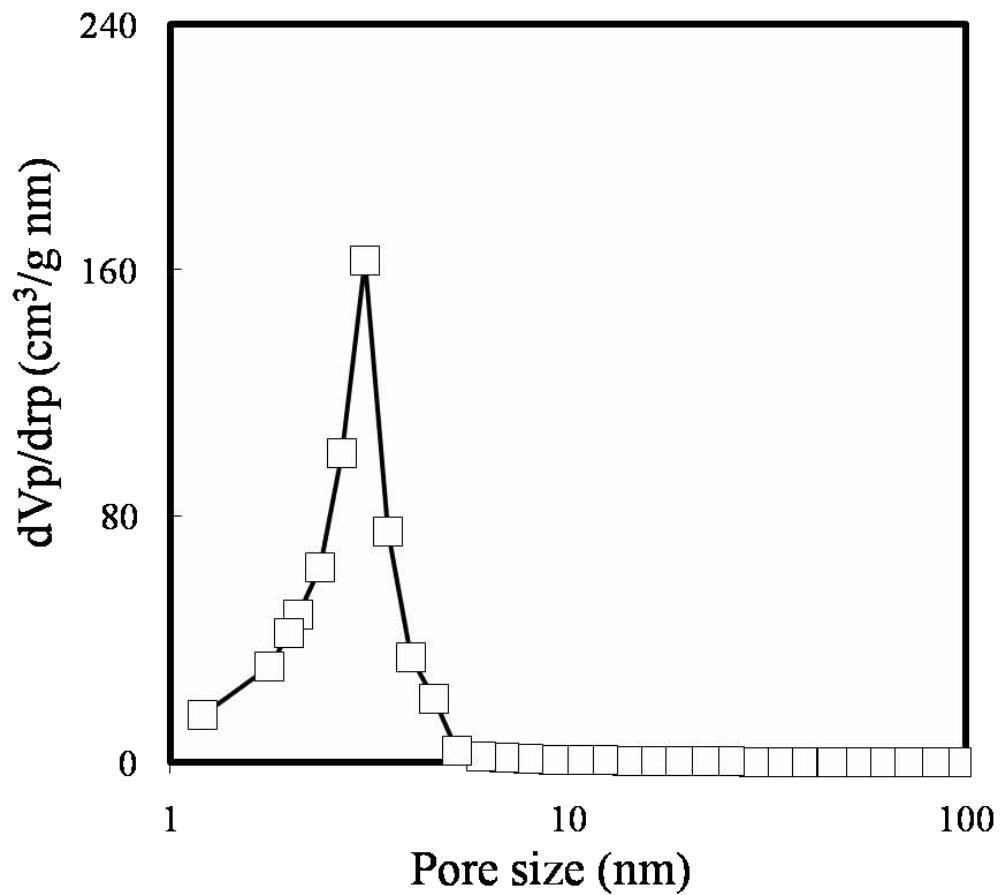
**(b) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaOH as catalyst**



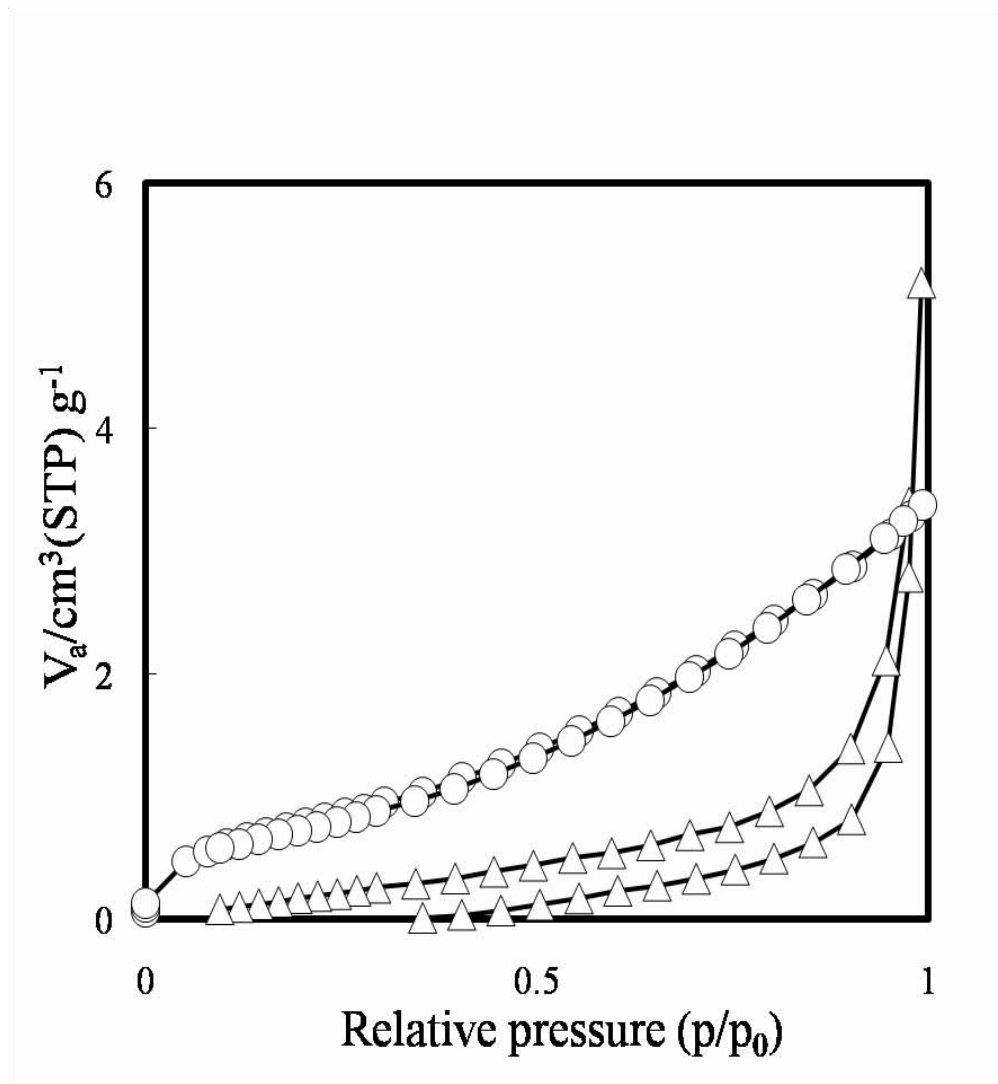
รูปที่ 4.4 แสดงการฟอร์มตัวของไมเซลกรณี (a) ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและ (b) ใช้โซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



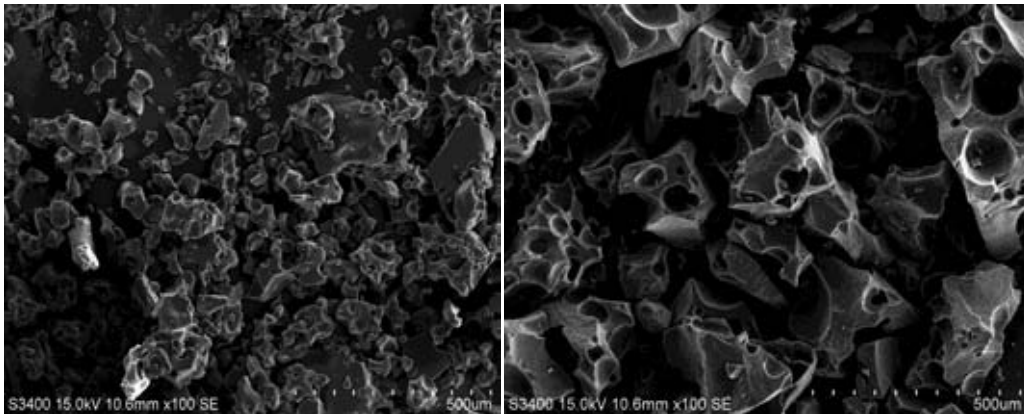
รูปที่ 4.5 ไอโซเทอรัมในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่  $-196$  องศาเซลเซียส ของ ( $\square$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิเข้า  $160$  องศาเซลเซียส หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ  $800$  องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน



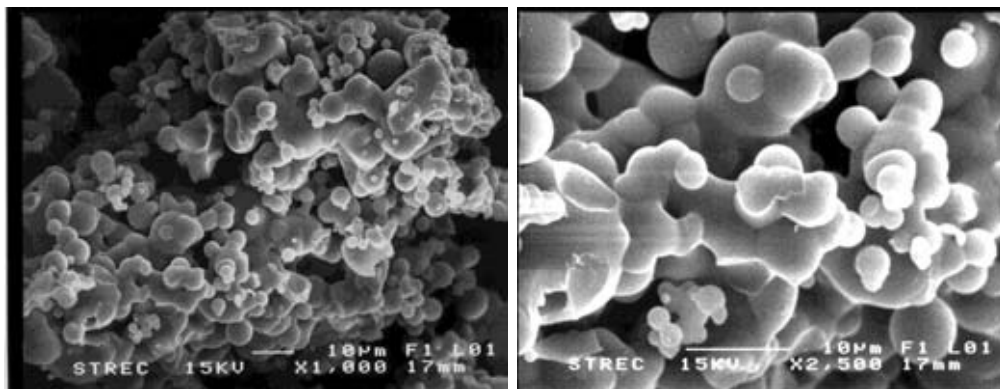
รูปที่ 4.6 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ (□)วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิเข้า 160 องศา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน



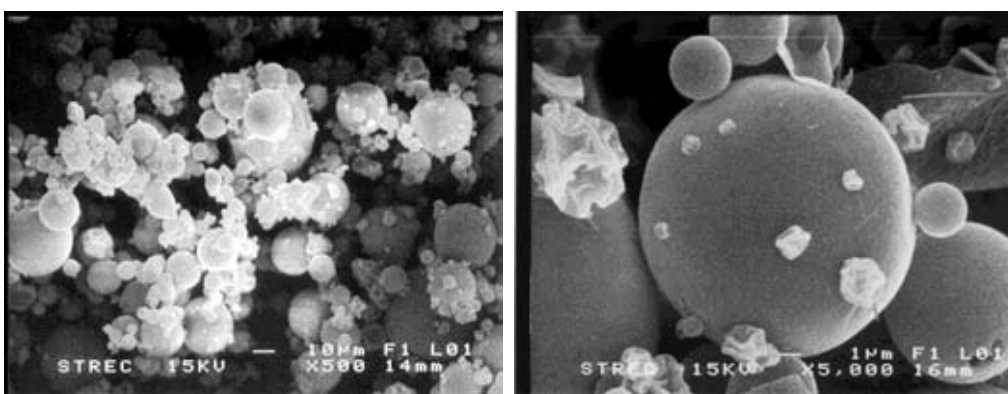
รูปที่ 4.7 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่  $-196$  องศาเซลเซียส ของ ( $\Delta$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอย และของ ( $O$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอย โดยใช้อุณหภูมิเข้า  $160$  องศาเซลเซียส หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ  $800$  องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน



รูปที่ 4.8 แสดงภาพถ่าย SEM ของวัสดุคาร์บอนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบแห้งแบบฟุ้งฝอยที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส หลังเผาให้เป็นคาร์บอนที่ 800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.9 แสดงภาพถ่าย SEM ของวัสดุคาร์บอนรูปฟรุ้งฟรุ้งที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบแห้งแบบฟุ้งฝอยโดยใช้อุณหภูมิเข้า 160 องศาเซลเซียส หลังเผาให้เป็นคาร์บอนที่ 800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.10 แสดงภาพถ่าย SEM ของวัสดุคาร์บอนรูปฟรุ้งฟรุ้งที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบแห้งแบบฟุ้งฝอยโดยใช้อุณหภูมิเข้า 160 องศาเซลเซียส หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

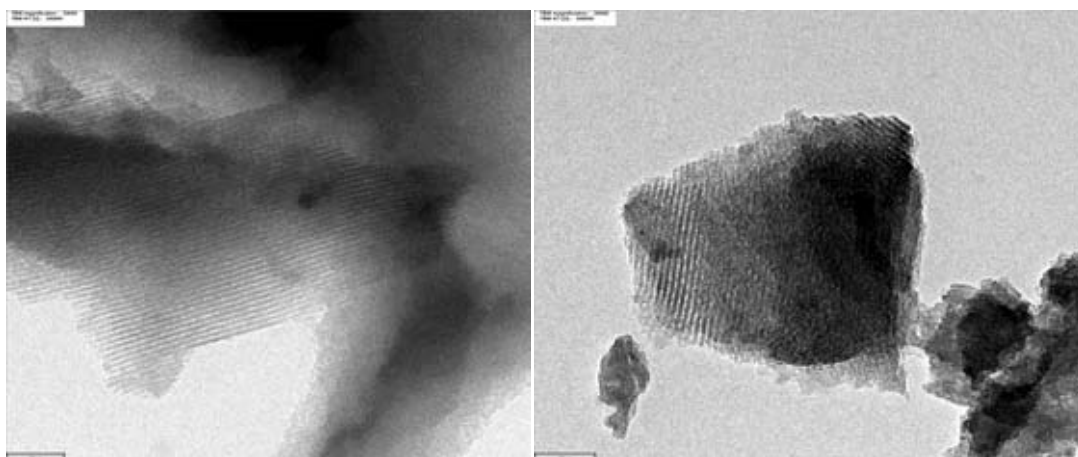
### 4.3 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิขาเข้าที่ใช้ของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยที่มีผลต่อลักษณะและสมบัติรูพรุน

การทดลองในส่วนนี้จะทำการอบแห้งแบบพ่นฝอยรีโซซินอล-พอร์มอลดีไฮด์เจลที่เตรียมโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิขาเข้าของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยที่ 160 และ 180 องศาเซลเซียสตามลำดับ เนื่องจากพบว่าเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีคุณสมบัติรูพรุนที่ดี มีรูพรุนขนาดเมโซปราคฏในโครงสร้าง ไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับไนโตรเจนที่ -196 องศาเซลเซียสของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิขาเข้าต่างกันแสดงไว้ดังรูปที่ 4.12 กระจายตัวของขนาดรูพรุนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิขาเข้าต่างกันแสดงไว้ดังรูปที่ 4.13 และค่าลักษณะสมบัติรูพรุนแสดงไว้ในตารางที่ 4.3 เมื่อพิจารณาสมบัติรูพรุนพบว่าวัสดุคาร์บอนที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิขาเข้าของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยที่ 160 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิว 275 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดรัศมีรูพรุน 3.09 นาโนเมตร และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.32 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม วัสดุคาร์บอนที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิขาเข้าของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยที่ 180 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิว 467 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดรัศมีรูพรุน 2.38 นาโนเมตร และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.42 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนแล้วพบว่า วัสดุคาร์บอนที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสจะมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมากที่สุด เมื่อพิจารณาการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงเมโซพอร์ พบว่าเส้นกราฟการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงเมโซพอร์ของทั้งสองตัวอย่างมีลักษณะที่ค่อนข้างแคบ ซึ่งอาจบ่งชี้ได้ว่าคาร์บอนที่ทำการสังเคราะห์เป็นวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซที่มีการจัดเรียงตัวแบบเป็นระเบียบและมีการกระจายรูพรุนที่สม่ำเสมอ โดยเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างวัสดุคาร์บอนที่ทำการสังเคราะห์โดยไม่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอย (bulk) และวัสดุคาร์บอนที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยแล้วพบว่าวัสดุคาร์บอนที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยมีขนาดรัศมีรูพรุนใหญ่กว่าวัสดุคาร์บอนที่ทำการสังเคราะห์โดยไม่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอย (bulk) ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าเมื่อนำสารละลายรีโซซินอล-พอร์มอลดีไฮด์เจลไปผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย โครงสร้างโมเลกุลของเจลจะได้รับความร้อนที่ค่อนข้างสูงจึงส่งผลให้โมเลกุลในโครงสร้างของเจลเกิดช่องว่างขึ้น ทำให้เจลมีขนาดรัศมีรูพรุนที่ใหญ่กว่าการเตรียมเจลแบบ bulk และจากการพิจารณาภาพถ่าย TEM ของวัสดุ

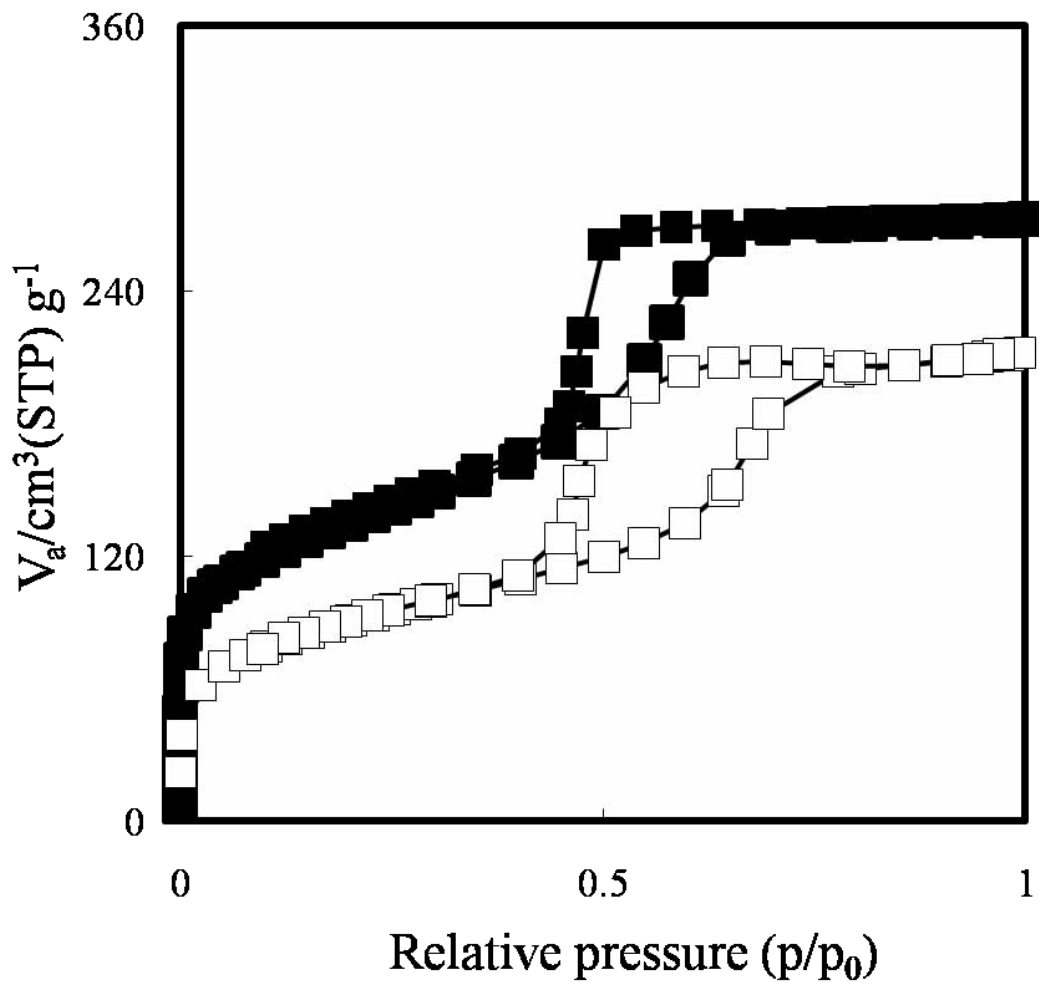
คาร์บอนที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสหลังการเผาให้เป็นคาร์บอนในรูปที่ 4.11 พบว่า ช่องว่างระหว่างรูพรุนมีการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal structure) และมีการจัดเรียงตัวของรูพรุนอย่างเป็นระเบียบซึ่งสอดคล้องกับภาพ TEM ของวัสดุคาร์บอนรูพรุนในงานวิจัยของ Jin และคณะในปี 2009 ซึ่งทำการทดลองโดยใช้อัตราส่วนเชิงโมลที่มีค่าใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 4.3 แสดงลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิเข้าต่างกัน

ตัวอย่าง	อุณหภูมิเข้า (องศาเซลเซียส)	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตร ต่อกรัม)	รัศมีรูพรุน (นาโนเมตร)
C-HCl-160	160	275	0.32	3.09
C-HCl-180	180	467	0.42	2.38

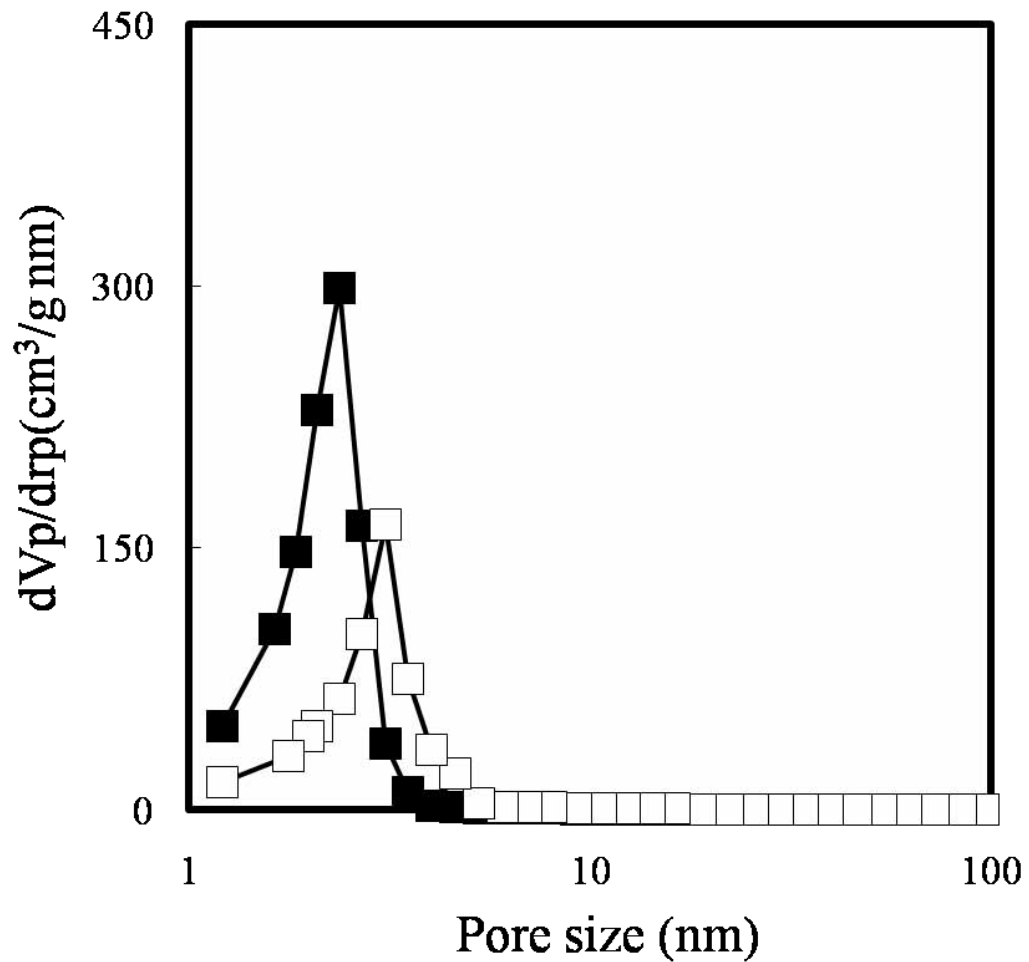


รูปที่ 4.11 แสดงภาพถ่าย TEM ของวัสดุคาร์บอนที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส หลังการเผาให้เป็นคาร์บอนที่ 800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.12 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่  $-196$  องศาเซลเซียส ของ ( $\square$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิเข้า  $160$  องศาเซลเซียส และ ( $\blacksquare$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิเข้า  $180$  องศาเซลเซียส หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ  $800$  องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน





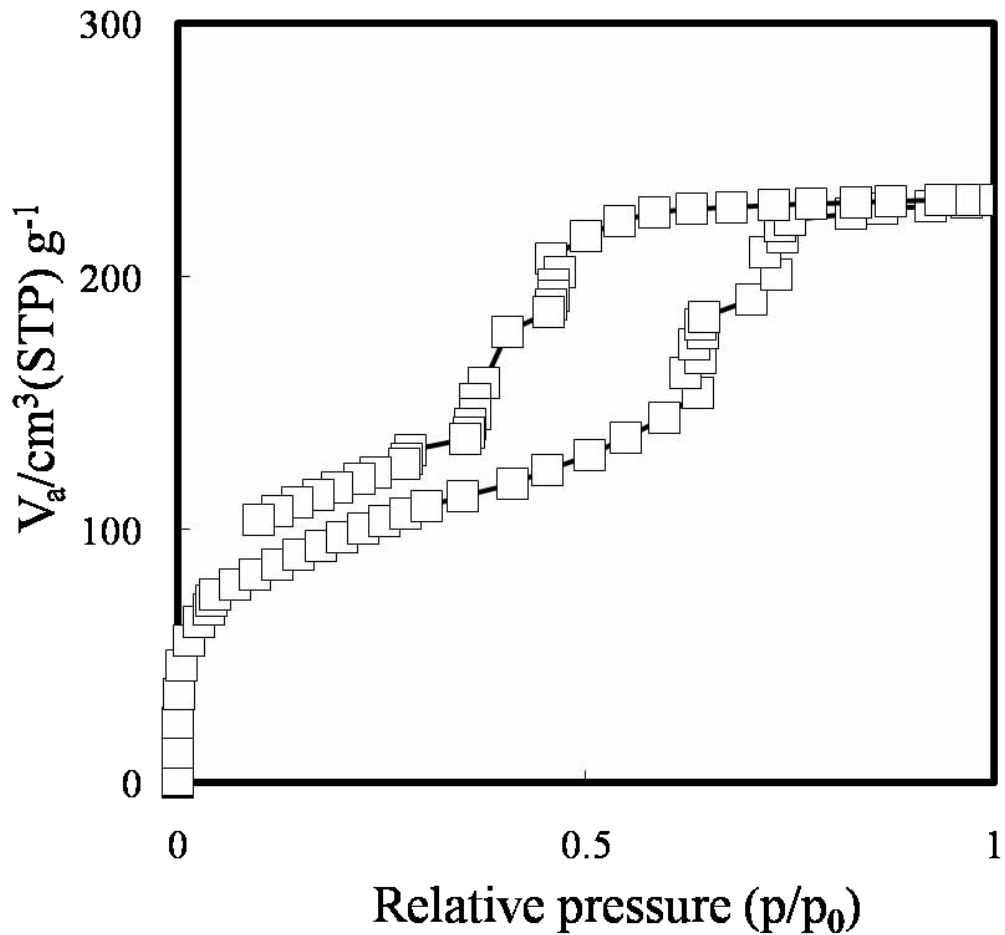
รูปที่ 4.13 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิเข้า 160 องศาเซลเซียส และ (■) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้อุณหภูมิเข้า 180 องศาเซลเซียส หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน

#### 4.4 อิทธิพลของค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ ที่มีต่อไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน และลักษณะสมบัติรูพรุน

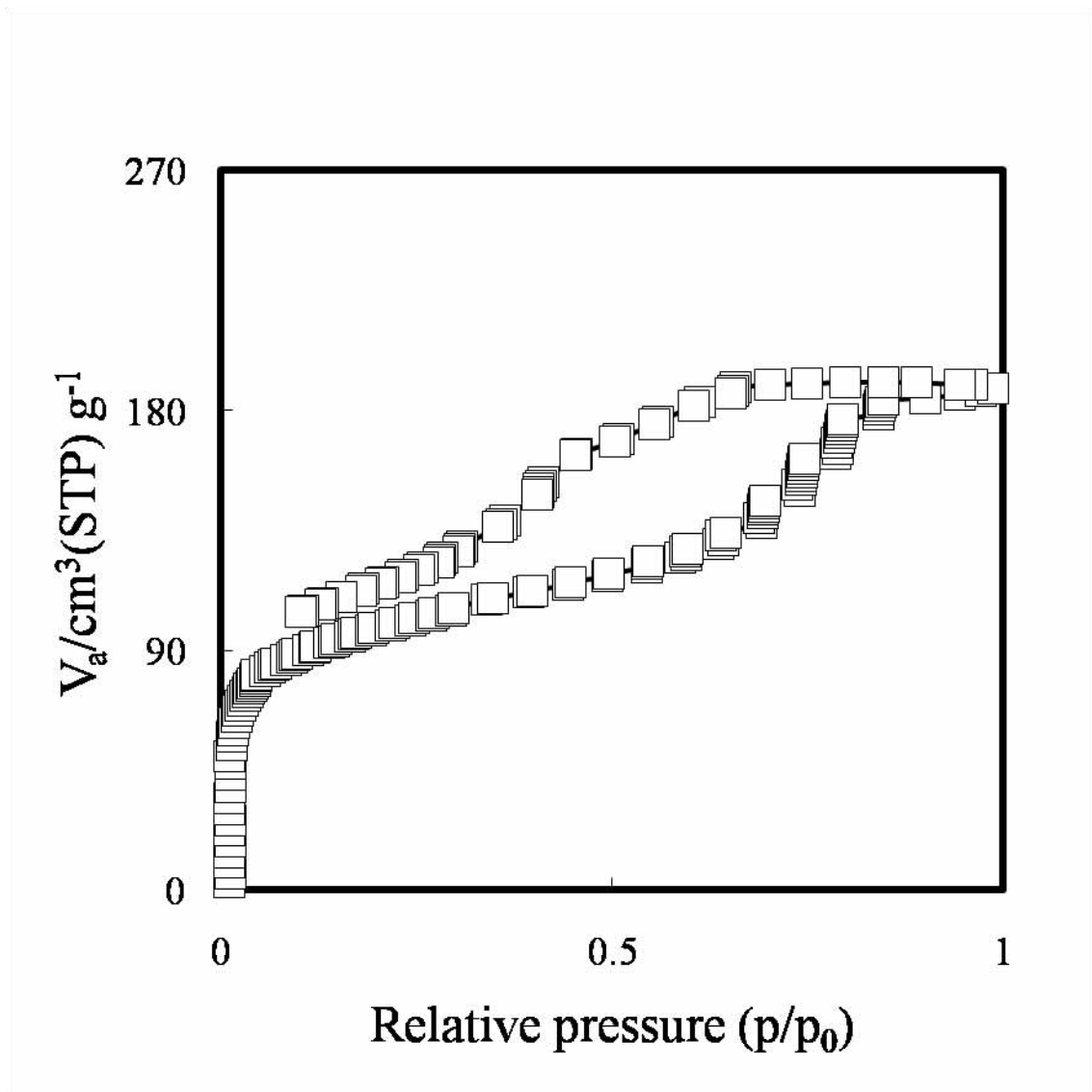
การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีลักษณะรูปร่างที่แตกต่างกันนั้น สามารถทำได้โดยมีหลายปัจจัยที่เป็นตัวกำหนด เช่น ลักษณะของสารตั้งต้น เงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์ วิธีการอบแห้ง และตัวแปรที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งก็คือ ความเป็นกรด-ด่างของสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ เมื่อพิจารณาผลการทดลองข้างต้นจะเห็นได้ว่าเมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\text{pH} = 1.41$ ) วัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะมีพื้นที่ผิวสูง และมีรูพรุนแบบเมโซ แต่อนุภาคที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยมีลักษณะเกาะกันเป็นก้อน เมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\text{pH} = 11.26$ ) อนุภาคที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยมีลักษณะเป็นทรงกลม แต่พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมีค่าต่ำ ดังนั้นเพื่อพัฒนาสมบัติรูพรุนของคาร์บอนจึงได้ทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิดผสมกันระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยในการเตรียมสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์จะใส่กรดไฮโดรคลอริกลงในสารละลายก่อนเพื่อเป็นตัวนำให้เกิดการสลายโซลอย่างสมบูรณ์ หลังจากนั้นทำการปั่นกวนสารละลายเป็นเวลา 72 ชั่วโมงแล้วจึงเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อเป็นการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ซึ่งสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะถูกเติมลงไปเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง สำหรับการเกิดปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน แต่ในความจริงแล้วโซเดียมไฮดรอกไซด์ไม่ได้ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างที่ถูกล่ามถึง แต่จะทำหน้าที่ในการเพิ่มความเป็นกรด-ด่างของสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์โดยการไปเพิ่มสัดส่วนของไฮดรอกซิล ( $\text{OH}^-$ ) ให้มากขึ้น ส่วนโซเดียมแคทไอออน ( $\text{Na}^+$ ) นั้นไม่ได้ทำหน้าที่โดยตรงในปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชัน ซึ่งโดยทั่วไปนั้นในการที่จะควบคุมหรือปรับเปลี่ยนความเป็นกรด-ด่างของสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์สามารถทำได้โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่ไม่ทำปฏิกิริยากับรีโซซินอลและฟอร์มอลดีไฮด์ (Job และคณะ, 2004) โดยในการทดลองนี้จะเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (1N) ปริมาณ 1,2,3,4,5,5.5,6,7 และ 8 มิลลิลิตรตามลำดับ แล้วทำการปั่นกวนเป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้สารละลายกลายเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งสารละลายที่ได้จะมีค่าความเป็นกรด-ด่าง 1.59, 1.61, 1.89, 2.41, 4.22, 6.69, 7.06, 7.55, 8.24 ตามลำดับ จากนั้นนำเจลที่ได้ไปเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และวิเคราะห์ไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับไนโตรเจนของคาร์บอนที่ได้ดังแสดงดังรูปที่ 4.14 - 4.22 โดยค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายและลักษณะสมบัติรูพรุนของคาร์บอนแสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายรีไซเคิล-ฟอร์มอลดีไฮด์และลักษณะสมบัติของคาร์บอนที่ทำการสังเคราะห์ที่เงื่อนไขต่าง ๆ

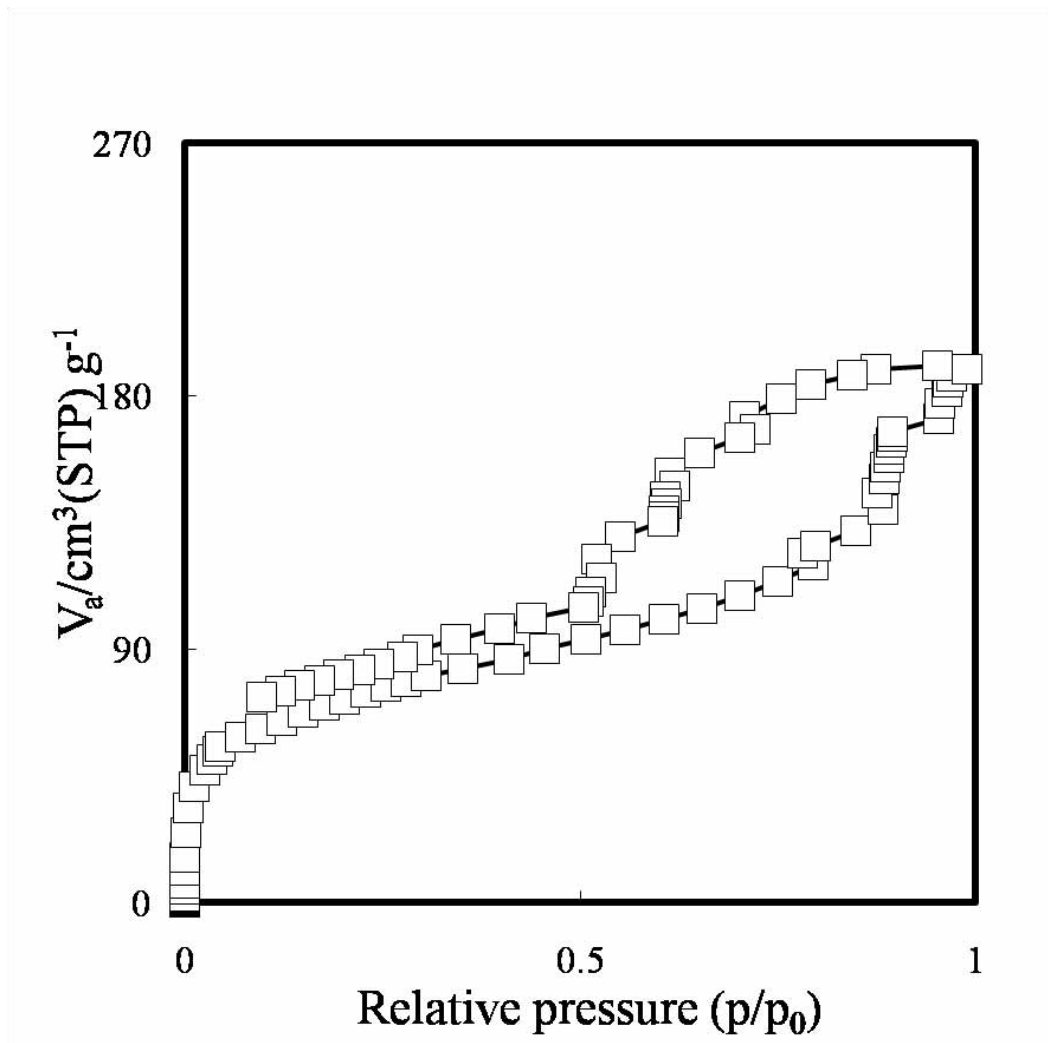
เงื่อนไขในการสังเคราะห์	ค่าความเป็นกรด-ด่าง	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	รัศมีรูพรุน (นาโนเมตร)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)
C-HCl	1.41	277	1.64	0.29
C-HN-1	1.59	341	1.85	0.31
C-HN-2	1.61	264	1.64	0.20
C-HN-3	1.89	216	2.1	0.25
C-HN-4	2.41	328	2.1	0.20
C-HN-5	4.22	6	-	0.006
C-HN-5.5	6.69	1	-	0.002
C-HN-6	7.06	0.97	-	0.001
C-HN-7	7.55	2	-	0.004
C-HN-8	8.24	1	-	0.007
C-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.82	341	1.21	0.33
C-NaOH	11.26	59	-	0.05



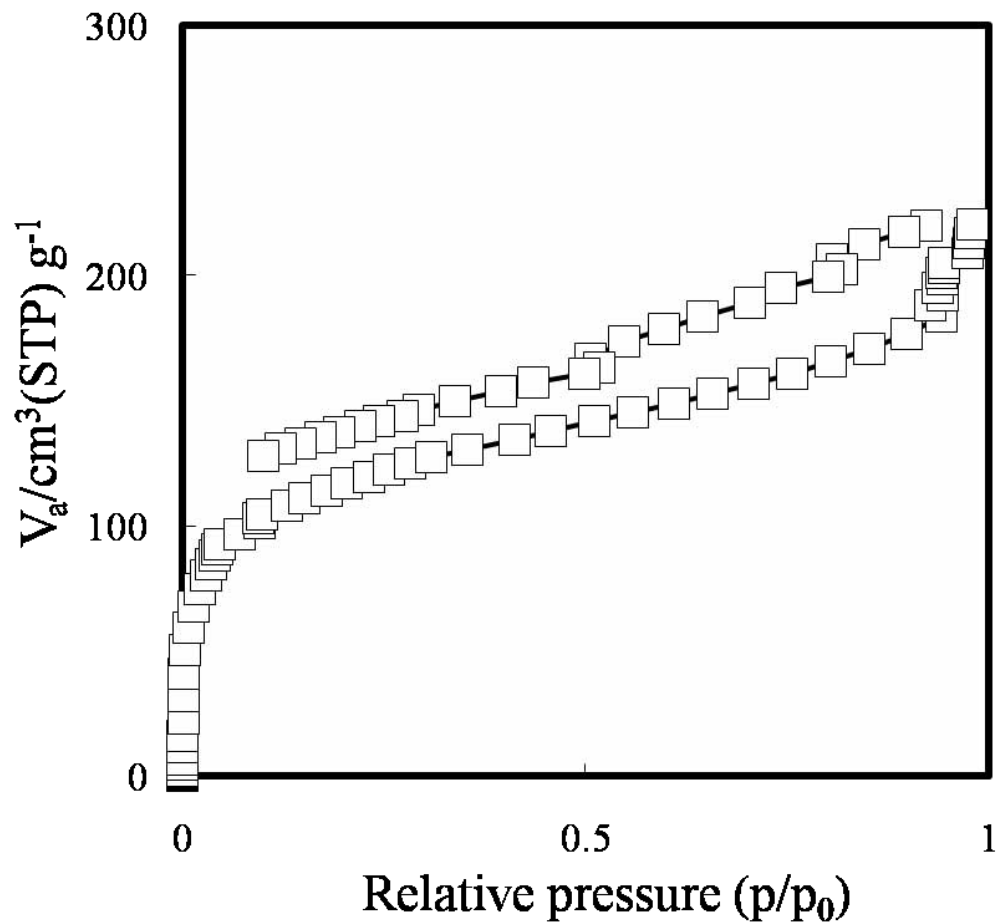
รูปที่ 4.14 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่  $-196$  องศาเซลเซียส ของ ( $\square$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 1 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน



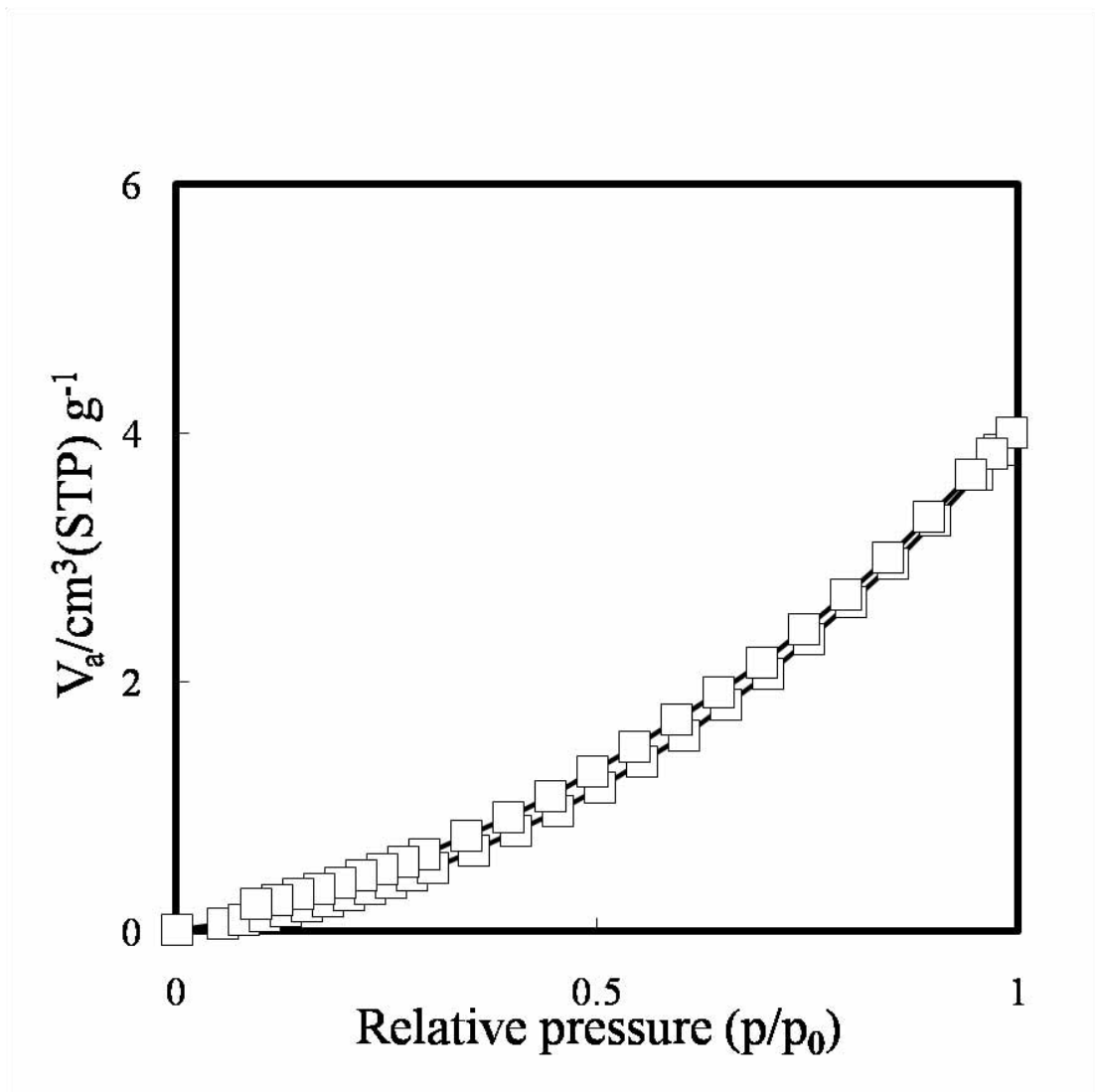
รูปที่ 4.15 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่  $-196$  องศาเซลเซียส ของ ( $\square$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 2 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน



รูปที่ 4.16 ไอโซเทอรัมในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่  $-196$  องศาเซลเซียส ของ ( $\square$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 3 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน

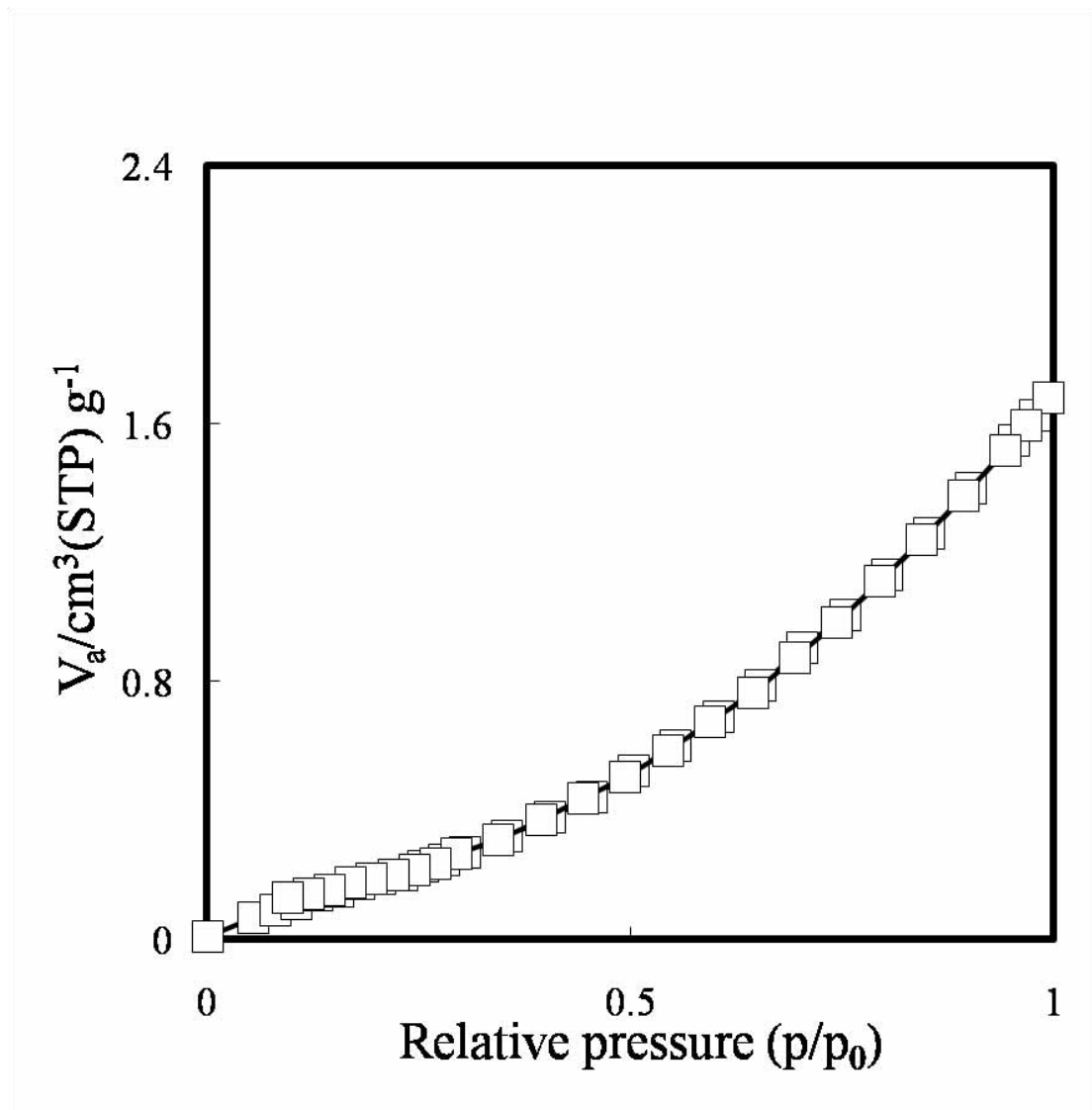


รูปที่ 4.17 ไอโซเทอรัมในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่  $-196$  องศาเซลเซียส ของ ( $\square$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 4 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน

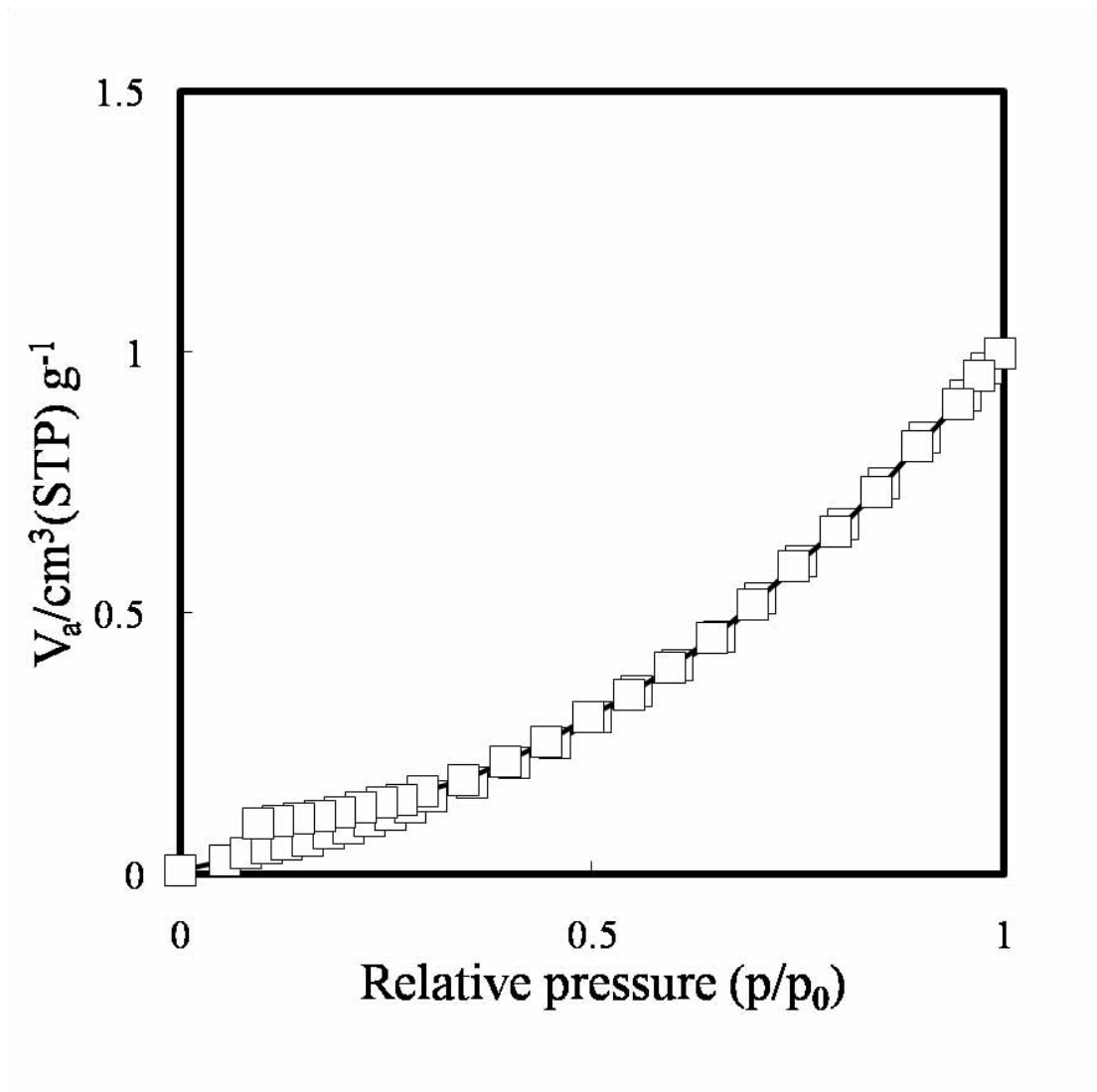


รูปที่ 4.18 ไอโซเทอรัมในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่  $-196$  องศาเซลเซียส ของ ( $\square$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและไฮเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 5 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน

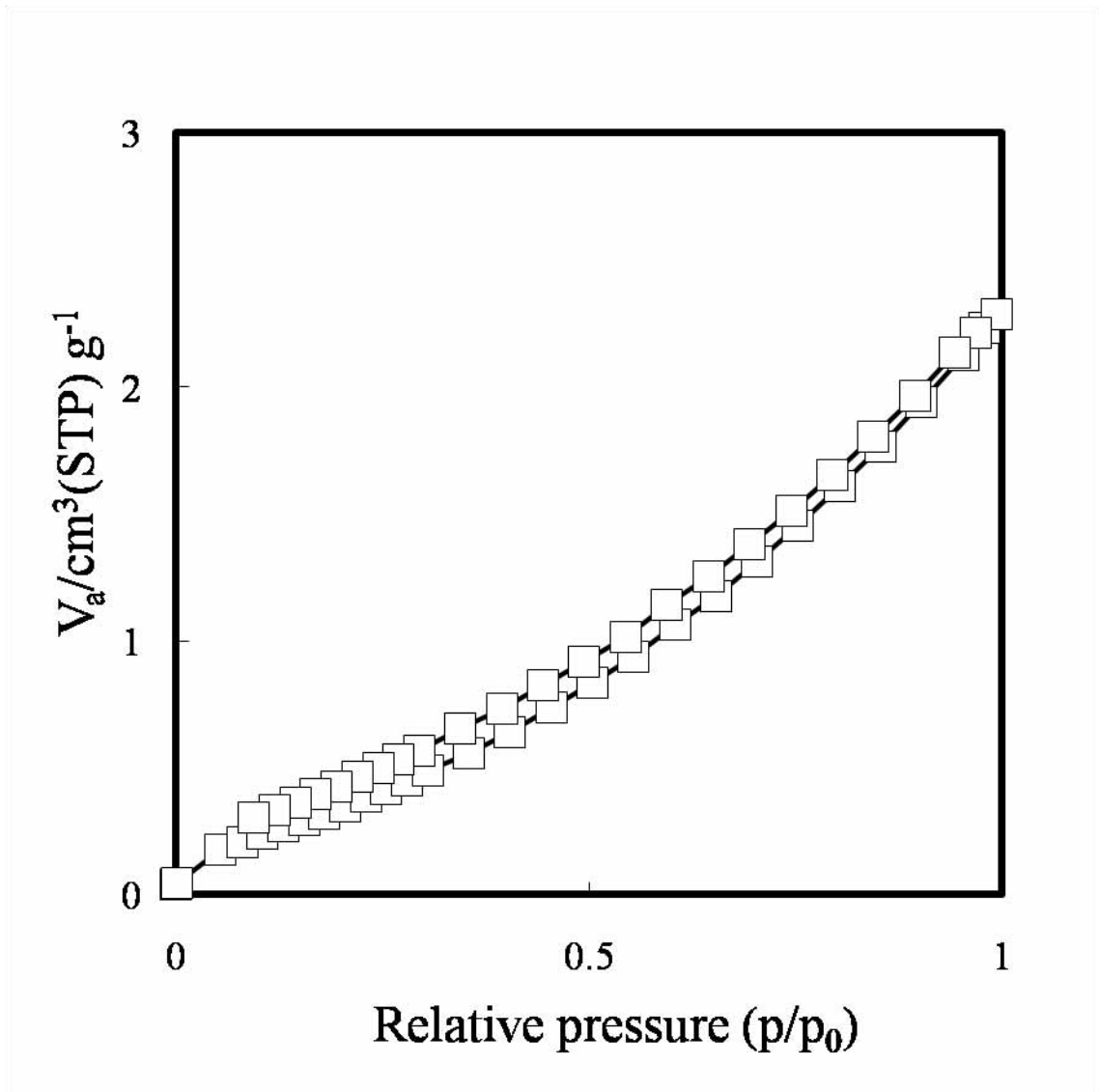




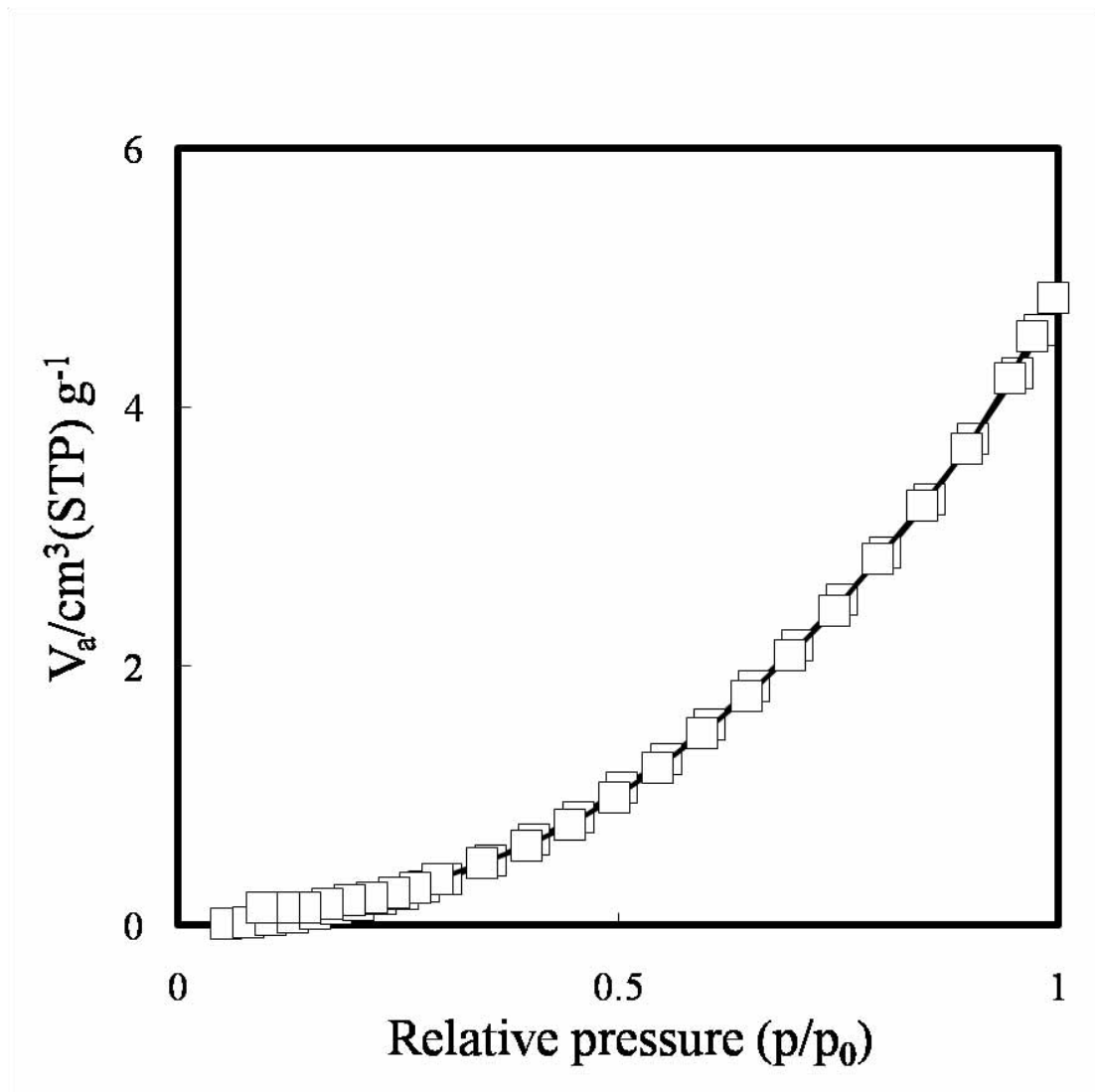
รูปที่ 4.19 ไอโซเทอรัมในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่  $-196$  องศาเซลเซียส ของ ( $\square$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 5.5 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน



รูปที่ 4.20 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่  $-196$  องศาเซลเซียส ของ ( $\square$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 6 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน



รูปที่ 4.21 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่  $-196$  องศาเซลเซียส ของ ( $\square$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 7 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน



รูปที่ 4.22 ไอโซเทอรัมในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่  $-196$  องศาเซลเซียส ของ ( $\square$ ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 8 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน

จากการศึกษาอิทธิพลของค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายรีไซเคิล-พอร์มอลดีไฮด์ พบว่า เมื่อความเป็นกรด-ด่างมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1.41 เป็น 2.41 รูปร่างลักษณะไอโซเทอร์มที่ได้จัดอยู่ใน Type IV ตามการจำแนกของ IU PAC (Sing และคณะ, 1982) ซึ่งบ่งบอกว่ามีรูพรุนในช่วงเมโซพอร์ภายในโครงสร้าง ซึ่งได้แก่วัสดุคาร์บอนที่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 1,2,3 และ 4 มิลลิลิตรตามลำดับ เมื่อพิจารณาลักษณะสมบัติรูพรุนพบว่าวัสดุคาร์บอนที่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 1 มิลลิลิตรมีพื้นที่ผิว 341.82 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดรัศมีรูพรุน 1.85 นาโนเมตร และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.31 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม วัสดุคาร์บอนที่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 2 มิลลิลิตร มีพื้นที่ผิว 264.99 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดรัศมีรูพรุน 1.64 นาโนเมตร และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.2 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม วัสดุคาร์บอนที่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 3 มิลลิลิตร มีพื้นที่ผิว 216.46 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดรัศมีรูพรุน 2.1 นาโนเมตร และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.35 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม วัสดุคาร์บอนที่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 4 มิลลิลิตร มีพื้นที่ผิว 328.85 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดรัศมีรูพรุน 2.1 นาโนเมตร และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.2 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม โดยพบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเปลี่ยนแปลงจาก 277.36 ตารางเมตรต่อกรัม (pH=1.41) เป็น 328.85 ตารางเมตรต่อกรัม (pH=2.41) และมีความมากที่สุด (341.82 ตารางเมตรต่อกรัม) เมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างมีค่าเท่ากับ 1.59 ส่วนปริมาตรรูพรุนแบบเมโซมีค่าใกล้เคียงกันในทุกตัวอย่าง แต่เมื่อความเป็นกรด-ด่างมีค่าเพิ่มสูงมากขึ้น (ความเป็นกรด-ด่างมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 4.22) พบว่าคาร์บอนที่ทำการสังเคราะห์มีสมบัติความเป็นรูพรุนต่ำลง เมื่อพิจารณาลักษณะไอโซเทอร์มพบว่าเป็นวัสดุคาร์บอนที่มีความสามารถในการดูดซับที่ต่ำ ซึ่งบ่งบอกได้ว่าวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนน้อยมาก เมื่อพิจารณาลักษณะสมบัติรูพรุนพบว่าวัสดุคาร์บอนที่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 5 มิลลิลิตรมีพื้นที่ผิว 6.85 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.006 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม วัสดุคาร์บอนที่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 5.5 มิลลิลิตร มีพื้นที่ผิว 1.33 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.002 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม วัสดุคาร์บอนที่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 6 มิลลิลิตร มีพื้นที่ผิว 0.97 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.001 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม วัสดุคาร์บอนที่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 7 มิลลิลิตร มีพื้นที่ผิว 2.71 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.004 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม และวัสดุคาร์บอนที่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 8 มิลลิลิตร มีพื้นที่ผิว 1.27 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.007 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายรีไซเคิล-พอร์มอลดีไฮด์จะส่งผลให้คาร์บอนที่ทำการ

สังเคราะห์ที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลง ซึ่งมีสาเหตุมาจากค่าความเป็นกรด-ด่างที่ต่างกัน ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นแตกต่างกันไปด้วย ดังนั้นทำให้เกิดโครงสร้างของพอลิเมอร์รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ที่โบล้อมพลูโรนิก F127 นั้นแตกต่างกัน จึงทำให้โครงสร้างของรูพรุนถูกทำลายหรือเปลี่ยนไปจากเดิมได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Bloor และคณะในปี 1970 ที่ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของค่าความเป็นกรด-ด่างที่ส่งผลต่อการฟอร์มไมเซลของสารลดแรงตึงผิวชนิดไร้ประจุ ซึ่งพบว่าการฟอร์มไมเซลของสารลดแรงตึงผิวจะลดลงเมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างมีค่าสูงขึ้น โดยในผลการศึกษาต่อไปจึงจะทำการวิเคราะห์หิอินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุคาร์บอน เพื่อตรวจหาฟีกของหมู่ฟังก์ชันหลักในโครงสร้างที่ปรากฏ

#### 4.5 ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล

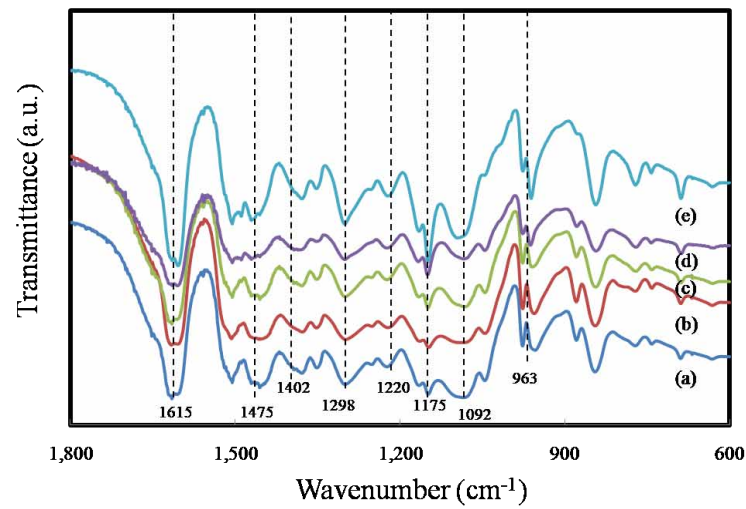
##### 4.5.1 ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน

ในการทดลองนี้จะทำการวิเคราะห์หิอินฟราเรดสเปกตรัมของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่เตรียมโดยใช้กรดไฮโดรคลอริก โซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลที่เกิดขึ้น แล้วนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหา signal ratio ของพันธะเมทิลีน ( $\text{CH}_2$ -) และพันธะเมทิลีนอีเทอร์ ( $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ ) ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการฟอร์มเจล โดย signal ratio ของพันธะเมทิลีน ( $\text{CH}_2$ -) คำนวณได้จากความสูงของพีกเมทิลีน ( $\text{CH}_2$ -) หารด้วยความสูงของพีกวงแหวนแอโรเมติก และ signal ratio ของพันธะเมทิลีนอีเทอร์ ( $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ ) คำนวณได้จากความสูงของพีกเมทิลีนอีเทอร์ ( $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ ) หารด้วยความสูงของพีกวงแหวนแอโรเมติก โดยในการคำนวณจะใช้ความสูงของพีกวงแหวนแอโรเมติกเป็นตัวส่วนเนื่องจากมีค่าคงที่ ในรูปที่ 4.23 แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัมของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ผ่านการบ่มสาร (aging) เป็นเวลา 2, 4, 6, 8 และ 10 วัน ซึ่งคุณลักษณะในการดูดซับลำแสงของอนุภาคสามารถอ้างอิงได้จากงานวิจัยของ ((Pekala และคณะ, 1989), (Caballero และคณะ, 2008), (Elsayed และคณะ, 2007), (Li และคณะ, 2001)) โดยที่แถบคลื่น 1615 ต่อลูกบาศก์เซนติเมตรแสดงถึงการสั่นแบบยืดของพันธะ  $\text{C=C}$  วงแหวนแอโรเมติก ที่แถบคลื่น 1298, 1228 และ 1170 ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แสดงถึงการสั่นแบบยืดไม่มีสมมาตรของพันธะ  $\text{C-C-O}$  และที่แถบคลื่น 1475 ต่อลูกบาศก์เซนติเมตรแสดงถึงการสั่นของพันธะ  $\text{CH}_2$ - โดยพันธะ  $\text{CH}_2$ - เป็นผลมาจากการสร้างพันธะร่วมกัน (cross-linking) จากปฏิกิริยาคอนเดนเซชันของอนุพันธ์ไฮดรอกซีเมทิล นอกจากนี้

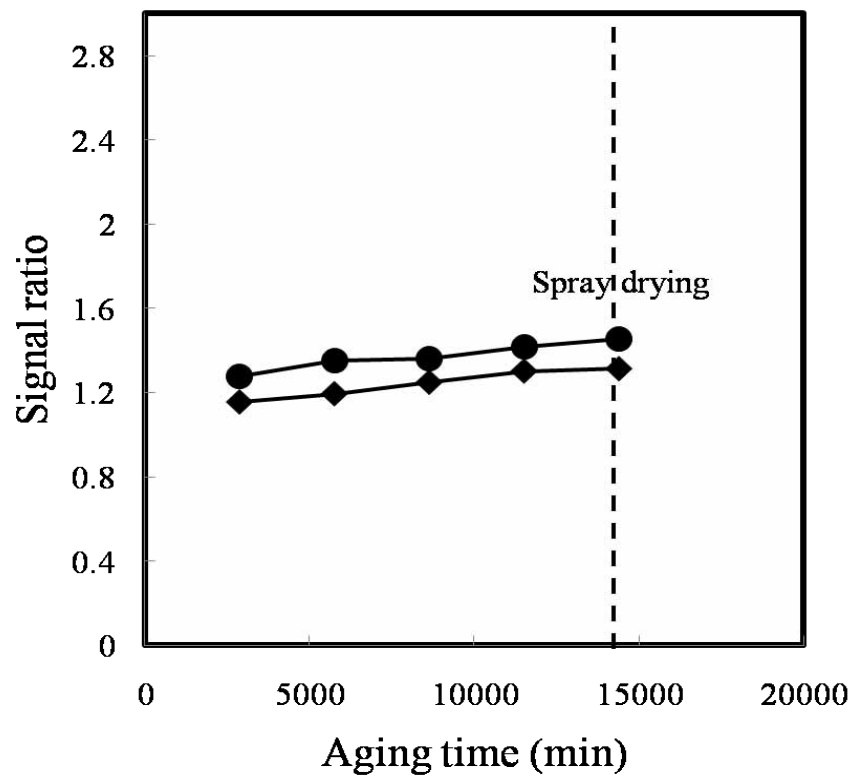
พันธะเมทิลีนอีเทอร์ ( $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ ) จะพบที่แถบคลื่น 1220 และ 1092 ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยพันธะเมทิลีนอีเทอร์ ( $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ ) นั้นเป็นการเชื่อมต่อกันระหว่างวงแอมโรเมติก เนื่องมาจากปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชันของรีไซโคลด้วยฟอร์มอลดีไฮด์ ตารางที่ 4.5 แสดงช่วงเลขคลื่นของแถบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันในรีไซโคล-ฟอร์มอลดีไฮด์ และรูปที่ 4.24, 4.25 และ 4.26 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีน และเมทิลีนอีเทอร์ ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอมโรเมติกของรีไซโคล-ฟอร์มอลดีไฮด์ที่ใช้กรดไฮโดรคลอริก โซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ

ตารางที่ 4.5 แสดงช่วงเลขคลื่นของแถบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันในรีไซโคล-ฟอร์มอลดีไฮด์  
 ((Pekala และคณะ, 1989), (Caballero และคณะ, 2008), (Elsayed และคณะ, 2007), (Li และคณะ, 2001))

IR bands [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Function groups
1615	C=C aromatic ring
1475	-CH <sub>2</sub> - methylene bridge
1402	OH in plane
1298	C-O stretching
1220	C-O-C stretching vibrations of methylene ether bridges between resorcinol molecules
1175	CH aromatic, in plane
1092	C-O-C stretching vibrations of methylene ether bridges between resorcinol molecules
963	2,4-substituted benzene ring

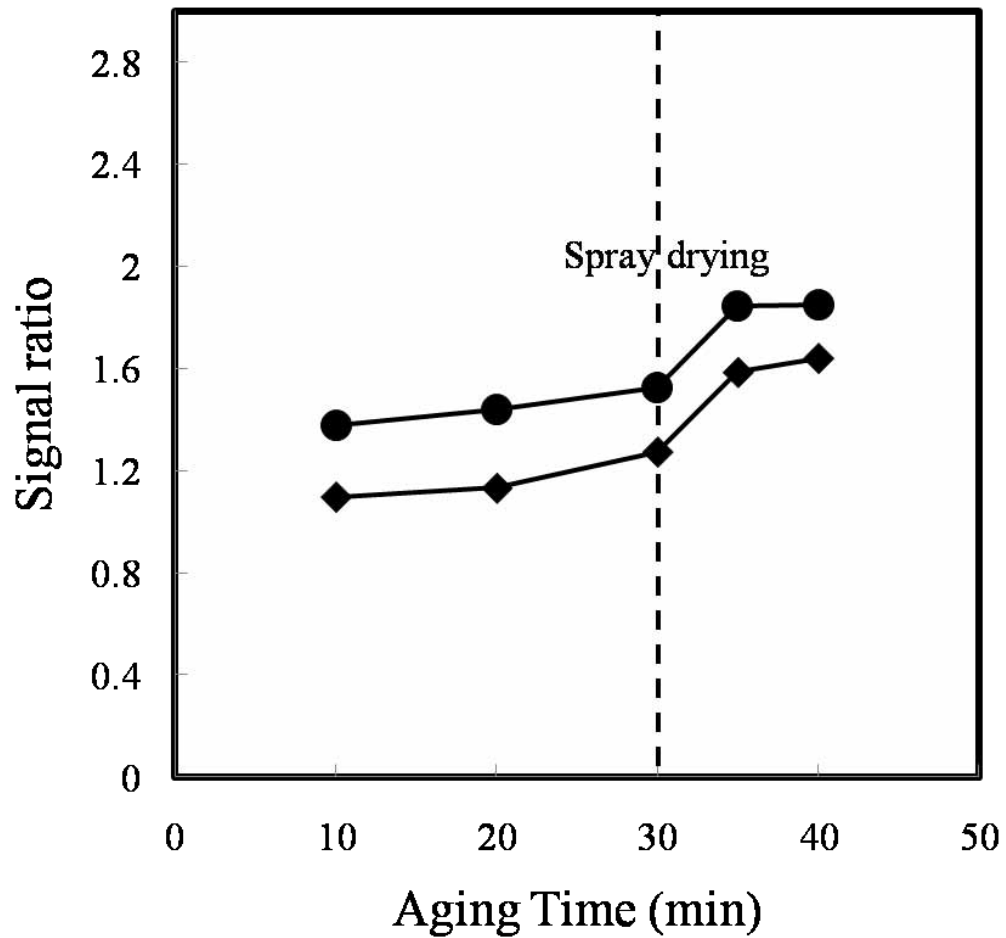


รูปที่ 4.23 แสดง FT-IR สเปกตรัมของรีไซเคิล-พอร์มอลดีไฮด์เจลที่ผ่านการบ่มสาร (aging) (a), 2 วัน (b), 4 วัน (c), 6 วัน (d), 8 วัน และ (e), 10 วัน

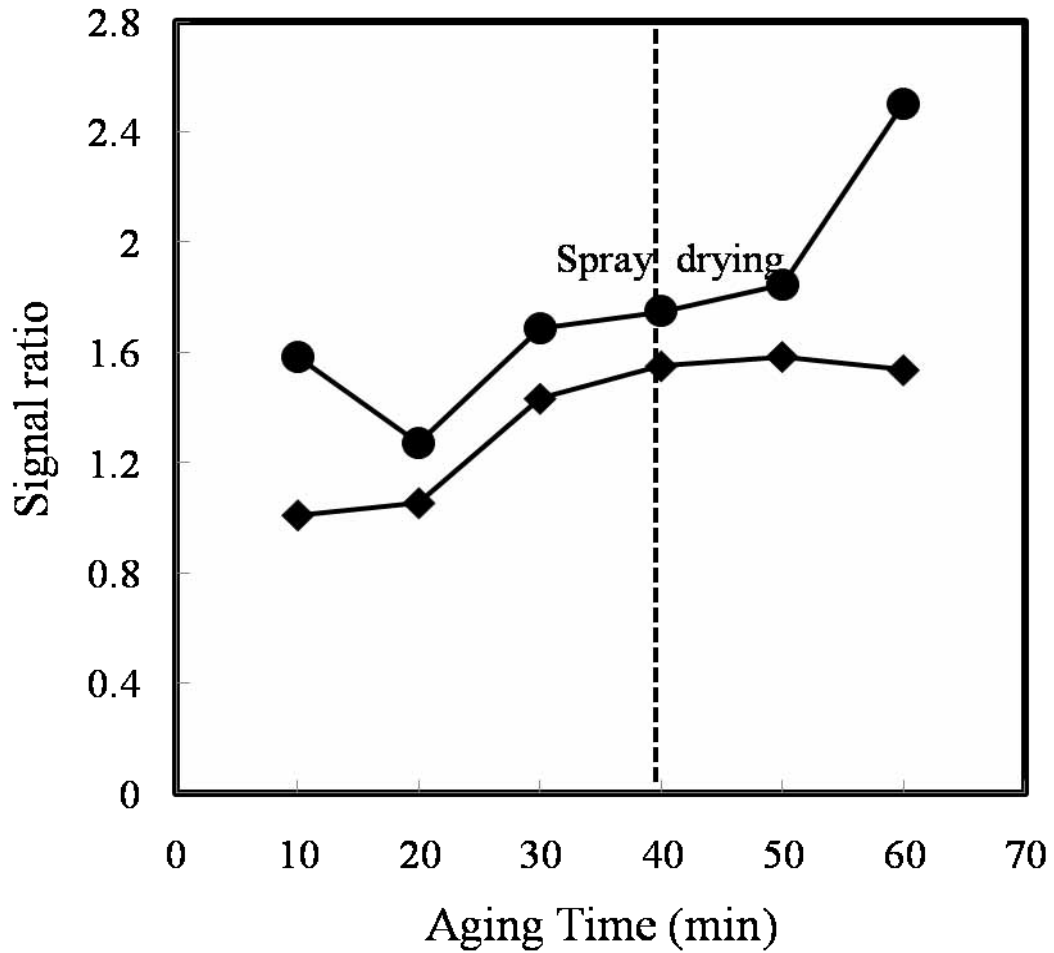


รูปที่ 4.24 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของรีไซเคิล-พอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและทำการบ่ม (aging) เป็นเวลา 10 วัน (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 1.41)





รูปที่ 4.25 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของวีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้ไซโตเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเวลาที่สารละลายกลายเป็นเจลอยู่ที่ 40 นาที (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 10.82)

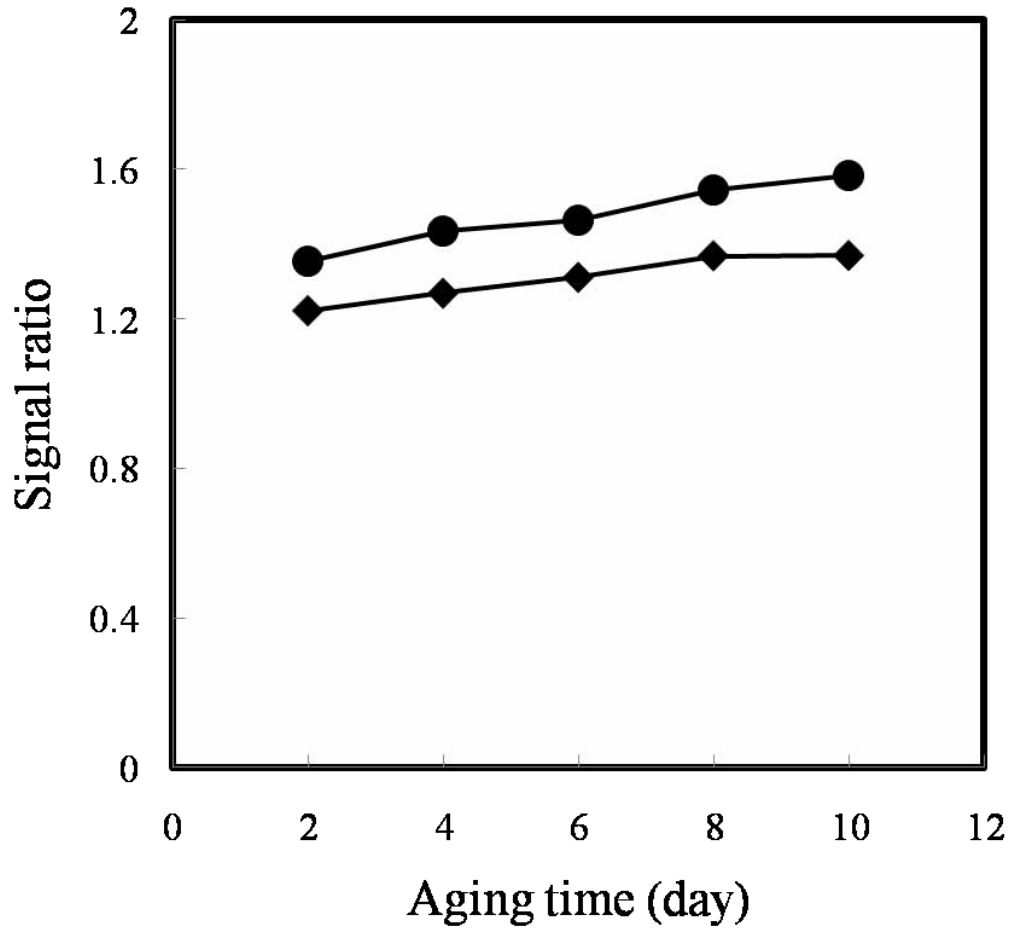


รูปที่ 4.26 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเวลาที่สารละลายกลายเป็นเจลอยู่ที่ 60 นาที (ค่าความเป็นกรด - ด่าง = 11.26)

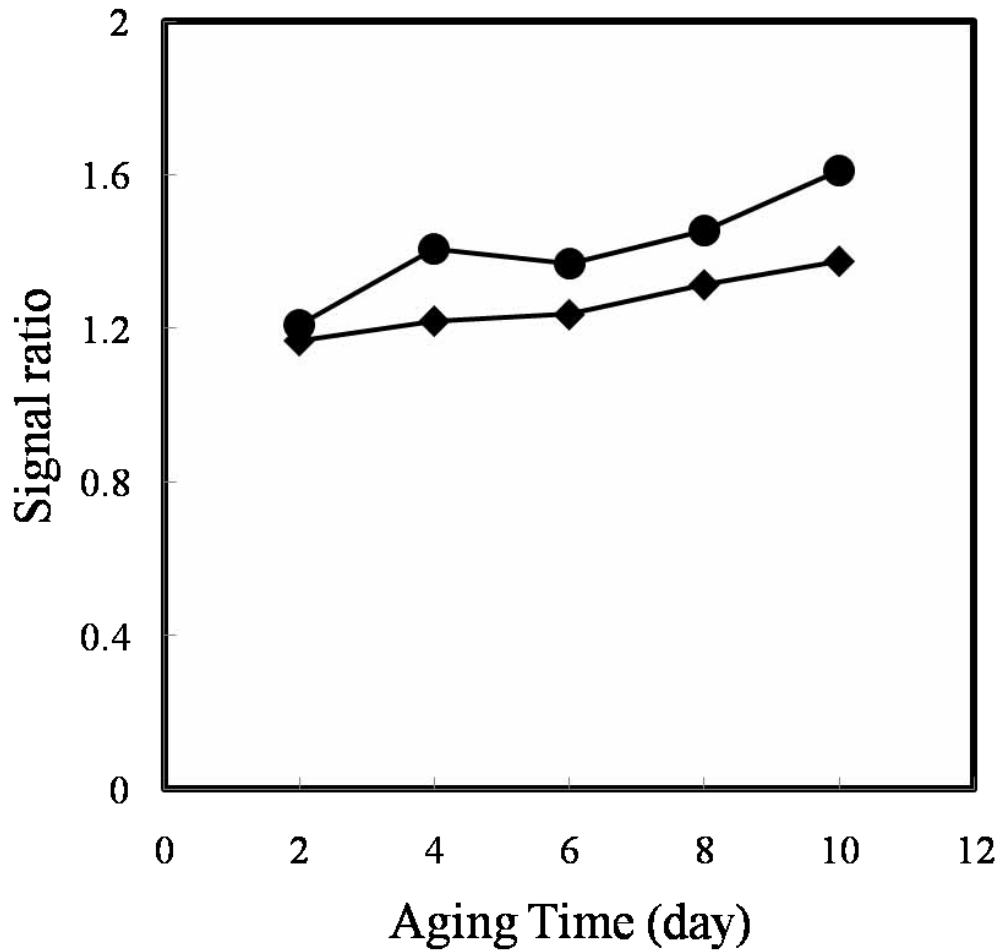
รูปที่ 4.24, 4.25 และ 4.26 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีนและเมทิลีนอีเทอร์ของ ริโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลดต่อเวลาที่ใช้ในการบ่ม (Aging) เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน ซึ่งเมื่อ พิจารณาแล้วพบว่ากรณีใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณเมทิลีน และเมทิลีนอีเทอร์ จะมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนเกือบคงที่เมื่อทำการบ่ม (aging) เป็นระยะเวลา 10 วัน กรณีใช้โซเดียม คาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าปริมาณเมทิลีน และเมทิลีนอีเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ และ เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในนาที่ที่ 30 – 40 ซึ่งเป็นเวลาที่ใช้การฟอร์มเจลของสารละลาย ดังนั้นเมื่อเข้า ใกล้เคียงดังกล่าวหมู่เมทิลีนและเมทิลีนอีเทอร์จะมาเชื่อมต่อกัน (cross-linking) และรวมตัวกัน เป็นกลุ่มเพื่อฟอร์มเจนนั่นเอง เช่นเดียวกับกับกรณีใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ ปริมาณเมทิลีน และเมทิลีนอีเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ และสูงสุดเมื่อถึงเวลาที่สารละลายริโซซิน ออล-ฟอร์มอลดีไฮด์จะกลายเป็นเจล เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบ FTIR signal ratios ของเมทิลีน และเมทิลีนอีเทอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน พบว่าปริมาณเมทิลีนและเมทิลีนอีเทอร์ของริโซซิน ออล – ฟอร์มอลดีไฮด์เจลก่อนนำไปทำการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้โซเดียมคาร์บอเนต และ โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีปริมาณเมทิลีนและเมทิลีนอีเทอร์มากกว่าเมื่อใช้กรด ไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถึงแม้ว่าเวลาที่ใช้ในการบ่มสารจะมีค่าน้อยกว่าก็ตาม ซึ่งมีสาเหตุ มาจากกรณีใช้โซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อสารละลายริโซ ซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์กลายเป็นเจลแล้วเจลที่ได้จะมีลักษณะเป็นของแข็ง ซึ่งแสดงว่าพันธะที่มา เชื่อมต่อกันมีลักษณะโครงร่างแหที่แข็งแรงมากกว่ากรณีใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ เมื่อเกิดเป็นเจลแล้วเจลที่ได้จะมีลักษณะเป็นของเหลว ซึ่งอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้เมื่อนำเจลไปผ่าน การอบแห้งแบบพ่นฝอย อนุภาคที่ได้จึงมีลักษณะรวมกันเป็นก้อน แต่เมื่อทำการอบแห้งแบบพ่น ฝอยเจลที่ใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีโครงร่างแหที่แข็งแรงมากกว่า อนุภาคที่ได้จะมีลักษณะ เป็นทรงกลมนั่นเอง

#### 4.5.2 ศึกษาอิทธิพลของค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายรีไซเคิลไฮดรอกไซด์ที่มีผลต่อหมู่ฟังก์ชันของรีไซเคิลไฮดรอกไซด์

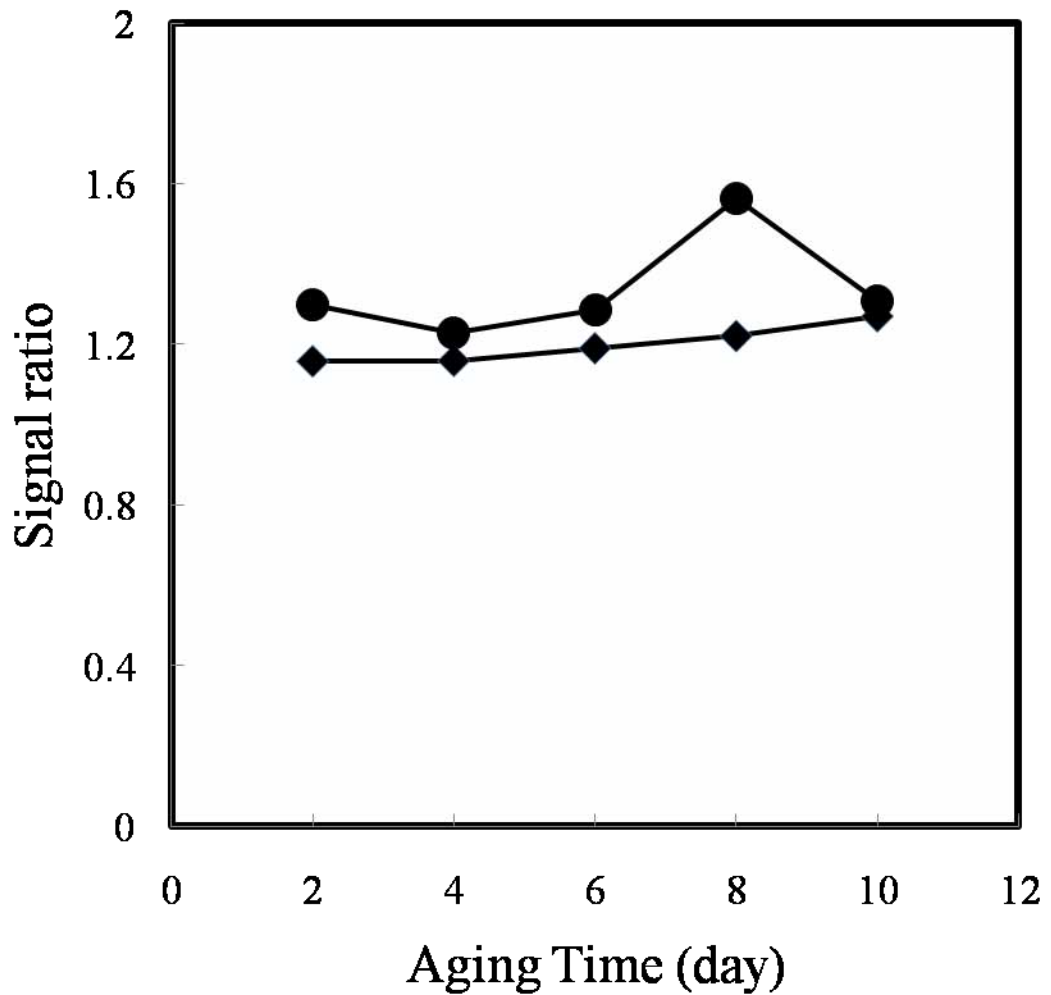
จากการทดลองข้างต้นเมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ผสมกันเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น เมื่อพิจารณารูปร่างลักษณะไอโซเทอร์มดังรูปที่ 4.14 - 4.22 พบว่าเมื่อค่าความเป็นกรด - ด่างมีค่าอยู่ในช่วง 1.59 - 2.41 รูปร่างลักษณะไอโซเทอร์มที่ได้จัดอยู่ใน Type IV ซึ่งบ่งบอกว่ามีรูพรุนในช่วงเมโซพอร์ภายในโครงสร้างซึ่งได้แก่วัสดุคาร์บอนที่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาตร 1,2,3 และ 4 มิลลิลิตรตามลำดับ แต่เมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างมีค่าเพิ่มสูงมากขึ้น (ความเป็นกรด-ด่างมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 4.22) พบว่าคาร์บอนที่ทำการสังเคราะห์มีสมบัติความเป็นรูพรุนต่ำลง เมื่อพิจารณาลักษณะไอโซเทอร์มพบว่าเป็นวัสดุคาร์บอนที่มีความสามารถในการดูดซับที่ต่ำ ซึ่งบ่งบอกได้ว่าวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนน้อยมาก ดังนั้นเพื่อพัฒนาสมบัติรูพรุนของคาร์บอนจึงได้ทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิดผสมกันระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยในการเตรียมสารละลายรีไซเคิลไฮดรอกไซด์จะใส่กรดไฮโดรคลอริกลงในสารละลายก่อนเพื่อเป็นตัวนำให้เกิดการสร้างโซลอย่างสมบูรณ์ หลังจากนั้นทำการปั่นกววนสารละลายเป็นเวลา 72 ชั่วโมงแล้วจึงเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อเป็นการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย และทำการศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นของสารละลายรีไซเคิลไฮดรอกไซด์ที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างต่างกัน โดยกำหนดระยะเวลาในการบ่มสาร (aging) 10 วัน และทำการอบสารที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเพื่อเป็นการระเหยน้ำและตัวทำละลายออกไป ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาการควบแน่นได้ดีขึ้น โดยทำการวัดหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นของสารละลายรีไซเคิลไฮดรอกไซด์ทุก ๆ ระยะเวลา 2 วันจนครบ 10 วันตามที่กำหนด รูปที่ 4.27 - 4.35 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีน และเมทิลีนอีเทอร์ของรีไซเคิลไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด - ด่างต่างกัน



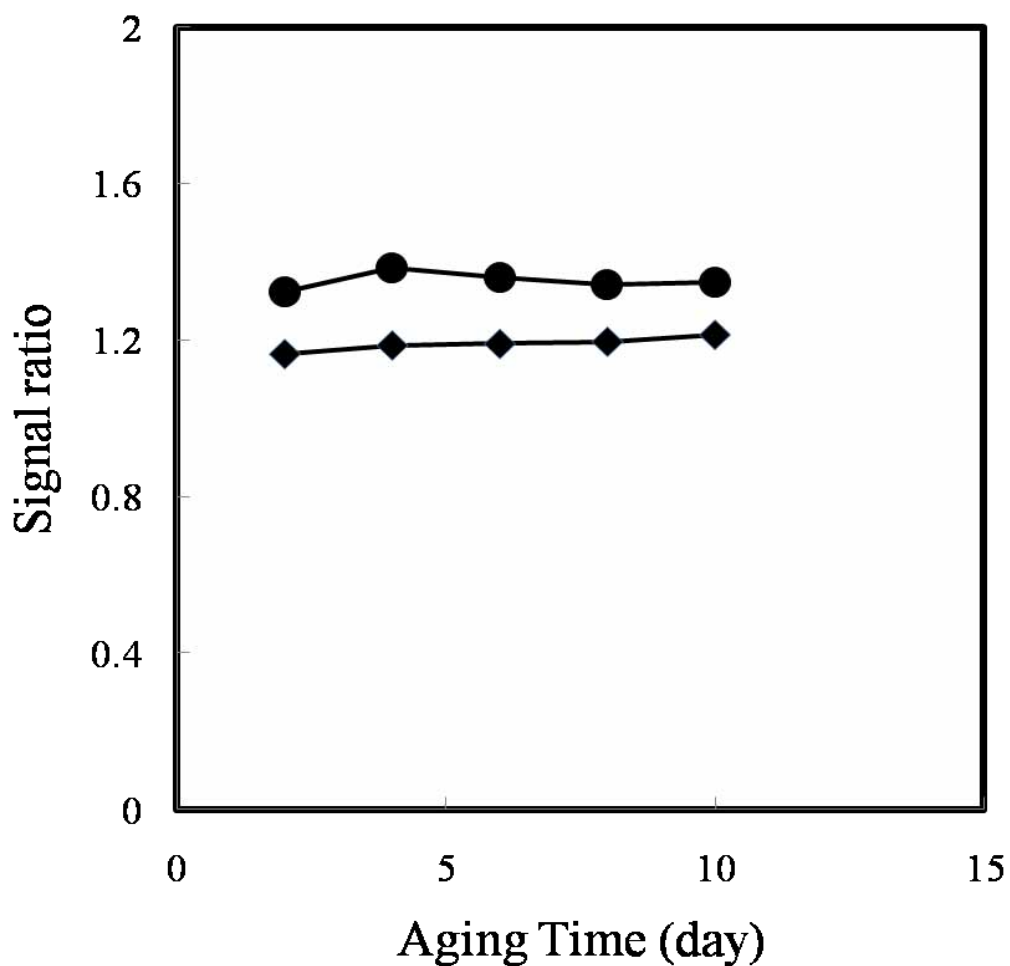
รูปที่ 4.27 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของวีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 1 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 1.59)



รูปที่ 4.28 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 2 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 1.61)

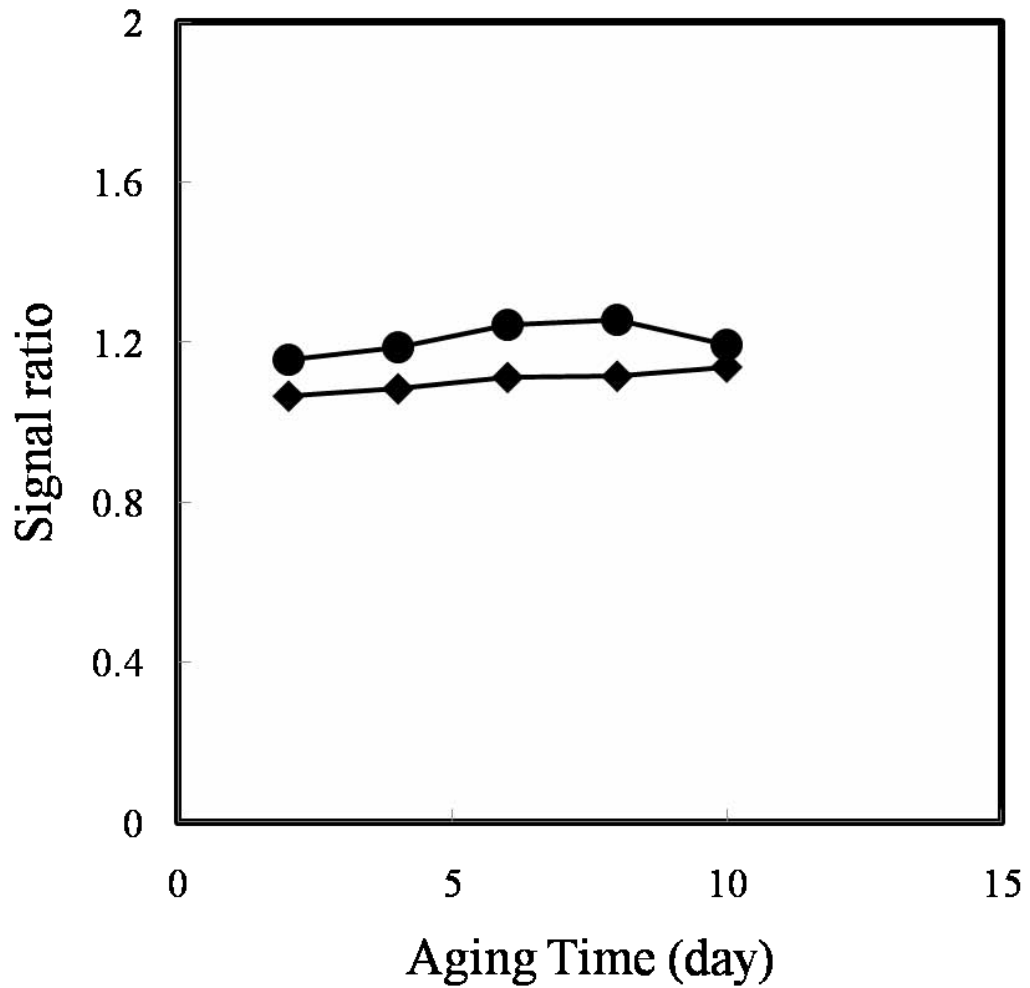


รูปที่ 4.29 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 3 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 1.89)

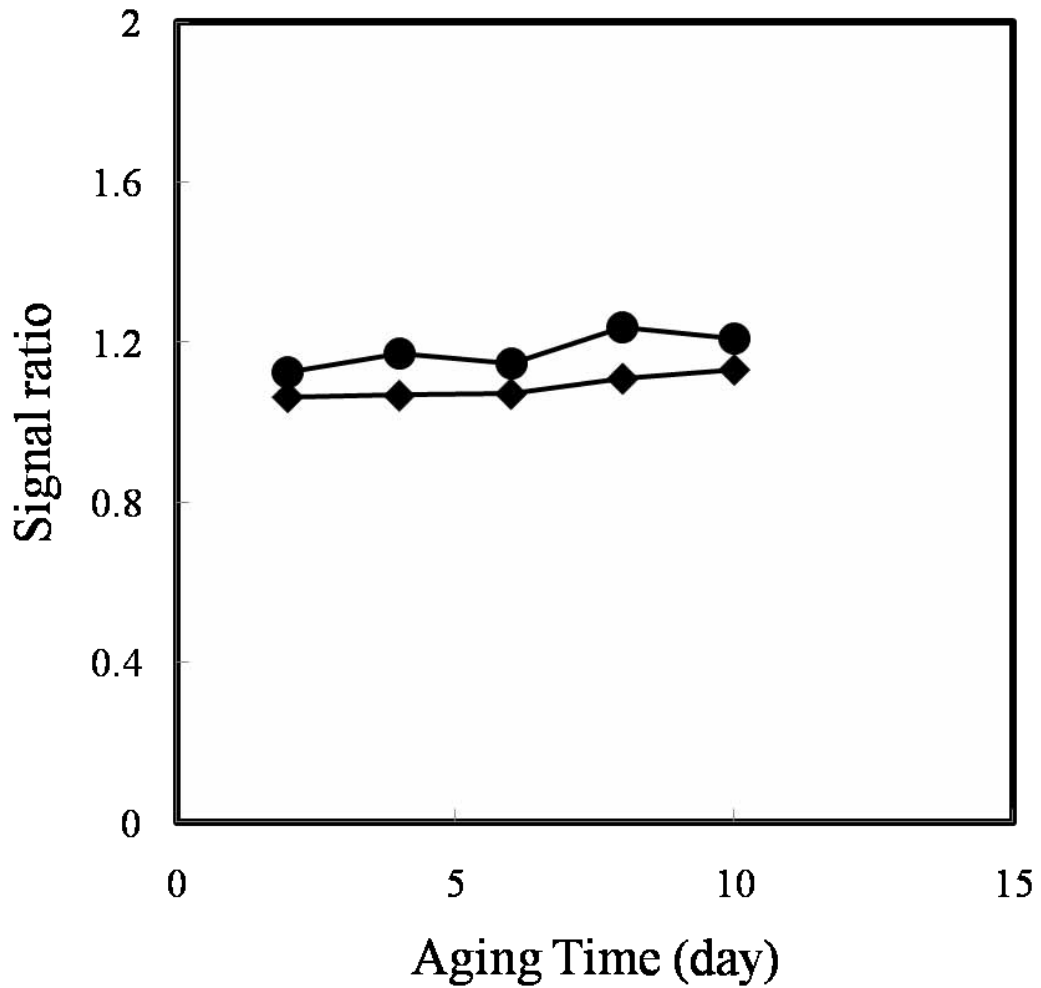


รูปที่ 4.30 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของวีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 4 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 2.41)

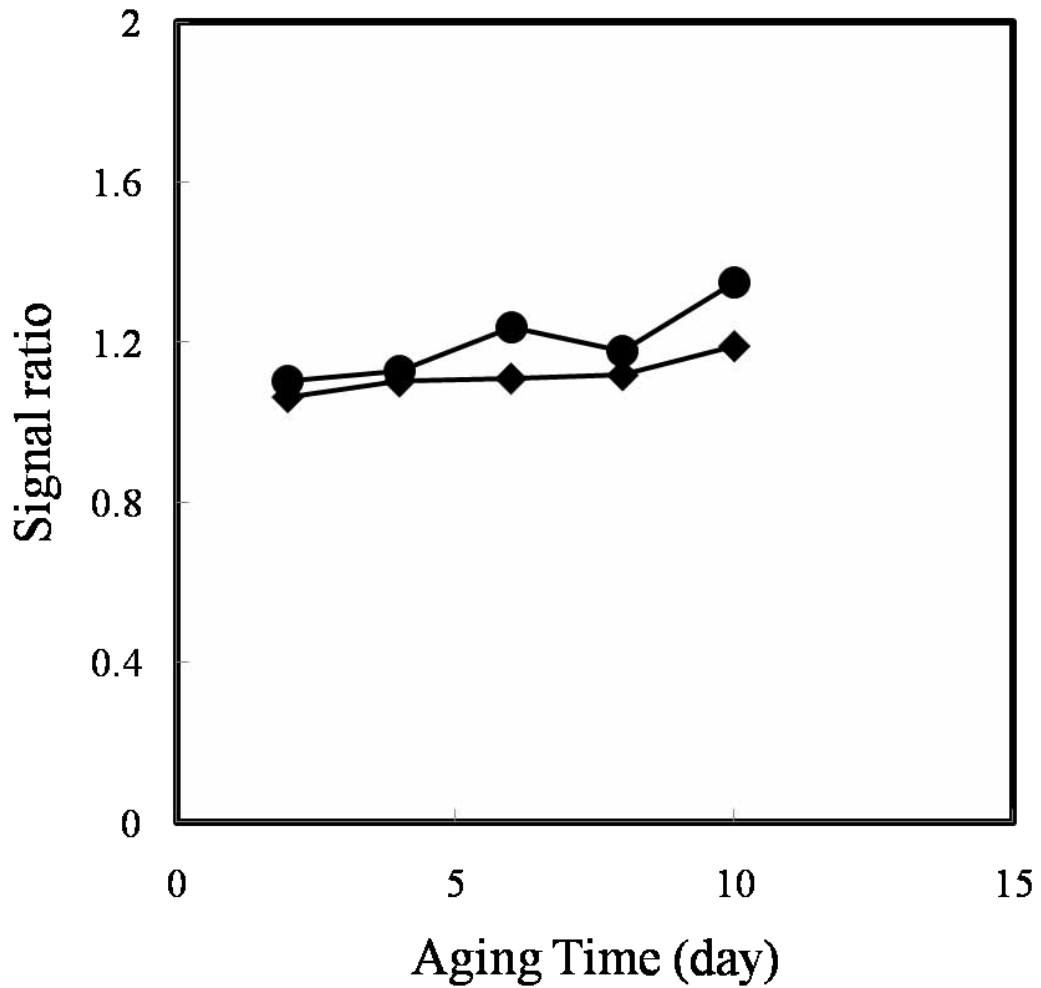




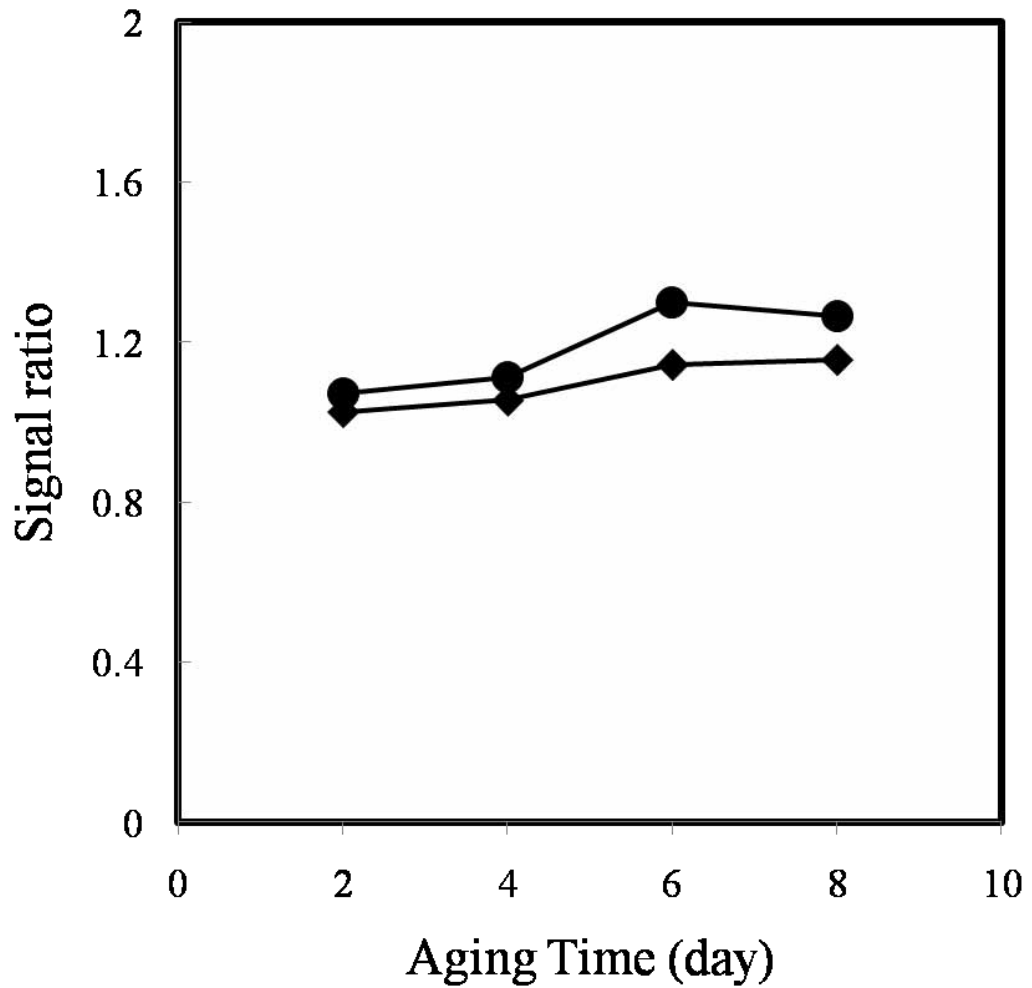
รูปที่ 4.31 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของวีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 5 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ด่าง = 4.22)



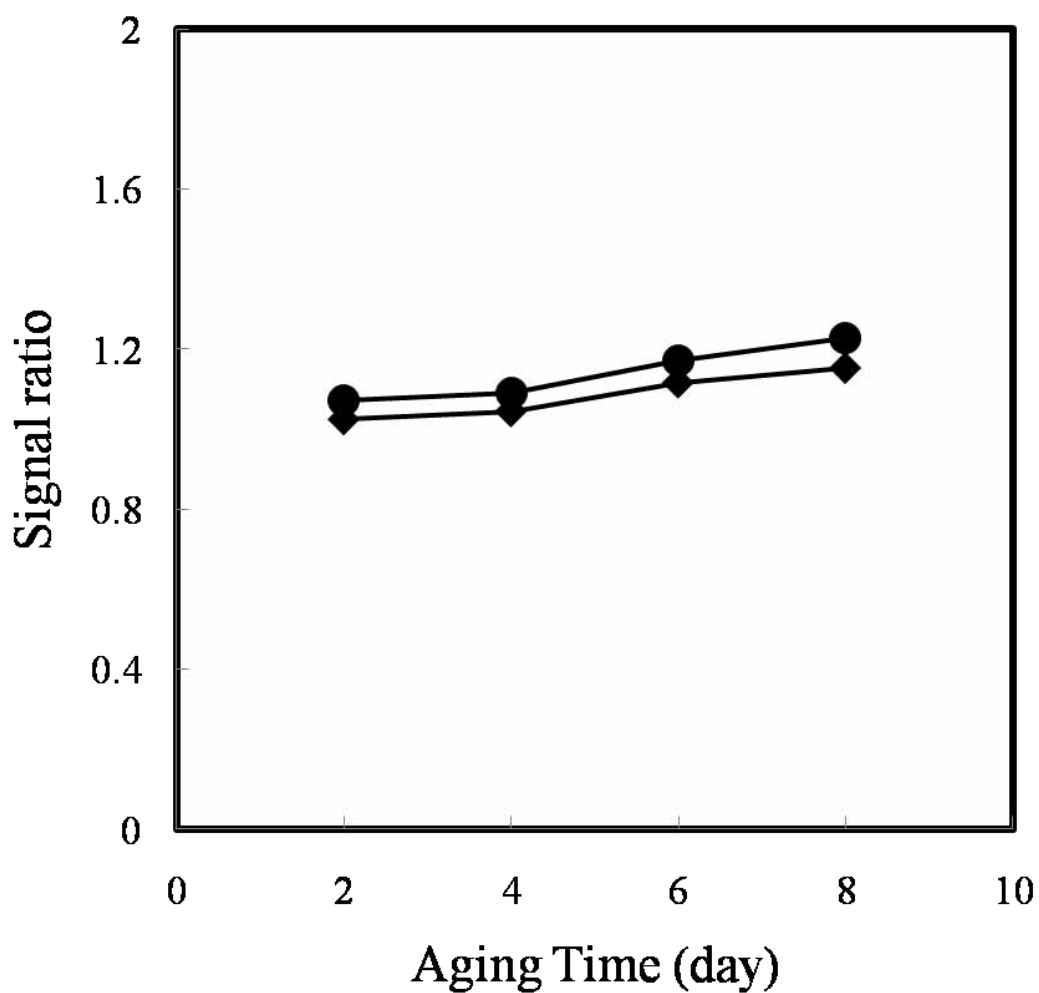
รูปที่ 4.32 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของวีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 5.5 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 6.69)



รูปที่ 4.33 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของวีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 6 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 7.06)



รูปที่ 4.34 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของวีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 7 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 7.55)



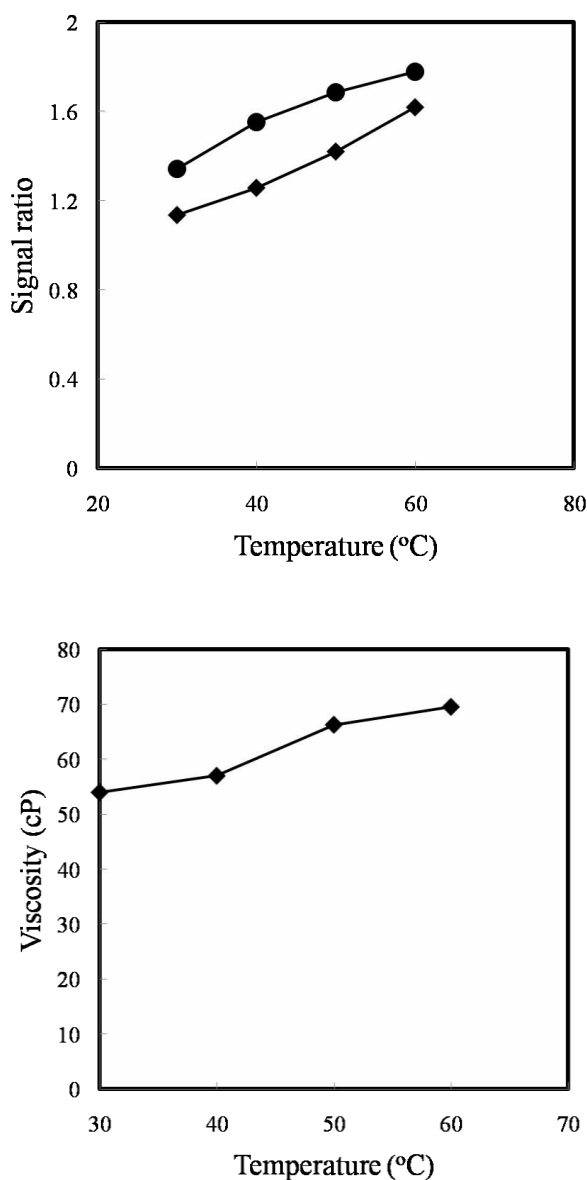
รูปที่ 4.35 แสดง FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ซึ่งสอดคล้องกับวงแหวนแอโรเมติกของวีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 8 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 8.24)

เมื่อพิจารณาปริมาณของเมทิลีนและเมทิลีนอีเทอร์พบว่าเมื่อค่าความเป็นกรด - ต่างมีค่าอยู่ในช่วง 1.59 - 2.41 ซึ่งได้แก่ ริโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 1,2,3 และ 4 มิลลิลิตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะมีปริมาณหมู่เมทิลีนและเมทิลีนอีเทอร์สูงกว่าริโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่มีค่าความเป็นกรด-ต่างมากกว่า 4.22 ขึ้นไปซึ่งได้แก่ ริโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 5,5.5,6,7 และ 8 มิลลิลิตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากไอโซเทอร์มการดูดซับ - คายซับไนโตรเจน โดยอาจอธิบายได้ว่าเมื่อค่าความเป็นกรด - ต่างมีค่าเพิ่มสูงขึ้นอาจส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นแตกต่างกัน ดังนั้นทำให้เกิดโครงสร้างของพอลิเมอร์ริโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ที่โอบล้อมพลาโมนิก F127 นั้นแตกต่างกัน จึงทำให้โครงสร้างของรูพรุนถูกทำลายหรือเปลี่ยนไปจากเดิมได้ ดังนั้นปริมาตรรูพรุนที่ได้จึงมีค่าน้อยมาก ซึ่งบ่งบอกว่าเป็นวัสดุที่ไม่มีรูพรุนนั่นเอง เมื่อพิจารณาปริมาณของเมทิลีนและเมทิลีนอีเทอร์ต่อระยะเวลาที่ทำการบ่ม (Aging) พบว่าปริมาณของเมทิลีนและเมทิลีนอีเทอร์จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาที่บ่มนานขึ้นในทุก ๆ ตัวอย่างเนื่องจากเกิดการระเหยของน้ำและตัวทำละลายมากขึ้น ส่งผลให้เจลเปลี่ยนไปมีลักษณะโครงร่างแหที่แข็งแรงมากขึ้น ซึ่งเนื่องมาจากเมทิลีนและเมทิลีนอีเทอร์สร้างพันธะต่อกันมากขึ้นนั่นเอง และเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาณของเมทิลีนและเมทิลีนอีเทอร์ระหว่าง bulk ที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียวกับ bulk ที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ผสมกันเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า bulk ที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณของเมทิลีนและเมทิลีนอีเทอร์ใกล้เคียงกันกับ bulk ที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 1,2,3 และ 4 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าจะมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อค่าความเป็นกรด - ต่างอยู่ในช่วงที่ต่ำ (ค่าความเป็นกรด - ต่างของ bulk ที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา = 1.41) ซึ่งเมื่อนำไปเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) พบว่าเป็นคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเมโซทั้งหมด

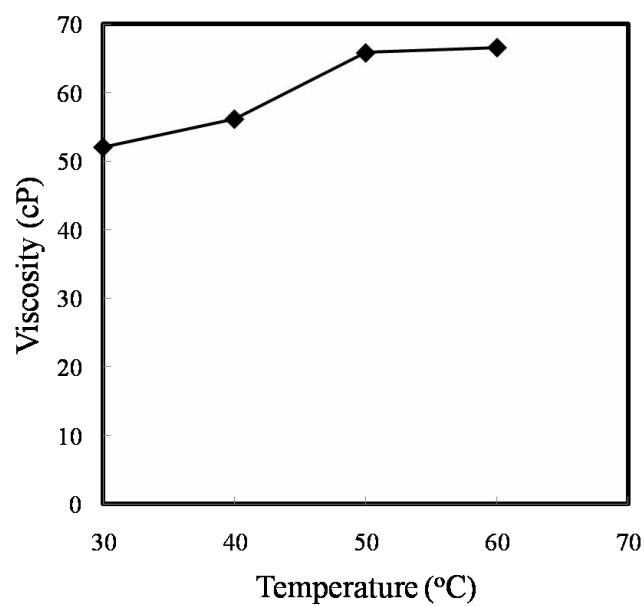
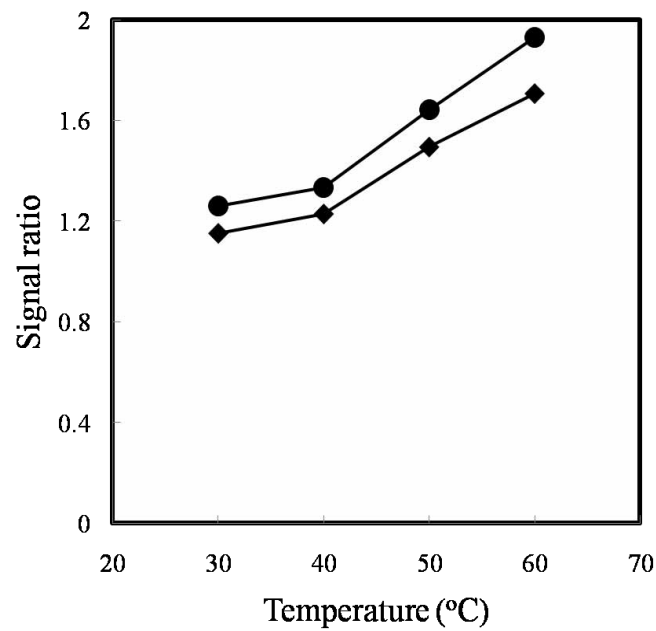
#### 4.5.3 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อหมู่ฟังก์ชันของริโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล

การทดลองในส่วนนี้จะทำการศึกษามูฟังก์ชันที่เกิดขึ้นของสารละลายริโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ทำการบ่มสาร (aging) ที่อุณหภูมิต่างกัน โดยกำหนดระยะเวลาในการบ่มสาร 1 วัน ทำการอบสารที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 60 องศาเซลเซียสตามลำดับ และทำการวัดความหนืดของริโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลควบคู่กันไปด้วย รูปที่ 4.36 - 4.43 แสดงค่าความหนืดของ

รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล และ FTIR signal ratios ของเมทิลีน และเมทิลีนอีเทอร์ของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการบ่มสารที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 60 องศาเซลเซียสตามลำดับ

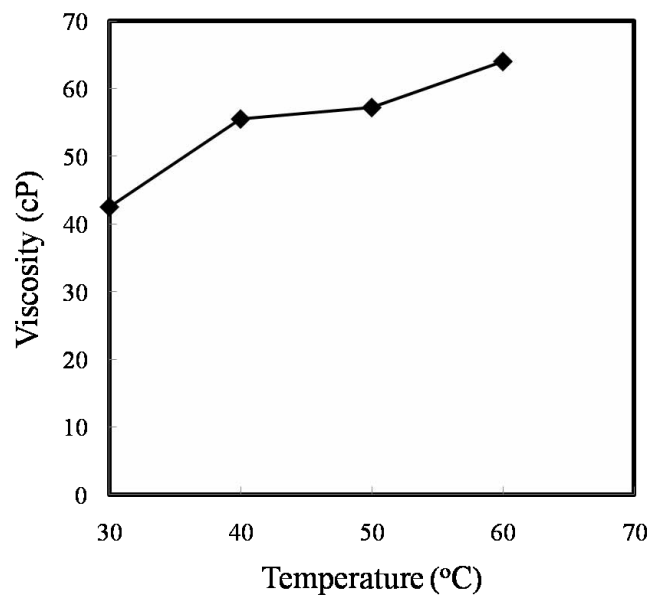
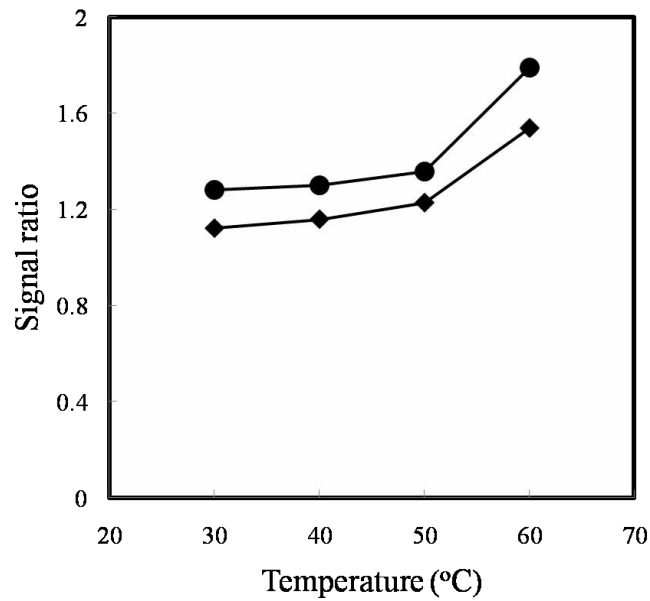


รูปที่ 4.36 แสดงค่าความหนืดของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล และ FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการบ่มสารที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 60 องศาเซลเซียสตามลำดับ (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 1.41)

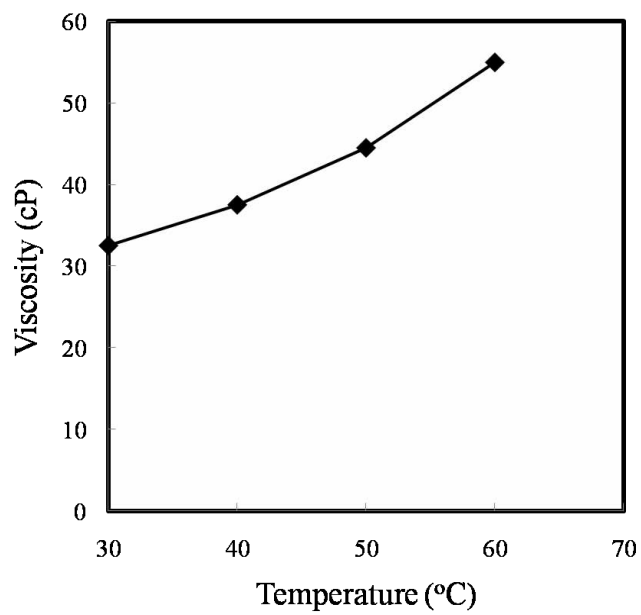
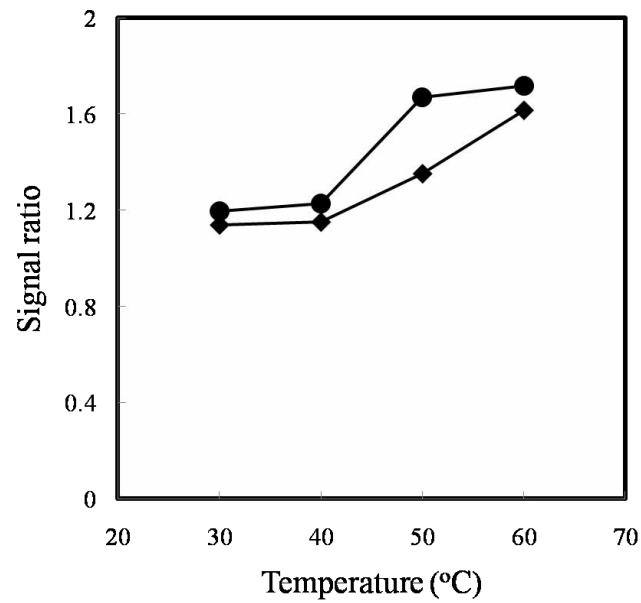


รูปที่ 4.37 แสดงค่าความหนืดของรีไซเคิล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล และ FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ของรีไซเคิล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับไซเตียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 1 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการบ่มสารที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 60 องศาเซลเซียสตามลำดับ (ค่าความเป็นกรด – ต่าง = 1.59)

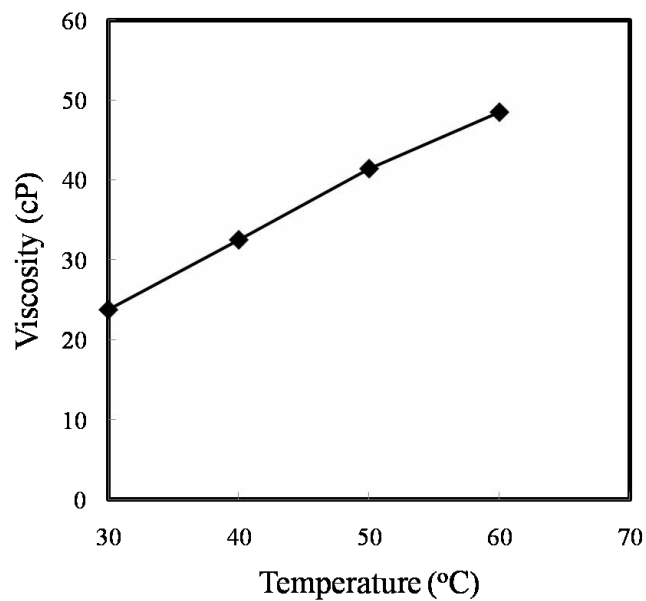
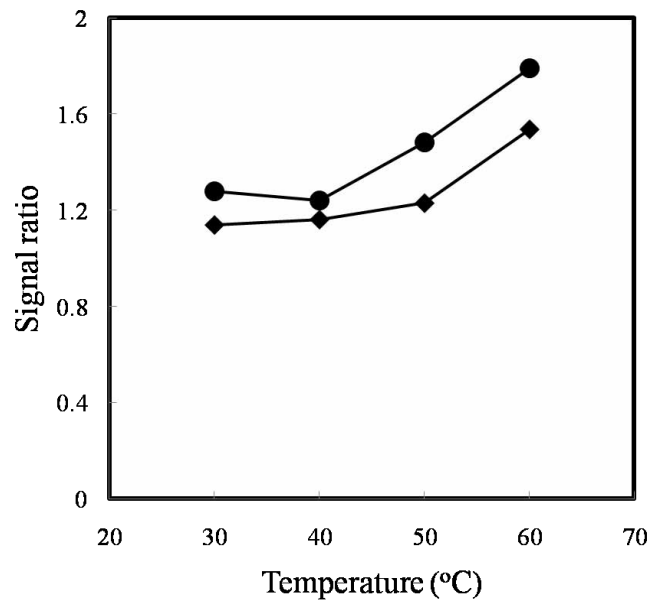




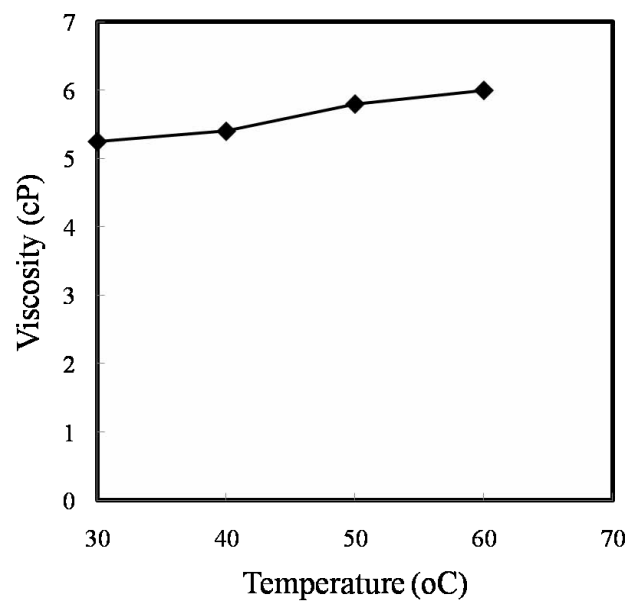
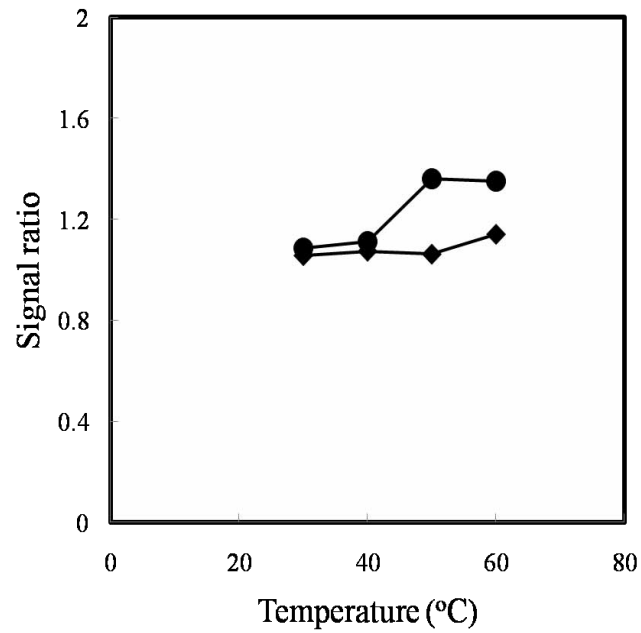
รูปที่ 4.38 แสดงค่าความหนืดของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล และ FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับไซเตียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 2 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการบ่มสารที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 60 องศาเซลเซียสตามลำดับ (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 1.61)



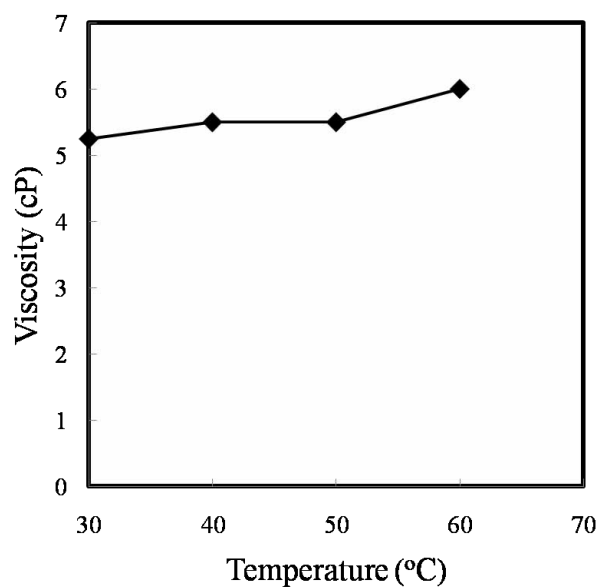
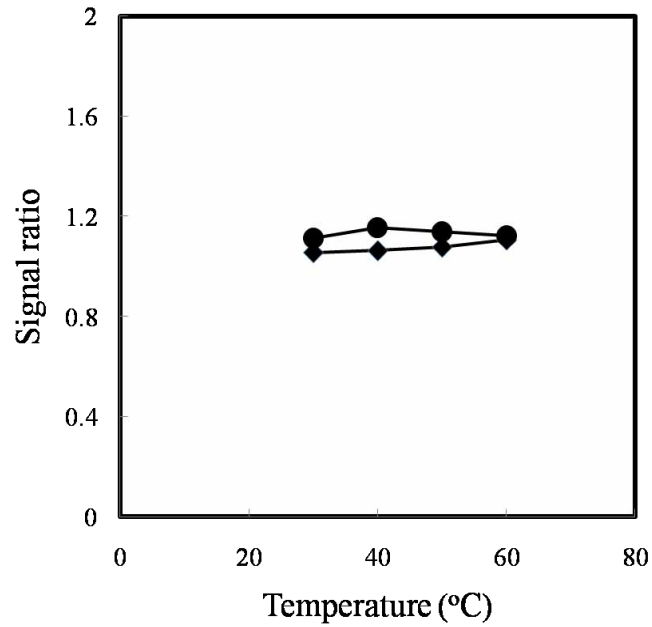
รูปที่ 4.39 แสดงค่าความหนืดของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล และ FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับไซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 3 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการบ่มสารที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 60 องศาเซลเซียสตามลำดับ (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 1.89)



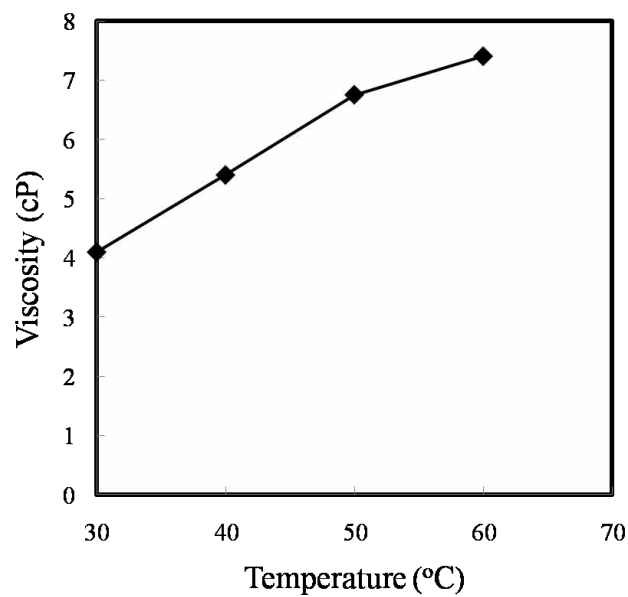
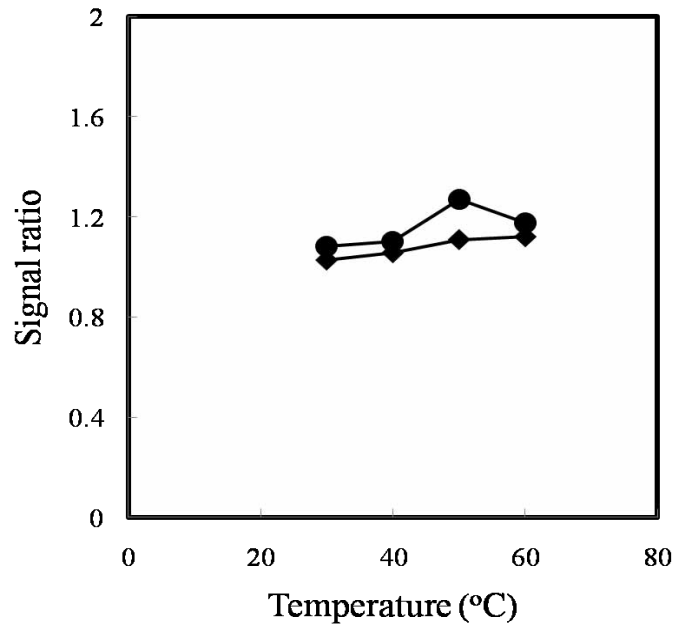
รูปที่ 4.40 แสดงค่าความหนืดของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล และ FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนไคลอโร (●) ของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับไซเตียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 4 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการบ่มสารที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 60 องศาเซลเซียสตามลำดับ (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 2.41)



รูปที่ 4.41 แสดงค่าความหนืดของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล และ FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับไซเตียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 5 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการบ่มสารที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 60 องศาเซลเซียสตามลำดับ (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 4.22)

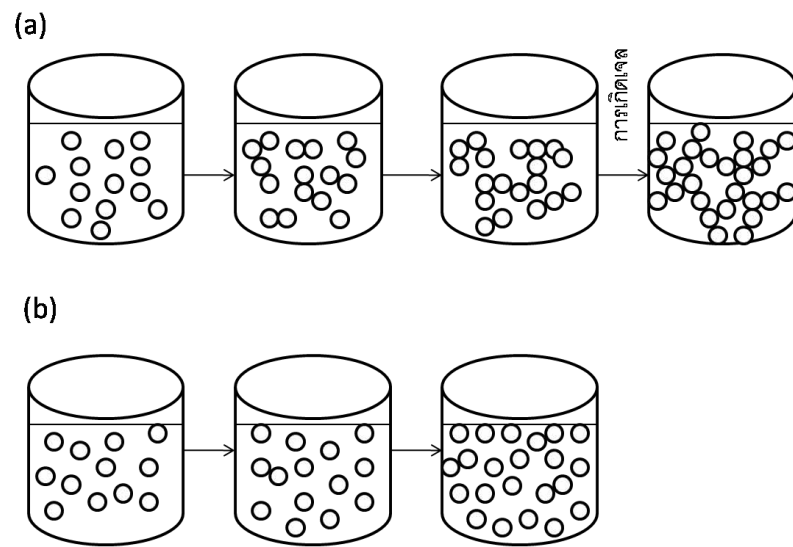


รูปที่ 4.42 แสดงค่าความหนืดของโพลิไชนอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล และ FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ของโพลิไชนอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 5.5 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการบ่มสารที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 60 องศาเซลเซียสตามลำดับ (ค่าความเป็นกรด - ต่าง = 6.69)



รูปที่ 4.43 แสดงค่าความหนืดของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล และ FTIR signal ratios ของเมทิลีน (◆) และเมทิลีนอีเทอร์ (●) ของรีไซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับไซเตียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 6 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการบ่มสารที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 60 องศาเซลเซียสตามลำดับ (ค่าความเป็นกรด – ต่าง = 7.06)

เมื่อพิจารณาแล้วพบว่าความหนืดของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มมีค่าสูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของอนุพันธ์เมทิลีน และเมทิลีนอีเทอร์ เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นน้ำและตัวทำละลายถูกระเหยออกไป ทำให้เจลที่ได้มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น คือเกิดการสร้างพันธะร่วมกัน (cross-linking) เพื่อที่จะฟอร์มเจลมากขึ้นนั่นเอง โดยรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 5, 5.5 และ 6 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความหนืดน้อยกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 1, 2, 3 และ 4 มิลลิลิตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากในขั้นตอนการกลายเป็นเจนนั่น รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 5, 5.5 และ 6 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการแยกเฟส (Phase) ทำให้ยังคงมีน้ำและตัวทำละลายหลงเหลืออยู่ในเจลเป็นจำนวนมาก ส่งผลให้เจลที่ได้มีความหนืดน้อย หรืออาจกล่าวได้ว่าโมเลกุลของพอลิเมอร์ไม่มีเวลาเพียงพอที่จะเกิดการสร้างโครงสร้างร่างแหมากนัก จึงเกิดแต่โมเลกุลเล็ก ๆ ดังนั้นความหนืดจึงมีค่าต่ำ แสดงการเปลี่ยนแปลงรูปร่างอนุภาคในสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลกรณีความหนืดมีค่าสูงและความหนืดมีค่าต่ำดังในรูปที่ 4.44 แตกต่างจากรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 1, 2, 3 และ 4 มิลลิลิตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ในขั้นตอนการกลายเป็นเจล สารละลายจะเกิดการแยกเป็น 2 เฟส (Phase) อย่างชัดเจนโดยเฟสบนมีลักษณะเป็นของเหลวใสสีเหลืองซึ่งได้แก่เอทานอล-น้ำ เฟสล่างมีลักษณะเป็นเจลสีเหลืองซึ่งได้แก่พอลิเมอร์ โดยการแยกเฟสของเจนนั่นเกิดจากการยุบตัวของชั้นร่างแหสองชั้นที่ผลึกกันอยู่เพื่อทำให้โซลเสถียร ซึ่งในการวัดความหนืดจะกำจัดเฟสบนทิ้ง แล้วนำเฟสล่างไปทำการวัดความหนืด ซึ่งน้ำและเอทานอลได้ถูกกำจัดออกไปบางส่วนแล้ว จากปฏิกิริยาการกลายเป็นเจลของสารละลายเอง ดังนั้นเจลที่ได้จึงมีความหนืดที่มากกว่า เนื่องจากพอลิเมอร์เฟสล่างนั้นเกิดการสร้างโครงสร้างร่างแหในปริมาณมาก



รูปที่ 4.44 แสดงการเปลี่ยนแปลงรูปร่างอนุภาคในสารละลายวีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลกรณี

(a) ความหนืดมีค่าสูง และ (b) ความหนืดมีค่าต่ำ



## บทที่ 5

### สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการเป็นการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเมโซ โดยอาศัยเทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอยช่วยในการเปลี่ยนสารละลายที่ประกอบด้วยรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ และสารลดแรงตึงผิวไตรบิล็อกโคพอลิเมอร์ (พลูโรนิค F127) ให้กลายเป็นผงแห้ง จากการทดลองสรุปได้ว่าชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิเข้าของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยมีอิทธิพลต่อลักษณะสมบัติรูพรุนของสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล และอนุภาคคาร์บอน เมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิเข้าของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย 180 องศาเซลเซียส อนุภาคคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเมโซจะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าเมื่อใช้อุณหภูมิเข้าของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย 160 องศาเซลเซียส แต่อนุภาคที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะรวมเข้ากันเป็นก้อน เมื่อใช้โซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนน้อยมาก และอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถปรับเปลี่ยนลักษณะสมบัติรูพรุนได้โดยการปรับค่าความเป็นกรด - ด่างของสารละลายในสภาวะเริ่มต้น จากผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยที่ค่าความเป็นกรด-ด่างมีค่าต่ำกว่า 2.41 คาร์บอนที่ได้จะมีพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนสูงกว่าที่ช่วงค่าความเป็นกรด - ด่างมีค่าสูง ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์หุ้ฟุ้งกั้นโดยใช้เทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรดแล้วนำไปคำนวณหาปริมาณเมทิลีน และเมทิลีนอีเทอร์ โดยพบว่าเมื่อค่าความเป็นกรด - ด่างมีค่าต่ำกว่า 2.41 จะมีปริมาณหุ้ฟุ้งเมทิลีน และเมทิลีนอีเทอร์ที่มาก ซึ่งบ่งบอกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลเกิดการสร้างโครงร่างแหที่มากนั่นเอง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

เพื่อศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนโดยการอบแห้งแบบพ่นฝอยให้มากขึ้น ควรมีการศึกษาและพัฒนากระบวนการสังเคราะห์ ดังต่อไปนี้

- ปรับเปลี่ยนสัดส่วนโดยโมลของรีโซซินอล/ตัวเร่งปฏิกิริยา
- ปรับเปลี่ยนสัดส่วนโดยโมลของรีโซซินอล/ฟอร์มอลดีไฮด์
- ปรับเปลี่ยนอุณหภูมิเข้าของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย
- ทำการอบแห้งแบบพ่นฝอยรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเลือกช่วงที่ค่าความเป็นกรด-ด่างมีค่าต่ำกว่า 2.41 ซึ่งเป็นช่วงที่แสดงคุณสมบัติรูพรุนที่ดี เพื่อเป็นการปรับปรุงคุณสมบัติรูพรุน นอกจากนี้ยังพบว่าในช่วงค่าความเป็นกรด-ด่างมีค่าต่ำกว่า 2.41 มีการสร้างพันธะโครงร่างแหที่แข็งแรง ซึ่งทำให้เมื่อนำไปทำการอบแห้งแบบพ่นฝอย อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีโอกาสที่จะเป็นทรงกลม

## รายการอ้างอิง

- Aegerter, M. A., Jafelicci, M. Jr., Souza, D. F., and Zanotto, E. D. Sol-Gel Science and Technology: Proceedings of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels. World Scientific: Singapore, (1989) 63-156.
- Al-Muhtaseb, S., and Ritter, J. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. Advanced Materials 15, 2 (2003):101-114.
- Alonso, B. and others. Morphological and textural control of spray-dried mesoporous silica-based spheres. Journal of Materials Chemistry 14 (2004): 2006-2016.
- Andersson, N., Alberius, P.C.A., Pedersen, J.S., and Bergstrom, L. Structural features and adsorption behaviour of mesoporous silica particles formed from droplets generated in a spraying chamber. Microporous and Mesoporous Materials. 72 (2004): 175-183.
- Babic, B., Kaluderovic, B., Vracar, Lj. and Krstajic, N. Characterization of carbon cryogel synthesized by sol-gel polycondensation and freeze-drying. Carbon. 42, 12 (2004): 2617-2624.
- Baccile, N., Grosso, D., and Sanchez, C. Aerosol generated mesoporous silica particles. Journal of Materials Chemistry. 13 (2003): 3011-3016.
- Barbosa-C´anovas, G.V. Food powder-Physical properties, Processing and Functionality. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2005.
- Bloor, J.R., Morrisson, J.C., and Rhodes, C.T. Effect of pH on the Micellar Properties of a Nonionic Surfactant. Journal of Pharmaceutical Sciences. 59 (1970): 387-391.
- Brinker, C.J. Evaporation-induced self-assembly: Functional nanostructures made easy. Mrs Bulletin. 29, 9 (1999): 631-640.
- BÜCHI Labortechnik AG. Training Papers Spray Drying. (1997-2002).
- Caballero, F.P., and Koel, M. Preparation of nanostructured carbon materials. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences 57 (2008): 48-53.

- Elsayed, M.A., and Heslop, M.J. Preparation and structure characterization of carbons prepared from resorcinol-formaldehyde resin by CO<sub>2</sub> activation. Adsorption 13 (2007): 299-306.
- Jin, J. and others. Pore structure and pore size controls of ordered mesoporous carbons prepared from resorcinol/formaldehyde/triblock polymers. Microporous and Mesoporous Materials. 118, 1-3 (2009): 218-223.
- Job, N. and others. Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by solubilization of metal salts in resorcinol-formaldehyde aqueous solution. Carbon. 42, 15 (2004): 3217-3227.
- Masters, Keith. Spray drying handbook. New York: Longman Scientific & Technical, 1991.
- Moreno-Castilla, C., and Maldonado-Hodar, F.J. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. Carbon. 43, 3 (2005): 455-465.
- Letchford, K., and Burt, H. A Review of the Formation and Classification of Amphiphilic Block Copolymer Nanoparticulate Structures: Micelles, Nanospheres, Nanocapsules and Polymersomes. Eur. J. Pharm. Biopharm. 65 (2007): 259-269.
- Li, W.C., and Guo, S.C. Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol-formaldehyde. Carbon, 39 (2001): 1989-1994.
- Nakashima, K., and Bahadur, P. Aggregation of Water-Soluble Block Copolymers in Aqueous Solutions: Recent Trends. Adv. Colloid Interface Sci. 123-126 (2006): 75-96.
- Pekala, R.W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. Materials Science 24 (1989): 3221-3227.
- Rahaman, M. N., Ceramic Processing and Sintering. 2<sup>nd</sup> edition. New York: Marcel Dekker, Inc.

- Ritter, J.R.,and Al-Muhtaseb, S.A. Preparation and Properties of Resorcinal-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. Adv.Matter 15 (2003): 101-114.
- Sing, K.S.W.,and Gregg, S.J. Adsorption Surface Area and Porosity. 2<sup>nd</sup> edition. Newyork: Academic Press, 1982.
- Soler-Illia, G. J. d. A. A.,and Sanchez, C. Interactions between Poly(ethylene oxide)-Based Surfactants and Transition Metal Alkoxides: their Role in the Templated Construction of Mesostructured Hybrid Organic–Inorganic Composites. New J. Chem. 24 (2000): 493-499.
- Tamon, H.,and Ishisak, H. SAXS Study on Gelation Process in Preparation of Resorcinal-Formaldehyde Aerogel. J. of Coll. and Interface Sci 206 (1998): 577-582.
- Werawatganone, P. Chemical Reactions in Micellar Solutions. Thai J Health Res 19(2) (2005): 165-184.
- Yamamoto, T., Yoshida, T., Suzuki, T., Mukai, S.R.,and Tamon, S. Dynamic and Static Light Scattering on the Sol-gel Transition of Resorcinol-Formaldehyde Aqueous Solution.J. of Colloids Interface Sci 245 (2002): 391-396.

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว ศศิดารา ปริญญาธารมาศ เกิดเมื่อวันที่ 29 ตุลาคม พ.ศ. 2528 เข้าศึกษา  
ระดับชั้นมัธยมศึกษาที่โรงเรียนสงวนหญิง สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขา  
วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ในปีการศึกษา 2550 และเข้า  
ศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมมหาบัณฑิตที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2551