

การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกาตัดแปรด้วยเอมีน



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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 University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2559
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF AMINE MODIFIED NATURAL RUBBER/MESOPOROUS SILICA
NANOCOMPOSITES

Mr. Satit Yousatit



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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2016

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มี โซพอร์สซิลิกาตัดแปรด้วยเอมีน
โดย	นายสาธิต อยู่สกลิตย์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

.....กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(อาจารย์ ดร. ศักดินันท์ นันต์ตั้ง)

สาริต อยู่สถิตย์ : การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกา
ดัดแปรด้วยเอมีน (PREPARATION OF AMINE MODIFIED NATURAL
RUBBER/MESOPOROUS SILICA NANOCOMPOSITES) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก:
รศ. ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย, 102 หน้า.

ในงานวิจัยนี้มีโซพอร์ซิลิกา (HMS-NH₂) และคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกา (NR/HMS-NH₂) ที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนถูกสังเคราะห์ผ่านวิธีการควบแน่นร่วมด้วยวิธีโซล-เจลในภาวะที่เป็นกลางโดยใช้ เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) เป็นสารตั้งต้นซิลิกา เตตระไฮโดรฟิวแรน (THF) เป็นตัวทำละลายอินทรีย์เพื่อควบคุมอันตรกิริยาและปฏิกิริยาโซล-เจลของสารตั้งต้นซิลิกาและอะมิโนไซเลน โดเดซิลเอมีน (DDA) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง และใช้ 3-อะมิโนโพรพิลเมทอกซีไซเลน (APS) 3-(2-อะมิโนเอทิลอะมิโน)โพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (AEA) และ 3-[2-(2-อะมิโนเอทิลอะมิโน)เอทิลอะมิโน]โพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (AEEA) เป็นอะมิโนไซเลน ทำการศึกษาอุณหภูมิในการบ่ม เวลาในการบ่ม ชนิดของอะมิโนไซเลน และอัตราส่วนโดยโมลของอะมิโนไซเลน โดยใช้เทคนิควิเคราะห์ต่างๆ จากการทดลองพบว่า วัสดุมีโซพอร์ซิลิกาและคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนที่เตรียมได้นั้นมีอัตราส่วนของ APS สูงสุดถึงร้อยละ 15 หรือสามารถดัดแปรด้วย AEEA โดยยังมีโครงสร้างเป็นมีโซพอร์แบบเฮกซะโกนัล วัสดุ HMS-NH₂ ที่เตรียมได้มีปริมาณหมู่เอมีนในโครงสร้างในช่วง 0.72-2.16 มิลลิโมล กรัม⁻¹ มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (272-627 ตารางเมตร กรัม⁻¹) และปริมาตรรูพรุนที่สูง (0.48-1.92 ตารางเมตร กรัม⁻¹) นอกจากนี้วัสดุ NR/HMS-NH₂ ที่เตรียมได้มีปริมาณหมู่เอมีนในโครงสร้างในช่วง 0.43-1.84 มิลลิโมล กรัม⁻¹ มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (115-492 ตารางเมตร กรัม⁻¹) และปริมาตรรูพรุนที่สูง (0.14-1.34 ตารางเมตร กรัม⁻¹) และยังสามารถให้พื้นผิวของวัสดุมีสภาพชอบน้ำลดลงซึ่งสามารถยืนยันได้โดยใช้เทคนิคการวัดมุมสัมผัส

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2559

5772178023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: MESOPOROUS SILICA, HEXAGONAL, AMINE, HMS, COMPOSITE MATERIALS

SATIT YOUSATIT: PREPARATION OF AMINE MODIFIED NATURAL RUBBER/MESOPOROUS SILICA NANOCOMPOSITES. ADVISOR: ASSOC. PROF. DR. CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, 102 pp.

In the present work, a series of ordered amine-functionalized mesoporous silicas (HMS-NH₂) and natural rubber/mesoporous silica composites (NR/HMS-NH₂) were synthesized via direct co-condensation and sol-gel method under neutral conditions using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a silica precursor, and tetrahydrofuran was used as organic solvent to control interaction and sol-gel reaction of silica source and aminosilanes. Dodecylamine (DDA) was used as a structure-directing agent in the presence of 3-aminopropyltrimethoxysilane (APS), [amino-ethylamino] propyltrimethoxysilane or [(2-aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilane (AEEA) as amino group precursors. Effects of aging temperature, aging time, type and concentration of the added aminosilanes on the physicochemical properties of the resulting materials were investigated by using various characterization techniques. The results confirmed the synthesis of successful amine-functionalized mesoporous silicas and natural rubber/mesoporous silica composites with different amine groups. Their mesostructured framework was retained even after the functionalization at a high APS loading level (15 mol%) or using AEEA as the aminosilane precursor. The HMS-NH₂ materials has an amine concentration of 0.72–2.16 mmol g⁻¹, a high surface area (272-627 m² g⁻¹) and a large total pore volume (0.48-1.92 cm³ g⁻¹). Besides, the NR/HMS-NH₂ obtained an amine concentration of 0.43–1.84 mmol g⁻¹, high surface area (115-492 m² g⁻¹) and a large total pore (0.14-1.34 cm³ g⁻¹). In addition, their hydrophobicity was confirmed by contact angle measurement.

Department: Chemical Technology Student's Signature

Field of Study: Chemical Technology Advisor's Signature

Academic Year: 2016

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาอย่างสูงจาก

รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณา
สละเวลาให้คำปรึกษา คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่างๆที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย รวมทั้งมอบความรู้
ความเข้าใจด้านวิชาการอย่างดียิ่งตลอดระยะเวลาการศึกษาจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จ
ลุล่วงไปได้ด้วยดีและขอขอบพระคุณคณาจารย์ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ได้อบรมสั่งสอน
ด้านวิชาการมาตลอด

งานวิจัยฉบับนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(สกว.) ผ่านโครงการเมโซพอร์สคอมโพสิตของยางธรรมชาติ (RSA5880017) และเงินทุน
อุดหนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อเฉลิมฉลองในวโรกาสที่
พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวทรงเจริญพระชนมายุครบ 72 พรรษา

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการ
สอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ และ อาจารย์ ดร.ศักดินันท์ นัน
ตั้ง กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ
ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณบุคลากรภายในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกใน
การใช้ห้องปฏิบัติการและในความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ และขอขอบคุณ
สมาชิกทุกคนของห้องปฏิบัติการ Extraction ที่ให้การสนับสนุน และเป็นกำลังใจให้แก่ผู้วิจัย
ด้วยดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่สั่งสอน ให้
คำแนะนำ และให้การสนับสนุนด้านต่างๆจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์	4
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัยนี้	4
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
2.1 แนวเหตุผลและทฤษฎีที่สำคัญ	7
2.2 วัสดุที่มีรูพรุน (Porous materials).....	8
2.3 วัสดุชนิดมีโซพอร์ซิลิกา (Mesoporous materials).....	12
2.3.1 ส่วนประกอบในการเตรียมวัสดุชนิดมีโซพอร์ซิลิกา	14
2.3.2 การเตรียมวัสดุมีโซพอร์ซิลิกา	16
2.4 เฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกา (hexagonal mesoporous silica, HMS).....	18
2.5 สารกำหนดโครงสร้างชนิดเอมีนปฐุมภูมิ.....	19
2.6 การสังเคราะห์ HMS	20
2.7 การดัดแปรพื้นผิวของเมโซพอร์ซิลิกา.....	21
2.8 การดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาด้วยหมู่เอมีน.....	22
2.9 ยางธรรมชาติ (natural rubber)	23

2.9.1 ความหมายของน้ำยาง	23
2.9.2 ส่วนประกอบของน้ำยางสด	24
2.9.3 ยางแปรรูปขั้นต้น.....	25
2.10 คอมพอลสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกา.....	28
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	29
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	32
3.1 สารเคมีที่ใช้.....	32
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้	32
3.3 การเตรียมวัสดุ HMS และ NR/HMS ที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีน	33
3.3.1 การเตรียม HMS.....	35
3.3.2 การเตรียม HMS-NH ₂	36
3.3.5 การเตรียม NR/HMS	38
3.3.6 การเตรียม NR/HMS-NH ₂	40
3.3.7 การสกัดสารกำหนดโครงสร้างออกจาก HMS-NH ₂ และ NR/HMS-NH ₂	42
3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของ HMS-NH ₂ และ NR/HMS-NH ₂	43
3.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffraction (XRD).....	43
3.4.2 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดฟิลด์อิมิชชัน: Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)	45
3.4.3 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน: Transmission electron microscopy (TEM)	46
3.4.4 เทคนิควิเคราะห์สมบัติการสลายตัวทางความร้อน: Thermogravimetric/ differential thermal analysis (TG/DTA)	47
3.4.5 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	48

3.4.6	เทคนิคการวัดการดูดซับเชิงกายภาพของแก๊สไนโตรเจน: N ₂ physisorption measurement.....	49
3.4.7	เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ และออกซิเจน: CHNS/O elemental analysis.....	51
3.4.8	เทคนิคโซลิด-สเตทซิลิกอน-29 เมจิกแองเกิลสปินนิ่งนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี: Solid-state ²⁹ Si MAS nuclear magnetic resonance spectroscopy (Solid-state ²⁹ Si MAS NMR).....	52
3.4.9	เทคนิคการวัดมุมสัมผัส: Contact angle measurement.....	53
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	54
4.1	การสังเคราะห์วัสดุ HMS และ HMS-NH ₂	54
4.1.1	สมบัติเชิงโครงสร้างของ HMS และ HMS-NH ₂	54
4.1.1.1	ผลของอุณหภูมิและระยะเวลาในการบ่ม	54
4.1.1.2	ผลของชนิดอะมิโนไซเลนและอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS).....	55
4.1.2	องค์ประกอบธาตุของ HMS และ HMS-NH ₂	57
4.1.2.1	ผลของอุณหภูมิและระยะเวลาในการบ่ม	57
4.1.2.2	ผลของชนิดอะมิโนไซเลนและอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS).....	58
4.1.3	การสลายตัวทางความร้อนของ HMS และ HMS-NH ₂	60
4.1.4	โครงสร้างหมู่ฟังก์ชันของ HMS และ HMS-NH ₂ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR FT-IR..	63
4.1.5	องค์ประกอบทางเคมีของซิลิกาใน HMS และ HMS-NH ₂	64
4.1.6	สมบัติความพรุนของ HMS และ HMS-NH ₂	66
4.1.7	สัญญาณวิทยาของ HMS และ HMS-NH ₂	68
4.2	การสังเคราะห์ NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂	72
4.2.1	สมบัติเชิงโครงสร้างของ NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂	72
4.2.2	องค์ประกอบธาตุของ NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂	74

4.2.3 การสลายตัวทางความร้อนของ NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂	75
4.2.4 โครงสร้างหมู่ฟังก์ชันของ NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR FT-IR	77
4.2.5 องค์ประกอบทางเคมีของซิลิกาใน HMS HMS-NH ₂ NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂ ..	78
4.2.6 สมบัติความพรุนของ NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂	80
4.2.7 สัณฐานวิทยาของ NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂	82
4.2.8 สมบัติความไม่ชอบน้ำของวัสดุที่สังเคราะห์ได้	85
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	87
5.1 สรุปผลการวิจัย	87
5.2 ข้อเสนอแนะ	88
รายการอ้างอิง	89
ภาคผนวก.....	95
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารเคมีสำหรับเตรียมมีโซพอร์ซิลิกาตัดแปรด้วยเอมีน	96
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณหมู่เอมีนของมีโซพอร์ซิลิกาตัดแปรด้วยเอมีน	98
ภาคผนวก ค สเปกตรัม FTIR	101
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	102

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 สมบัติความพรุนและโครงสร้างของมีโซพอร์ซิลิกาชนิดต่างๆ.....	13
ตารางที่ 2.2. สมบัติความพรุนและโครงสร้างของ HMS ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิดต่างๆ.....	23
ตารางที่ 2.3 สัดส่วนของส่วนประกอบของน้ำยาสด.....	25
ตารางที่ 3.1 สรุปลักษณะขององค์ประกอบที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ HMS NR/HMS HMS-NH ₂ และ NR/HMS-NH ₂	34
ตารางที่ 3.2 ภาวะในการบ่มสำหรับการเตรียม HMS-1N-0.05.....	37
ตารางที่ 4.1 สมบัติเชิงโครงสร้างของ HMS และ HMS-NH ₂ เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	57
ตารางที่ 4.2 ปริมาณของหมู่เอมีนและร้อยละการเปลี่ยน APS ของ HMS และ HMS-NH ₂ เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่แตกต่างกัน.....	58
ตารางที่ 4.3 ปริมาณของหมู่เอมีนและร้อยละการเปลี่ยนอะมิโนไฮเลนของ HMS และ HMS-NH ₂ เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	59
ตารางที่ 4.4 การสูญเสียน้ำหนักของ HMS และ HMS-NH ₂ ที่เตรียมโดยภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	62
ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบทางเคมีของซิลิกาซิลิกาชนิด T ^m และ Q ⁿ ใน HMS และ HMS-NH ₂ ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	65
ตารางที่ 4.6 สมบัติความพรุนของ HMS และ HMS-NH ₂ ที่ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	68
ตารางที่ 4.7 สมบัติเชิงโครงสร้างของ HMS NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂ เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง.....	73
ตารางที่ 4.8 ปริมาณของหมู่เอมีนและร้อยละการเปลี่ยนอะมิโนไฮเลนของ NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂ เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง.....	74
ตารางที่ 4.9 การสูญเสียน้ำหนักของ HMS NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂ ที่เตรียมโดยภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง.....	76

ตารางที่ 4.10 ความเข้มสัมพัทธ์ของสปีชีส์โครม่ายซิลิกาชนิด T^m และ Q^n ของ HMS HMS-NH ₂ NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂	80
ตารางที่ 4.11 สมบัติความพรุนของ NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂ เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง.....	82
ตารางที่ 4.12 ค่ามุมสัมผัสของ HMS HMS-NH ₂ NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂	86
ตารางที่ ก.1 มวลโมเลกุลของสารตั้งต้นซิลิกา และอะมิโนไซเลนสำหรับการเตรียม HMS-NH ₂	96
ตารางที่ ข.1 สูตรโมเลกุลและมวลโมเลกุลของสารตั้งต้นซิลิกา อะมิโนไซเลนและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น.....	98
ตารางที่ ข 2 ร้อยละขององค์ประกอบธาตุคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) และไนโตรเจน (N) ของ HMS-1N-0.05	99



สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 1.1 กลไกการเกิดมีโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 : เส้นทาง ① เริ่มต้นด้วยการเกิดผลึกเหลว (liquid crystal) และเส้นทาง ② ผ่านกลไก cooperative templating mechanism.....	2
รูปที่ 1.2 ลักษณะพื้นผิวของวัสดุมีโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการตัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีน	3
รูปที่ 2.1 การจำแนกประเภทของวัสดุที่มีรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC	8
รูปที่ 2.2 ไอโซเทิร์มแสดงการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของ MCM-41 และ MCM-48	9
รูปที่ 2.3 การจำแนกประเภทของไอโซเทิร์มตามมาตรฐาน IUPAC	10
รูปที่ 2.4 การจำแนกลักษณะของวงฮีสเทอรีซิสตามมาตรฐาน IUPAC	11
รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดมีโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41.....	13
รูปที่ 2.6 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรูปร่างของไมเซลล์กับความเข้มข้นของ CTAB และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์	17
รูปที่ 2.7 รูปแบบอันตรกิริยาระหว่างซิลิกา (S) กับสารกำหนดโครงสร้าง (S, N) ชนิดต่างๆ โดยเกิดผ่าน (a-d) อันตรกิริยาระหว่างประจุ (electrostatic interactions) (e, f) พันธะไฮโดรเจน และ (f) พันธะโคเวเลนต์.....	18
รูปที่ 2.8 รูปร่างรูพรุนคล้ายรูหนอนของ HMS.....	19
รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงการประกอบตัวเองของโตะซิลเอมีนในตัวทำละลายที่มีขั้ว.....	20
รูปที่ 2.10 แผนภาพกลไกการเกิด.....	20
รูปที่ 2.11 การตัดแปรพื้นผิวของเมโซพอร์สซิลิกาด้วยการต่อติดเชิงเคมี.....	21
รูปที่ 2.12 การตัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิกาด้วยการควบแน่นร่วม.....	21
รูปที่ 2.13 ลักษณะพื้นผิวของวัสดุมีโซพอร์สซิลิกาที่ตัดแปรด้วยหมู่เอมีน	22
รูปที่ 2.14 สูตรโครงสร้างของไอโซพรีนและพอลิไอโซพรีน	24
รูปที่ 2.15 กระบวนการผลิตยางแผ่นรมควัน	26
รูปที่ 2.16 กระบวนการผลิตยางแท่ง (ก) จากน้ำยางและ (ข) จากยางแห้ง.....	27
รูปที่ 2.17 กระบวนการผลิตน้ำยางข้น.....	28

รูปที่ 2.18	วัสดุคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกา.....	29
รูปที่ 2.19	โครงสร้างของอะมิโนไซเลนชนิดต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัยของ Delaney และคณะ	30
รูปที่ 3.1	โครงสร้างของอะมิโนไซเลนชนิดต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้	34
รูปที่ 3.2	แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียม HMS.....	35
รูปที่ 3.3	แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียม HMS-NH ₂	36
รูปที่ 3.4	แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียม NR/HMS	38
รูปที่ 3.5	แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียม NR/HMS-NH ₂	40
รูปที่ 3.6	เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover.....	43
รูปที่ 3.7	กล้อง Field emission scanning electron microscope ยี่ห้อ HITACHI รุ่น SU5000	45
รูปที่ 3.8	กล้อง Transmission electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2010.....	46
รูปที่ 3.9	เครื่อง Thermogravimetric/differential thermal analyzer ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Pyris Diamond.....	47
รูปที่ 3.10	เครื่อง Fourier transform infrared spectroscopes ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Spectrum One	48
รูปที่ 3.11	เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020.....	50
รูปที่ 3.12	เครื่อง CHNS/O elemental analyzer ยี่ห้อ LECO รุ่น LECO 628	51
รูปที่ 3.13	เครื่อง Solid-state nuclear magnetic resonance spectrometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น Ascend 400WB.....	52
รูปที่ 3.14	เครื่องวัด contact angle measurement ยี่ห้อ Ramé-hart รุ่น Standard goniometer model 200-F1	53
รูปที่ 4.1	รูปแบบ XRD ของ HMS-1N-0.05 ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่แตกต่างกัน: (A) ผลของอุณหภูมิในการบ่ม และ (B) ผลของระยะเวลาแตกต่างกันในการบ่ม	54

รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ (A) อัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) แตกต่างกัน และ (B) ชนิดอะมิโนไซเลนแตกต่างกัน เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง..... 55

รูปที่ 4.3 การสูญเสียน้ำหนักด้วยความร้อนของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ (A) อัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) แตกต่างกัน และ (B) ชนิดอะมิโนไซเลนแตกต่างกัน เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง..... 61

รูปที่ 4.4 สเปกตรัม FTIR ของ (a) HMS, (b) HMS-1N-0.05, (c) HMS-1N-0.10 (d) HMS-1N-0.15 (e) HMS-2N-0.05 และ (f) HMS-3N-0.05 เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง 64

รูปที่ 4.5 สเปกตรัม ²⁹Si CP/MAS NMR ของ (a) HMS (b) HMS-1N-0.05 (c) HMS-2N-0.05 และ (d) HMS-3N-0.05 ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง..... 65

รูปที่ 4.6 กราฟไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ (A) อัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) แตกต่างกัน และ (B) ชนิดอะมิโนไซเลน แตกต่างกัน เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง 67

รูปที่ 4.7 การกระจายขนาดรูพรุนของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ (A) อัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) แตกต่างกัน และ (B) ชนิดอะมิโนไซเลนแตกต่างกัน เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง 67

รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย FE-SEM (กำลังขยาย 100000 เท่า) ของ (A) HMS (B) HMS-1N-0.05 (C) HMS-1N-0.10 (D) HMS-1N-0.15 (E) HMS-2N-0.05 และ (F) HMS-3N-0.05 เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง 70

รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย TEM (กำลังขยาย 200000 เท่า) ของ (A) HMS (B) HMS-1N-0.05 (C) HMS-1N-0.10 (D) HMS-1N-0.15 (E) HMS-2N-0.05 และ (F) HMS-3N-0.05 ที่ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง..... 71

รูปที่ 4.10 รูปแบบ XRD ของ (A) HMS (B) NR/HMS (C) NR/HMS-1N-0.05 (D) NR/HMS-1N-0.10 และ (E) NR/HMS-3N-0.05 เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง..... 73

รูปที่ 4.11 การสูญเสียน้ำหนักด้วยความร้อนของ NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂ เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง.....	75
รูปที่ 4.12 สเปกตรัม FTIR ของ (a) HMS, (b) NR/HMS, (c) NR/HMS-1N-0.05, (d) NR/HMS-1N-0.10 และ (e) NR/HMS-1N-0.15 เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง.....	78
รูปที่ 4.13 สเปกตรัม ²⁹ Si CP/MAS NMR ของ (a) HMS (b) HMS-1N-0.05 (c) NR/HMS และ (d) NR/HMS-1N-0.05.....	79
รูปที่ 4.14 (A) กราฟไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนและ (B) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ HMS NR/HMS และ NR/HMS-NH ₂	81
รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย FE-SEM (กำลังขยาย 100000 เท่า) ของ (A) NR/HMS (B) NR/HMS-1N-0.05 (C) NR/HMS-1N-0.10 และ (D) NR/HMS-1N-0.15 เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง.....	83
รูปที่ 4.16 ภาพถ่าย TEM (กำลังขยาย 200000 เท่า) ของ (A) NR/HMS (B) NR/HMS-1N-0.05 (C) NR/HMS-1N-0.10 และ (D) NR/HMS-1N-0.15 เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง.....	84
รูปที่ 4.17 ภาพถ่ายการวัดมุมสัมผัสของ (A) HMS (B) HMS-1N-0.15 (C) NR/HMS และ (D) NR/HMS-1N-0.15.....	85
รูปที่ ค.1 สเปกตรัม FTIR ของ (a) HMS (b) HMS-1N-0.05 (c) HMS-1N-0.10 (d) HMS-1N-0.15 (e) HMS-2N-0.05 และ (f) HMS-3N-0.05 ที่ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	101
รูปที่ ค.2 สเปกตรัม FTIR ของ (a) HMS (b) NR/HMS-1N-0.05 (c) HMS-1N-0.10 (d) HMS-1N-0.15 (e) HMS-2N-0.05 และ (f) HMS-3N-0.05 ที่ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง.....	101

บทที่ 1

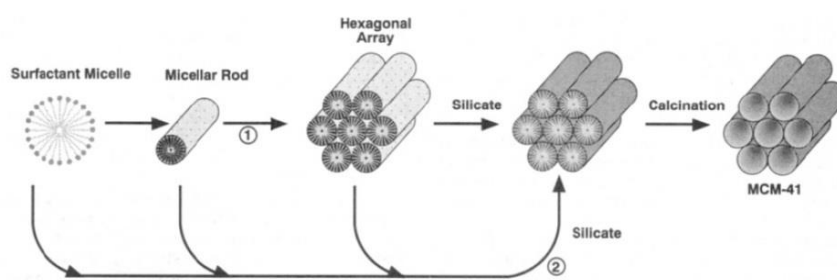
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและสำคัญของปัญหา

มีโซพอร์ซิลิกา (mesoporous silica) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างกว้างขวาง เนื่องจากรูพรุนภายในโครงสร้างมีขนาดในช่วง 2–50 นาโนเมตร มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนสูง มีเสถียรภาพทางความร้อน และสามารถดัดแปรพื้นผิวของรูพรุนได้ง่าย มีโซพอร์ซิลิกาสามารถนำไปประยุกต์ในงานที่หลากหลาย เช่น ตัวดูดซับ (adsorbent) ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ตัวนำส่งยา (drug carrier) เป็นต้น [1-4] โครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของมีโซพอร์ซิลิกาขึ้นกับภาวะการสังเคราะห์ ได้แก่ สภาพกรด-เบส (pH) ชนิดของสารตั้งต้นและสารกำหนดโครงสร้าง (structure-directing agent) สัดส่วนขององค์ประกอบ อุณหภูมิ และเวลา วิธีโซล-เจล (sol-gel method) เป็นวิธีหลักที่ใช้ในการเตรียมมีโซพอร์ซิลิกา ซึ่งประกอบด้วยกระบวนการที่สำคัญคือ การเกิดไมเซลล์ (micelle) ของสารกำหนดโครงสร้าง และปฏิกิริยาโซล-เจลของซิลิกาตั้งต้น องค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์มีโซพอร์ซิลิกาประกอบด้วย 4 ส่วน [5] ได้แก่ 1) สารตั้งต้น/แหล่งซิลิกา (silica precursor/source) เช่น เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate, TEOS) เป็นต้น 2) สารกำหนดโครงสร้าง ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวประเภทต่างๆ เช่น ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรมไนด์ (cetyltrimethylammoniumbromine) โซเดียมโดเดซิลซัลโฟเนต (sodium dodecyl sulfonate) เป็นต้น 3) กรดหรือเบส เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นต้น ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และการควบแน่น (condensation) ของซิลิกาตั้งต้น และ 4) ตัวทำละลาย

การเตรียมมีโซพอร์ซิลิกาเริ่มจากการละลายสารกำหนดโครงสร้างในตัวทำละลายที่มีขั้วซึ่งน้ำเป็นตัวทำละลายที่นิยมใช้มากที่สุด โดยโมเลกุลของน้ำจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ล้อมรอบโมเลกุลสารกำหนดโครงสร้างก่อให้เกิดการจัดเรียงเป็นไมเซลล์ จากนั้นเติมสารตั้งต้นซิลิกาซึ่งเป็นโครงสร้างหลักซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำเป็นโอลิโกซิลิเกต (silicate oligomers) โดยโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดอันตรกิริยากับสารกำหนดโครงสร้างที่จัดเรียงเป็นไมเซลล์แล้ว จากนั้นจึงการประกอบตัวเอง (self-assembly) กลายเป็นโครงข่ายผ่านการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นของ

โพลิเมอร์ซิลิกาเกิดจนเกิดเป็นมีโซพอร์ซิลิกาซึ่งมีลักษณะคล้ายเจล (gel) การเติมกรดหรือเบสในระบบช่วยเร่งอัตราการเกิดไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของซิลิกาเมื่อนำเจลที่ได้ไปอบแห้ง (dry) และเผา (calcine) ที่อุณหภูมิสูงหรือสกัดด้วยสารละลาย สารกำหนดโครงสร้าง สารอินทรีย์อื่นๆ รวมทั้งไอออนบวกและลบที่ไม่เสถียรจะสลายตัว จึงเกิดรูพรุนในโครงสร้างของซิลิกา [6-8] ดังแสดงในรูปที่ 1.1

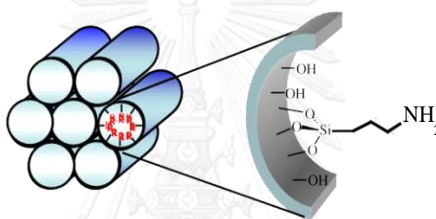


รูปที่ 1.1 กลไกการเกิดมีโซพอร์ซิลิกาชนิด MCM-41 : เส้นทาง ① เริ่มต้นด้วยการเกิดผลึกเหลว (liquid crystal) และเส้นทาง ② ผ่านกลไก cooperative templating mechanism [6]

เฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกา (hexagonal mesoporous silica, HMS) เป็นมีโซพอร์ซิลิกาที่มีการจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนแบบเฮกซะโกนอลและรูปร่างรูพรุนคล้ายรูหนอน (wormhole-like pores) ซึ่งส่งเสริมการแพร่ภายในรูพรุน ผนังซิลิกาของ HMS ค่อนข้างหนา จึงมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง การเตรียม HMS จะใช้เอมีนปฐมภูมิ (primary amines) ที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวเป็นสารกำหนดโครงสร้างในภาวะการสังเคราะห์ที่เป็นกลาง (neutral condition) โดยโมเลกุลเอมีนปฐมภูมิจะรวมกันเป็นไมเซลล์และเกิดอันตรกิริยากับไฮโดรไลส์ซิลิกาผ่านพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ดังนั้นจึงสามารถกำจัดการกำหนดโครงสร้างด้วยวิธีการสกัดด้วยเอทานอล สารละลายกรดในน้ำ และสารละลายกรดในเอทานอล [9-11]

มีโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนได้รับการศึกษาอย่างต่อเนื่องในงานด้านการเร่งปฏิกิริยา (catalysis) [12-14] การดูดซับ (adsorption) [15-17] และการนำส่งยา (drug delivery) [18-20] ลักษณะของมีโซพอร์ซิลิกาที่ดัดแปรด้วยเอมีนแสดงในรูปที่ 1.2 พื้นผิวของ HMS ถูกปกคลุมด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (silanol group, $\equiv\text{Si}-\text{OH}$) จำนวนมาก จึงสามารถถูกดัดแปรให้มีหมู่ฟังก์ชันเอมีนได้ง่ายโดยการทำปฏิกิริยากับสารประกอบอะมิโนซิลเลน (aminosilanes) การดัดแปรพื้นผิวของ HMS และมีโซพอร์ซิลิกาสามารถกระทำได้ 2 รูปแบบ ได้แก่ 1) การต่อติดเชิงเคมี (chemical grafting) โดยการนำมีโซพอร์ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ไปทำปฏิกิริยา

ซิลิเลชัน (silylation) กับไตรแอลคอกซีไซเลน (trialkoxysilanes) หรือคลอโรไซเลน (chlorosilanes) ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการ และ 2) การควบแน่นร่วม (co-condensation) โดยการผสมไซเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการพร้อมกับแหล่งซิลิกาตั้งต้นเพื่อให้เกิดการสังเคราะห์มีโซพอร์ซิลิกาและการดัดแปรพื้นผิวในขั้นตอนเดียว จากการศึกษาของงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การควบแน่นร่วมจะให้มีโซพอร์ซิลิกาที่ดัดแปรที่มีการกระจายของหมู่ฟังก์ชันภายในรูพรุนของมีโซพอร์ซิลิกาอย่างสม่ำเสมอและสามารถควบคุมลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคมีโซพอร์ซิลิกาได้ง่ายกว่าการต่อติดเชิงเคมี ส่วนมีโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรด้วยวิธีการต่อติดเชิงเคมีมีจุดด้อยคือการกระจายของหมู่ฟังก์ชันภายในรูพรุนของมีโซพอร์ซิลิกาไม่สม่ำเสมอ กล่าวคือหมู่ฟังก์ชันส่วนใหญ่ติดบริเวณปากรูพรุน ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง และเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ที่อยู่ใกล้กัน [21]



รูปที่ 1.2 ลักษณะพื้นผิวของวัสดุมีโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีน

อย่างไรก็ดี ในปัจจุบันยังมีข้อจำกัดในการดัดแปรพื้นผิวของ HMS ด้วยหมู่เอมีนที่มีขนาดใหญ่และในปริมาณที่สูง เนื่องจากทำให้การจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนของ HMS เกิดการพังทลาย (collapse) นอกจากนี้หมู่ซิลานอลที่เหลือใน HMS ที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวแล้วยังส่งผลให้เกิดการดูดซับน้ำและความชื้นได้ง่าย ทำให้ประสิทธิภาพของงานด้านการดูดซับและการเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงมีแนวคิดที่จะเตรียม HMS ที่ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนในรูปแบบคอมพอสิตกับยางธรรมชาติ (natural rubber/ mesoporous silica nanocomposites) เพื่อลดความชอบน้ำของ HMS ให้น้อยลง [11] ซึ่งยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วอีกทั้งยังมีสมบัติเชิงพลวัตที่ดี มีความยืดหยุ่นสูง และมีสมบัติการเหนียวติดกันที่ดี งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาการสังเคราะห์มีโซพอร์ซิลิกาและคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนชนิดต่างๆ ผ่านวิธีโซล-เจล และศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของวัสดุที่สังเคราะห์ได้โดยคาดว่า มีโซพอร์ซิลิกาและคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนจะสามารถนำไปใช้เป็นตัวดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมมีโซพอร์ซิลิกาและคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนชนิดต่างๆ โดยการควบแน่นร่วมด้วยวิธีโซล-เจล
2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของมีโซพอร์ซิลิกาและคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

สังเคราะห์มีโซพอร์ซิลิกาที่ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนชนิดต่างๆ ได้แก่ 3-อะมิโนโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-aminopropyltrimethoxysilane, APS) 3-(2-อะมิโนเอทิลอะมิโน)โพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane, AEA) และ 3-[2-(2-อะมิโนเอทิลอะมิโน)เอทิลอะมิโน]โพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilane, AEEA) สังเคราะห์คอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกาที่ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนชนิด APS การดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาและคอมพอสิตใช้การควบแน่นร่วมด้วยวิธีโซล-เจล วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของมีโซพอร์ซิลิกาและคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนโดยใช้เทคนิควิเคราะห์ต่างๆ และศึกษาผลของชนิดและปริมาณของหมู่เอมีนต่อสมบัติทางกายภาพและเคมีของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัยนี้

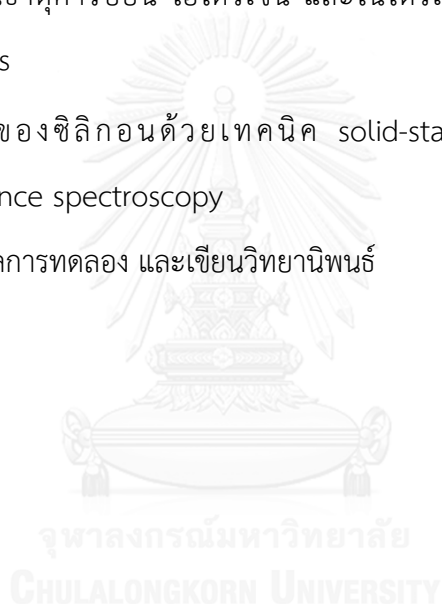
ได้มีโซพอร์ซิลิกาและคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนสูง สภาพชอบน้ำลดลง และสามารถนำไปประยุกต์เป็นตัวดูดซับได้

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาการเตรียม HMS ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนผ่านการควบแน่นร่วมด้วยวิธีโซล-เจลในภาวะที่เป็นกลางโดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นซิลิกา โดเดซิลเอมีน (dodecylamine, DDA) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง และ เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) เป็นตัวทำละลาย อะมิโนไซเลน (aminosilane, ANS) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มี 3 ชนิด ได้แก่ APS AEA และ AEEA โดยกำหนดสัดส่วนขององค์ประกอบในการสังเคราะห์ดังนี้ 0.05 TEOS: 0.02 DDA: 0.003 ANS: 2.94 H₂O: 0.74 THF อุณหภูมิในการบ่ม (ageing) เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และสกัดสารกำหนดโครงสร้างออกด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกในเอทานอลที่มีความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
3. ศึกษาปัจจัยในการเตรียมที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพและเคมีของ HMS ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนที่เตรียมได้ โดยปัจจัยที่ศึกษาประกอบด้วย
 - ชนิดของอะมิโนไซเลน ได้แก่ APS AEA และ AEEA
 - อัตราส่วนโดยโมลของอะมิโนไซเลนต่อ TEOS ในช่วง 0.05 ถึง 0.15
 - อุณหภูมิในการบ่ม ได้แก่ อุณหภูมิห้อง 40 และ 60 องศาเซลเซียส
 - เวลาในการบ่ม ได้แก่ 2 24 และ 48 ชั่วโมง
4. ศึกษาการเตรียมคอมพอสิต NR/HMS ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนผ่านการควบแน่นร่วมด้วยวิธีอินซิทูโซล-เจลในภาวะที่เป็นกลาง โดยใช้ยางแท่งเกรด STR-5L เป็นยางธรรมชาติตั้งต้นและ APS เป็นไซเลนตั้งต้น โดยกำหนดสัดส่วนขององค์ประกอบในการสังเคราะห์ดังนี้ 0.05 TEOS: 0.02 DDA: 0.003 APS: 2.94 H₂O: 0.74 THF: 0.007 NR อุณหภูมิในการบ่ม 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และสกัดสารกำหนดโครงสร้างออกตามขั้นตอนในข้อ 2
5. ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของ APS ต่อ TEOS (0.05 ถึง 0.15) ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและเคมีของคอมพอสิต NR/HMS ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนที่เตรียมได้
6. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของ HMS และคอมพอสิต NR/HMS ที่ผ่านการดัดแปรด้วยหมู่เอมีนที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิควิเคราะห์ต่าง ๆ ดังนี้
 - สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray diffraction

- สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy และ Transmission electron microscopy
- เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric/differential thermal analysis
- โครงสร้างของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy
- พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิค N_2 Adsorption-desorption measurement
- ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนด้วยเทคนิค CHN elemental analysis
- พันธะของซิลิกอนด้วยเทคนิค solid-state ^{29}Si MAS nuclear magnetic resonance spectroscopy

7. วิเคราะห์ สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวเหตุผลและทฤษฎีที่สำคัญ

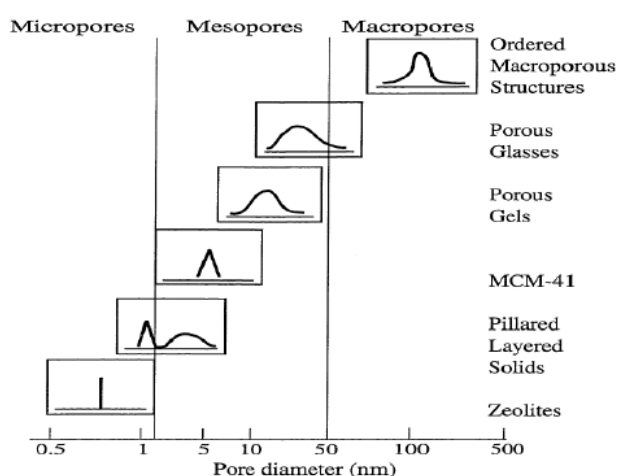
มีโซพอร์ซิลิกา (mesoporous silica) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างกว้างขวาง เนื่องจากรูพรุนภายในโครงสร้างมีขนาดในช่วง 2–50 นาโนเมตร มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนสูง และมีเสถียรภาพทางความร้อน พื้นผิวรูพรุนของมีโซพอร์ซิลิกาประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (silanol group, $\equiv\text{Si}-\text{OH}$) จำนวนมาก จึงสามารถถูกดัดแปรให้มีหมู่ฟังก์ชันชนิดต่างๆได้ง่ายโดยการทำปฏิกิริยากับสารประกอบซิลีน (silanes) มีโซพอร์ซิลิกาจึงสามารถนำไปประยุกต์ในงานที่หลากหลาย เช่น ตัวดูดซับ (adsorbent) ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ตัวนำส่งยา (drug carrier) เป็นต้น การดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาผ่านการควบแน่นร่วม (co-condensation) สามารถเพิ่มปริมาณและการกระจายตัวของหมู่ฟังก์ชันภายในรูพรุนของมีโซพอร์ซิลิกา เฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกา (hexagonal mesoporous silica, HMS) เป็นมีโซพอร์ซิลิกาที่มีการจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนแบบเฮกซะโกนอลและรูปร่างรูพรุนคล้ายรูหนอน (wormhole-like pores) ซึ่งส่งเสริมการแพร่ภายในรูพรุน ผนังซิลิกาของ HMS ค่อนข้างหนา จึงทำให้มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง การเตรียม HMS จะใช้เอมีนปฐมภูมิ (primary amines) ที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวเป็นสารกำหนดโครงสร้าง (structure-directing agent, SDA) ในภาวะที่เป็นกลาง (neutral condition) โดยโมเลกุลเอมีนปฐมภูมิจะรวมกันเป็นไมเซลล์ (micelle) และเกิดอันตรกิริยากับไฮโดรไลต์ซิลิกาผ่านพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ดังนั้นจึงสามารถกำจัดการกำหนดโครงสร้างได้ง่ายด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย มีโซพอร์ซิลิกาที่ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนได้รับการศึกษาอย่างต่อเนื่องในงานด้านการดูดซับและการเร่งปฏิกิริยา ยังมีข้อจำกัดในการดัดแปรพื้นผิวของ HMS ด้วยหมู่เอมีนที่มีขนาดใหญ่และในปริมาณที่สูง นอกจากนั้นหมู่ไฮดรอกซิลที่เหลือในมีโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวแล้วยังส่งผลให้เกิดการดูดซับน้ำและความชื้นได้ง่าย ทำให้ประสิทธิภาพของการใช้งานลดลง จึงมีแนวคิดในการเตรียมคอมพอสิตของยางธรรมชาติกับมีโซพอร์ซิลิกาที่ดัดแปรด้วยหมู่เอมีน เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำและสามารถคอมพอสิตกับซิลิกาได้ด้วยวิธีโซล-เจล งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาการสังเคราะห์มีโซพอร์ซิลิกาและคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกา

ที่ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนชนิดต่างๆ ผ่านวิธีโซล-เจล และศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของวัสดุที่สังเคราะห์ได้โดยคาดว่ามิโซพอร์สซิลิกาและคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มิโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนจะสามารถนำไปใช้เป็นตัวดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยา

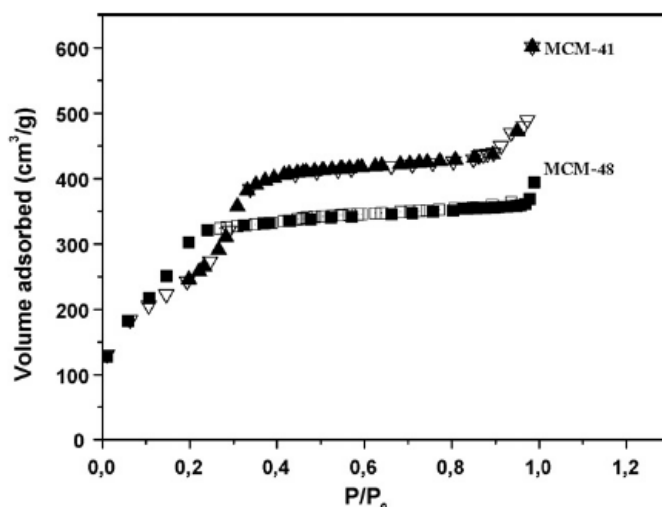
2.2 วัสดุที่มีรูพรุน (Porous materials)

วัสดุที่มีรูพรุนเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างกว้างขวางเนื่องจากสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น ตัวดูดซับ ตัวกักเก็บสารชีวโมเลกุลที่สำคัญ (biomolecules encapsulation) ตัวนำส่งผ่านยา ตัวคัดขนาดระดับโมเลกุล (molecular sieves) และตัวรองรับ (support) เพื่อเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น โดยวัสดุกลุ่มนี้มีหลายชนิดซึ่งวัสดุที่มีรูพรุนบางชนิดมีจุดเด่นคือพื้นที่ผิวจำเพาะสูง การกระจายขนาดของรูพรุนแคบ และการจัดเรียงรูพรุนมีความเป็นระเบียบสูง จึงมีส่วนสำคัญที่ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของตำแหน่งกัมมันต์บนตัวรองรับ ส่งผลให้เพิ่มโอกาสการดูดซับและสมบัติการเลือกจำเพาะ (selectivity) ระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับตำแหน่งกัมมันต์บนตัวรองรับได้ดีกว่าวัสดุที่ไม่มีรูพรุน (nonporous material) โดยทั่วไปการจำแนกขนาดของรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC สามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ (รูปที่ 2.1) ดังนี้

- รูพรุนขนาดเล็ก (micropores) คือวัสดุที่มีขนาดรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร
- รูพรุนขนาดกลาง (mesopores) คือวัสดุที่มีขนาดรูพรุนระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร
- รูพรุนขนาดใหญ่ (macropores) คือวัสดุที่มีขนาดรูพรุนมากกว่า 50 นาโนเมตร



รูปที่ 2.1 การจำแนกประเภทของวัสดุที่มีรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC [22]



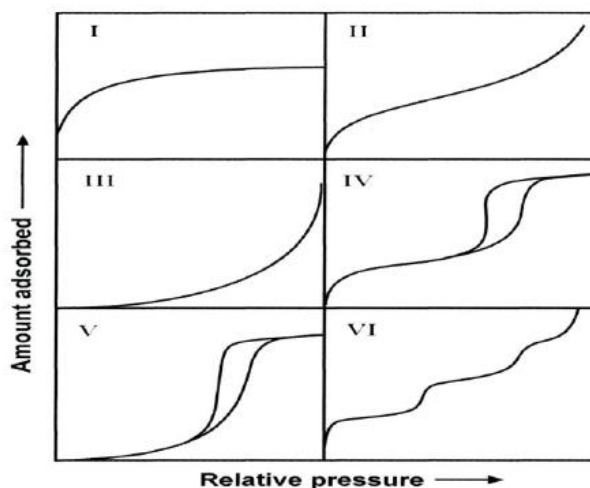
รูปที่ 2.2 ไอโซเทิร์มแสดงการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของ MCM-41 และ MCM-48 [1]

นอกจากนี้วัสดุที่มีรูพรุนยังสามารถจำแนกโดยอาศัยสมบัติการดูดซับของวัสดุ ซึ่งรูปร่างของไอโซเทิร์ม (isotherm) ของการดูดซับเชิงกายภาพมีหลายรูปแบบขึ้นอยู่กับธรรมชาติของวัสดุที่มีรูพรุนชนิดนั้นๆ โดยไอโซเทิร์มของการดูดซับเชิงกายภาพ จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันย่อย (P) ของแก๊สและปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับบนวัสดุที่มีรูพรุนที่จุดสมดุลเมื่ออุณหภูมิคงที่ (รูปที่ 2.2) เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับมีค่าต่ำกว่าจุดวิกฤติของสาร ปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับในรูพรุนเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนระหว่างความดันย่อยที่สมดุลต่อความดันแก๊สเริ่มต้น (P_0) หรือความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ที่มีค่าเพิ่มขึ้น โดยปริมาณการดูดซับมีค่าตั้งแต่ 0 ที่ P/P_0 มีค่าเท่ากับ 0 จนกระทั่งมีค่าอนันต์ (infinity) เมื่อ P/P_0 มีค่าเท่ากับ 1 ซึ่งเป็นจุดที่ทำให้มุมสัมผัส (contact angle) ของแก๊สที่ควบแน่นในรูพรุนของตัวดูดซับมีค่าเท่ากับ 0 ซึ่งหมายความว่าพื้นผิวของตัวดูดซับเปียกอย่างสมบูรณ์ ถ้ามุมสัมผัสมีค่ามากกว่า 0 จะหมายถึงภาวะที่ทำให้แก๊สที่ควบแน่นกลายเป็นหยดของเหลว ดังนั้นภาวะที่จะทำให้เกิดชั้นของแก๊สที่ถูกควบแน่นจึงจำกัดที่ P/P_0 เท่ากับ 1 [5] โดยการแบ่งประเภทไอโซเทิร์มของการดูดซับตามการจำแนกมาตรฐาน IUPAC สามารถแบ่งออกเป็น 6 ประเภท (รูปที่ 2.3) ดังนี้

- ไอโซเทิร์มแบบ I เป็นลักษณะของตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (microporous material) ซึ่งที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำไอโซเทิร์มจะมีลักษณะชันมาก หลังจากนั้นปริมาณการดูดซับจะคงที่เนื่องจากพื้นที่ผิวของวัสดุที่มีรูพรุนถูกปกคลุมจนเต็มด้วยตัวถูกดูดซับ

เรียกว่า การดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) หรือการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir-type adsorption)

- ไอโซเทิร์มแบบ II แสดงถึงการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption) ภายหลังจากการดูดซับแบบชั้นเดียว และจะก่อให้เกิดการควบแน่นเมื่อความดันสัมพัทธ์ $P/P_0 = 1$
- ไอโซเทิร์มแบบ III และ V แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของปริมาณการดูดซับเมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่าสูง แสดงให้เห็นถึงอันตรกิริยาอย่างอ่อน (weak interaction) ระหว่างวัสดุที่มีรูพรุนและตัวถูกดูดซับ
- ไอโซเทิร์มแบบ VI แสดงให้เห็นถึงการดูดซับแบบหลายๆ ชั้นที่แยกจากกันซึ่งพบในวัสดุที่มีรูพรุนที่มีการกระจายขนาดรูพรุนหลายขนาด (multimodal pore distribution)
- ไอโซเทิร์มแบบ IV และ V แสดงการเกิดวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของรูพรุนขนาดกลาง ปรากฏการณ์นี้เกิดจากการควบแน่นของตัวดูดซับภายในรูพรุนของวัสดุซึ่งมีลักษณะเหมือนการควบแน่นในหลอดแคปิลารี (capillary condensation) เมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่ามากกว่าความดันสัมพัทธ์ ณ จุดที่เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว รูปร่างของวงฮีสเทอรีซิสมีความสัมพันธ์กับรูปร่างของรูพรุนในวัสดุ

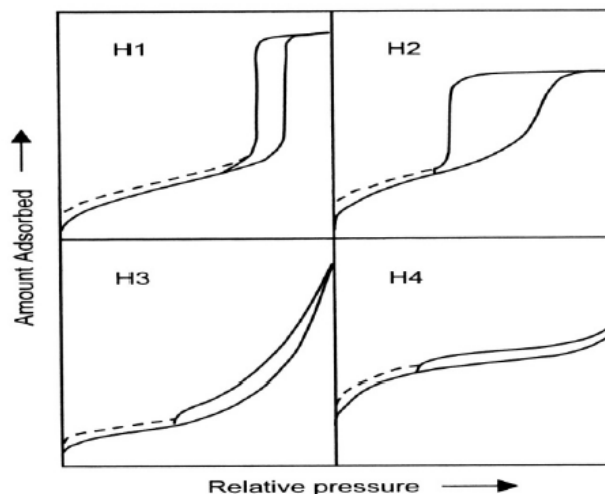


รูปที่ 2.3 การจำแนกประเภทของไอโซเทิร์มตามมาตรฐาน IUPAC [22]

ขนาดและโครงสร้างของรูพรุนของวัสดุมีอิทธิพลต่อปริมาณและกักเก็บตัวถูกดูดซับ พฤติกรรมของการดูดซับที่เกิดภายในรูพรุนมีลักษณะเหมือนการควบแน่นในหลอดแคปิลารี เมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่ามากกว่าความดันสัมพัทธ์ ณ จุดที่เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ทำให้ภายในรูพรุนเต็ม

ไปด้วยตัวถูกดูดซับจนกระทั่งเข้าสู่จุดสมดุล เมื่อลดความดันลงพบว่าปริมาณการดูดซับขณะเกิดการคายมีค่าสูงกว่าขั้นตอนการดูดซับ ณ ที่ความดันสัมพัทธ์เดียวกันดังแสดงในไอโซเทิร์มแบบ IV และ V (รูปที่ 2.3) ก่อให้เกิดวงฮีสเทอรีซิสซึ่งสัมพันธ์กับรูปทรงรูพรุนของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง [5] IUPAC จำแนกรูปทรงรูพรุนตามลักษณะของวงฮีสเทอรีซิสได้เป็น 4 ประเภท (รูปที่ 2.4) ดังนี้

- H1 แสดงถึงวัสดุที่มีรูพรุนลักษณะเป็นทรงกระบอก (cylindrical pores) หรือเกิดจากการรวมกันของรูพรุนลักษณะทรงกลมอย่างเป็นระเบียบ
- H2 แสดงถึงวัสดุที่มีการกระจายขนาดรูพรุนและรูปทรงที่ไม่ค่อยเป็นระเบียบ ซึ่งรูพรุนมีลักษณะเหมือนกับคอขวด (bottleneck)
- H3 แสดงถึงรูพรุนที่มีลักษณะเหมือนร่องเป็นแนวยาว (slit-shaped pores) นอกจากนี้เส้นโค้งการคายของฮีสเทอรีซิส H3 ยังมีความลาดชัน เนื่องจากปรากฏการณ์ความต้านทานแรงดึง (tensile strength effect)
- H4 แสดงถึงรูพรุนที่มีลักษณะเหมือนร่องแคบเป็นแนวยาว



รูปที่ 2.4 การจำแนกลักษณะของวงฮีสเทอรีซิสตามมาตรฐาน IUPAC [22]

ซีโอไลต์ (zeolite) เป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กและเป็นที่ยึดกันอย่างแพร่หลาย ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต (aluminosilicate) ซึ่งประกอบด้วยซิลิกอน อะลูมิเนียม และออกซิเจนจัดเรียงตัวกันเป็นโครงข่าย 3 มิติ และมีพื้นที่ผิวสูงกว่า 500 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุนประมาณ 0.4–0.8 นาโนเมตร [16] การกระจายรูพรุนอยู่ในช่วงแคบและเป็นระเบียบ

ซีโอไลต์นิยมนำไปใช้เป็นตัวดูดซับเนื่องจากมีสมบัติในการเลือกจำเพาะตามรูปร่างของรูพรุน และสามารถเลือกดูดซับเฉพาะบางโมเลกุลได้ซึ่งเหมาะกับงานที่ต้องการสมบัติการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์สูง นอกจากนี้ซีโอไลต์ยังสามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการที่สำคัญในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของวัสดุชนิดนี้คือ ขนาดรูพรุนที่เล็กจึงสามารถดูดซับเฉพาะสารโมเลกุลขนาดเล็กที่แพร่ผ่านเข้าไปในรูพรุนได้ เป็นผลทำให้ความสามารถในการดูดซับและการเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นในระดับจำกัด [5]

2.3 วัสดุชนิดมีโซพอร์ซิลิกา (Mesoporous materials)

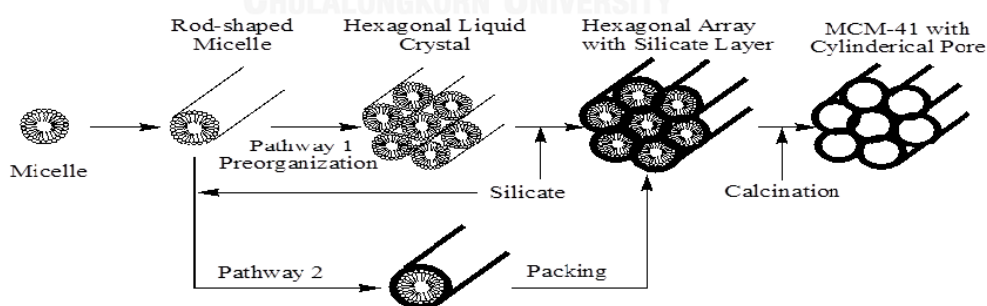
จากที่ผ่านมาได้มีงานวิจัยจำนวนมากพยายามศึกษาการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อลดข้อจำกัดการถ่ายโอนมวล (mass transfer limitation) โดยวัสดุชนิดใหม่ที่ถูกคิดค้นและพัฒนาต่ออย่างกว้างขวางคือ วัสดุชนิดมีโซพอร์ซิลิกา เช่น MCM-41 MCM-48 MCM 50 SBA-15 SBA-16 และ HMS ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 600-1300 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2-17 นาโนเมตร และปริมาตรรูพรุนในช่วง 0.8-1.2 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ซึ่งโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของมีโซพอร์ซิลิกาขึ้นกับภาวะการสังเคราะห์ ได้แก่ สภาพกรด-เบส (pH) ชนิดของสารตั้งต้นและสารกำหนดโครงสร้าง สัดส่วนขององค์ประกอบ อุณหภูมิ และเวลา แสดงดังตารางที่ 2.1

การเตรียมวัสดุมีโซพอร์ซิลิกาใช้วิธีโซล-เจล โดยใช้สารกำหนดโครงสร้างเป็นตัวกำหนดขนาดและโครงสร้างรูพรุน การสังเคราะห์จำเป็นต้องทำในภาวะที่เหมาะสม โดยเริ่มจากการละลายสารกำหนดโครงสร้างในตัวทำละลายที่มีขั้วซึ่งน้ำเป็นตัวทำละลายที่นิยมใช้มากที่สุด โดยโมเลกุลของน้ำจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ล้อมรอบโมเลกุลสารกำหนดโครงสร้างก่อให้เกิดการจัดเรียงเป็นไมเซลล์ จากนั้นเติมสารตั้งต้นซิลิกาซึ่งเป็นโครงสร้างหลักซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) กับน้ำเป็นโอลิโกเมอร์ซิลิเกต (silicate oligomers) โดยโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดอันตรกิริยากับสารกำหนดโครงสร้างที่จัดเรียงเป็นไมเซลล์แล้ว จากนั้นจึงการประกอบตัวเอง (self-assembly) กลายเป็นโครงข่ายผ่านการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation) ของโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจนเกิดเป็นมีโซพอร์ซิลิกาซึ่งมีลักษณะคล้ายเจล (gel) การเติมกรดหรือเบสในระบบช่วยเร่งอัตราการเกิดไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของซิลิกาเมื่อนำเจลที่ได้ไปอบแห้ง (dry) และเผา (calcine)

ที่อุณหภูมิสูงหรือสกัดด้วยสารละลาย สารกำหนดโครงสร้าง สารอินทรีย์อื่นๆ รวมทั้งไอออนบวกและลบที่ไม่เสถียรจะสลายตัว จึงเกิดรูพรุนในโครงสร้างของซิลิกาที่แสดงในรูปที่ 2.5 [6-8]

ตารางที่ 2.1 สมบัติความพรุนและโครงสร้างของมีโซพอร์ซิลิกาชนิดต่างๆ

Materials	Surfactant	Condition	Surface area (m ² /g)	Pore size (nm)	Structure	Ref
MCM-41	CTAB	Base	1207	3.4	2d- hexagonal	[1]
MCM-48	CTAB	Base	953	3.6	Cubic	[1]
MCM-50	CTAB	Base	340	3.5	Stabilized Lamellar	[23]
SBA-15	Pluronic P123	Acid	609	16.7	2d- hexagonal	[2]
SBA-16	Pluronic F127	Acid	755	11.7	Cubic	[24]
HMS	DDA	Neutral	917	2.1	Wormhole- like	[11]



รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดมีโซพอร์ซิลิกาชนิด MCM-41 [22]

2.3.1 ส่วนประกอบในการเตรียมวัสดุชนิดมีโซพอร์ซิลิกา

การสังเคราะห์มีโซพอร์ซิลิกาใช้วิธีโซล-เจลร่วมกับการบ่มแบบไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal treatment) [5] โดยมีส่วนประกอบที่สำคัญ ดังนี้

1) สารตั้งต้น/แหล่งซิลิกา (Silica precursor/source) ซึ่งเป็นโครงสร้างและองค์ประกอบหลักที่สำคัญสำหรับการสังเคราะห์วัสดุมีโซพอร์ซิลิกา นิยมใช้แอลคอกซีไซเลน (alkoxysilanes) เช่น เตตระเมทิลออร์โธซิลิเกต (tetramethyl orthosilicate; TMOS) เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate; TEOS) เป็นต้น เนื่องจากมีความบริสุทธิ์สูงและการเกิดการไฮโดรไลส์ (hydrolyze) ด้วยน้ำได้ง่าย [8]

2) กรดหรือเบส (acid or base) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และการควบแน่น (condensation) ของซิลิกาตั้งต้น เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นต้น [5]

3) ตัวทำละลาย (solvent) ใช้เป็นตัวทำละลายของสารตั้งต้นและสารกำหนดโครงสร้างซึ่งนิยมใช้น้ำและเอทานอล เนื่องจากความมีขั้วภายในโมเลกุลที่สูง (high polarity) ในบางงานวิจัยใช้เตตระไฮโดรฟิวแรน (tetrahydrofuran, THF) เป็นตัวทำละลายเพื่อเตรียมมีโซพอร์ซิลิกาที่มีลักษณะเป็นคอมพอสิตกับพอลิเมอร์ [8]

4) สารกำหนดโครงสร้าง (structure-directing agent) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นเป็นสารลดแรงตึงผิว (surfactant) อนุภาพและความเข้มข้นและภาวะที่เหมาะสมหนึ่งๆ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะก่อตัวเป็นไมเซลล์ และจัดเรียงตัวเป็นแม่แบบ (template) สำหรับโครงสร้างซิลิกา ดังนั้นชนิดและโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวจึงเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดโครงสร้างรูพรุนของมีโซพอร์ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ [8] โดยทั่วไปสารลดแรงตึงผิวเชิงพาณิชย์สามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่

4.1) สารลดแรงตึงผิวประจุบวก (cationic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่แตกตัวในน้ำจะให้ไอออนประจุบวกเกิดขึ้น เช่น ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (cetyltrimethylammonium chloride, CTAC) และซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) จุดเด่นของสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้คือ สมบัติการละลายน้ำที่ดี อุณหภูมิวิกฤติของไมเซลล์ (critical micelle temperature) สูง และสามารถนำไปใช้ร่วมกับตัวทำละลาย หรือสารละลายที่เป็นกรดและเบสได้อย่างดี

อย่างไรก็ตามข้อเสียของการใช้สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ คือ มีราคาแพง และมีความเป็นพิษสูง จึงจำเป็นต้องมีการควบคุมปริมาณและสัดส่วนระหว่างสารตั้งต้นต่อสารลดแรงตึงผิวในภาวะที่เหมาะสม

4.2) สารลดแรงตึงผิวประจุลบ (anionic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่แตกตัวในน้ำจะให้ไอออนประจุลบเกิดขึ้น เช่น โซเดียมโดเดซิลซัลโฟเนต (sodium dodecyl sulfonate) และ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate) อย่างไรก็ตามสารลดแรงตึงผิวประจุลบไม่นิยมนำมาใช้เป็นสารกำหนดโครงสร้างเนื่องจากอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงระหว่างสารลดแรงตึงผิวกับซิลิกา ส่วนใหญ่ถูกนำมาใช้ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวประจุบวกชนิดอื่นๆ (co-structure directing agent) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของโครงสร้างรูพรุนและขนาดรูพรุนของวัสดุแบบมีโซพอร์ส

4.3) สารลดแรงตึงผิวไร้ประจุ (nonionic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ละลายในน้ำจะไม่แตกตัวเป็นประจุเกิดขึ้น สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากราคาถูก เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมค่อนข้างต่ำ ย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ และอุณหภูมิวิกฤติของไมเซลล์ไม่สูงมากเมื่อเทียบกับสารลดแรงตึงผิวชนิดอื่นๆ ตัวอย่างสารลดแรงตึงผิวในกลุ่มนี้ที่ได้รับความนิยมเลือกใช้เป็นแม่แบบได้แก่ บล็อกโคพอลิเมอร์ (block co-polymers) เช่น พลูโรนิค พี123 (Pluronic P123) และเอมีนปฐมภูมิ เช่น โดเดซิลเอมีน (dodecylamine, DDA)

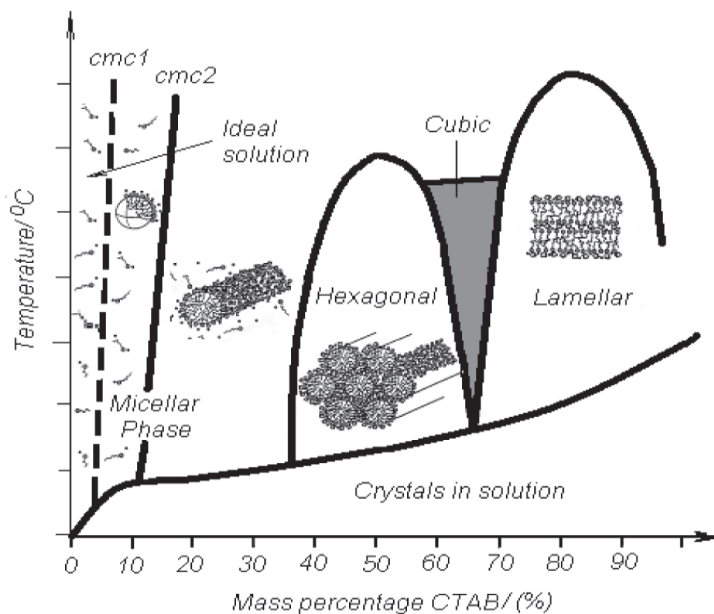
2.3.2 การเตรียมวัสดุไมโซพอร์ซิลิกา

กระบวนการสังเคราะห์วัสดุไมโซพอร์ซิลิกาประกอบด้วย 3 ขั้นตอนดังนี้

- เคมีไมเซลล์ (micelle chemistry)
- กระบวนการโซล-เจล (sol-gel process)
- การอบแห้ง และการเผาที่อุณหภูมิสูง (drying and calcination)

1) เคมีไมเซลล์

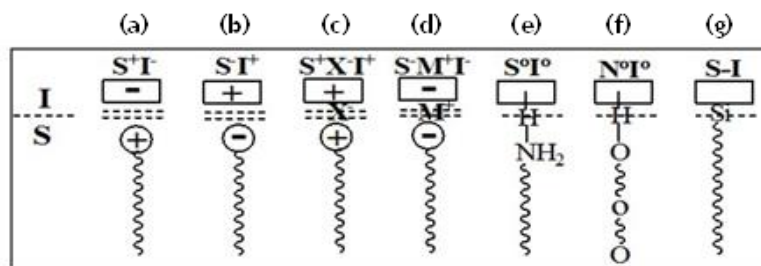
เริ่มจากการนำสารกำหนดโครงสร้างมาละลายในตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำหรือเอทานอล สารละลายกรดหรือเบส ซึ่งโครงสร้างของวัสดุไมโซพอร์จะขึ้นกับความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวในตัวทำละลายและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ (รูปที่ 2.6) ที่ความเข้มข้นต่ำโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะมีการกระจายเป็นโมเลกุลเดี่ยว (monomolecules) เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น บริเวณส่วนหัวของไมเซลล์ซึ่งมีสภาพชอบน้ำจะเกาะกันเป็นกลุ่มในสารละลายตัวกลาง พร้อมเกิดอันตรกิริยากับสารละลายที่มีสภาพขั้วด้วยแรงดึงดูดระหว่างประจุ (electrostatic interaction) สำหรับสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุ หรือพันธะไฮโดรเจนสำหรับสารลดแรงตึงผิวไร้ประจุ ส่งผลให้เกิดเป็นไมเซลล์และรวมตัวกันผ่านการประกอบตัวเอง จนเหนี่ยวนำให้มีการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างมิโซพอร์รูปแบบต่างๆ ซึ่งความเข้มข้นเริ่มต้นของสารลดแรงตึงผิวที่ทำให้โมเลกุลเดี่ยวเกิดการก่อตัวเป็นรูปร่างไมเซลล์นั้นเรียกว่าความเข้มข้นวิกฤติของไมเซลล์ (critical micelle concentration, CMC) นอกจากนี้ลักษณะการจัดเรียงตัวของไมเซลล์ยังขึ้นกับภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น สภาพกรด-เบส อุณหภูมิ และธรรมชาติของสารกำหนดโครงสร้าง [8]



รูปที่ 2.6 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรูปร่างของไมเซลล์กับความเข้มข้นของ CTAB และ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ [25]

2) กระบวนการโซล-เจล (sol-gel process)

ในขั้นตอนของกระบวนการโซล-เจล เริ่มจากสารตั้งต้นซิลิกาซึ่งเป็นโครงสร้างหลัก ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำเป็นโอลิโกเมอร์ซิลิเกต โดยโมเลกุลของซิลิเกตจะเกิดอันตรกิริยากับสารกำหนดโครงสร้างที่จัดเรียงเป็นไมเซลล์ผ่านแรงดูระหว่างประจุหรือพันธะไฮโดรเจนขึ้นอยู่กับชนิดของสารกำหนดโครงสร้างและความเป็นกรดเบสของสารละลายที่ใช้เป็นตัวทำละลายดังแสดงในรูปที่ 2.7 จากนั้นโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นและรวมตัวกันกลายเป็นโครงข่ายล้อมรอบไมเซลล์ของสารกำหนดโครงสร้างนั้น พร้อมกับเกิดการขยายขนาดโครงสร้างผ่านกลไกการควบแน่น ซึ่งเป็นวัฏภาคที่มีสมบัติระหว่างของแข็งกับของเหลว โดยกระบวนการสังเคราะห์ในขั้นตอนนี้อาจใช้กรดและเบสอินทรีย์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้สูงขึ้น [5, 8]



รูปที่ 2.7 รูปแบบอันตรกิริยาระหว่างซิลิกา (S) กับสารกำหนดโครงสร้าง (S, N) ชนิดต่างๆ โดยเกิดผ่าน (a-d) อันตรกิริยาระหว่างประจุ (electrostatic interactions) (e, f) พันธะไฮโดรเจน และ (f) พันธะโคเวเลนต์ (covalent bond) [22]

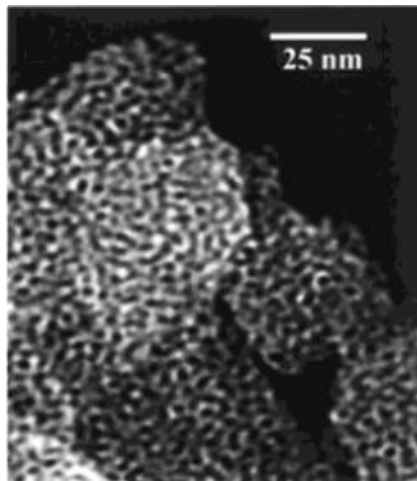
3) การอบแห้ง และการเผาที่อุณหภูมิสูง (drying and calcination)

ขั้นตอนต่อมาเป็นการกำจัดน้ำหรือตัวทำละลายที่อยู่ระหว่างชั้นเจลและไมเซลล์ด้วยการอบให้ความร้อนในภาวะที่เหมาะสม เพื่อให้ตัวทำละลายที่อยู่ในโครงสร้างถูกระเหยออกไป และขั้นตอนสุดท้าย เป็นขั้นตอนการเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-6 ชั่วโมง ซึ่งความร้อนจากการเผามีส่วนช่วยกำจัดสารกำหนดโครงสร้าง รวมทั้งไอออนบวกและลบที่ไม่เสถียร ส่งผลให้เกิดรูพรุนขึ้นภายในโครงสร้างของวัสดุ [8]

2.4 เฮกซะโกนอลมิโซพอร์สซิลิกา (hexagonal mesoporous silica, HMS)

เฮกซะโกนอลมิโซพอร์สซิลิกา เป็นมิโซพอร์สซิลิกาที่มีการจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนแบบเฮกซะโกนอลและรูปร่างรูพรุนคล้ายรูหนอน ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งส่งเสริมการแพร่ภายในรูพรุนผนังซิลิกาของ HMS ค่อนข้างหนา จึงมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง การเตรียม HMS จะใช้เอมีนปฐมภูมิที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวเป็นสารกำหนดโครงสร้างในภาวะที่เป็นกลาง โดยโมเลกุลเอมีนปฐมภูมิจะรวมกันเป็นไมเซลล์และเกิดอันตรกิริยากับไฮโดรไลส์ซิลิกาผ่านพันธะไฮโดรเจน ดังนั้นจึงสามารถกำจัดสารกำหนดโครงสร้างด้วยวิธีการสกัดได้ด้วยวิธีการสกัดด้วยเอทานอล สารละลายกรดในน้ำ และสารละลายกรดในเอทานอล [9-11] HMS สามารถนำมาประยุกต์เป็นตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [26] นอกจากนี้พื้นผิวรูพรุนของ HMS นั้นปกคลุมไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจึงสามารถดัดแปรพื้นผิวรูพรุนของ HMS ด้วยหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ได้ง่าย เป็นผลให้สมบัติทาง

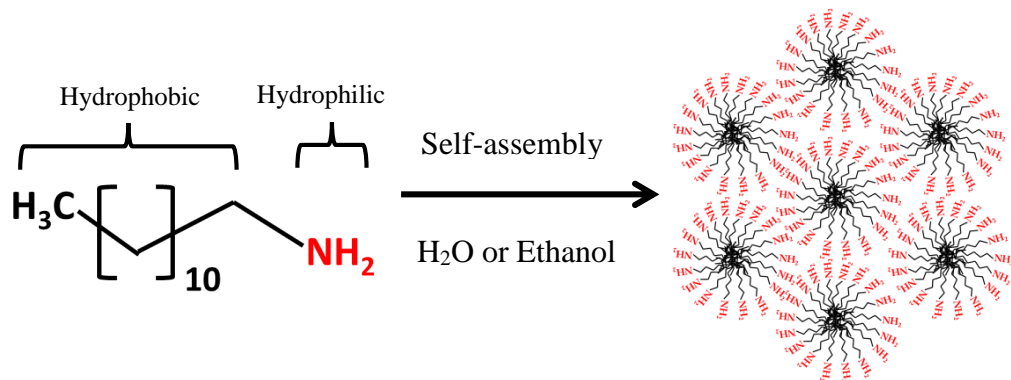
เคมีและทางกายภาพของวัสดุเปลี่ยนแปลงไป จึงสามารถนำมาประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [27-29] และตัวดูดซับ [30-32]



รูปที่ 2.8 รูปร่างรูพรุนคล้ายรูหนอนของ HMS [26]

2.5 สารกำหนดโครงสร้างชนิดเอมีนปฐมภูมิ

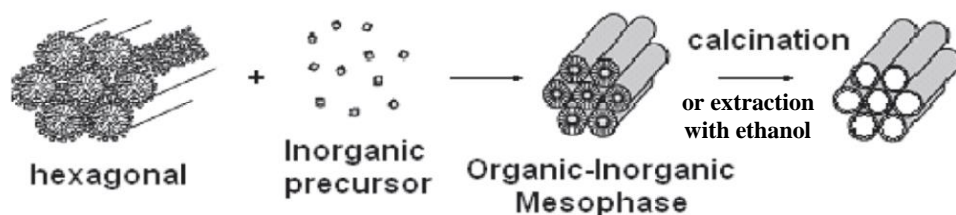
โดเดซิลเอมีน (Dodecylamine, DDA) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีเกิดจากหมูโดเดซิลเข้าแทนที่ไฮโดรเจนในโมเลกุลของแอมโมเนีย ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชัน คือ หมูอะมิโน ($-NH_2$) ซึ่งสามารถเขียนสูตรเคมีทั่วไป คือ $C_{12}H_{27}N$ โดย DDA สามารถละลายได้ในน้ำและตัวทำละลายที่มีขั้ว สารละลายของเอมีนในน้ำมีสมบัติเป็นเบส เนื่องจากไนโตรเจนมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวซึ่งรับโปรตอนจากน้ำได้เกิดเป็นแอลคิลแอมโมเนียมไอออน (alkyl ammonium ion) $[RNH_3]^+$ และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) นอกจากนี้ภายในโครงสร้างของ DDA ยังประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic part) และไม่ชอบน้ำ (hydrophobic part) เมื่อนำมาละลายในสารละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำหรือเอทานอล ส่วนหัว (head group) หรือส่วนที่ชอบน้ำของไมเซลล์จะเกิดอันตรกิริยาอย่างอ่อนกับสารละลายที่มีสภาพขั้วผ่านพันธะไฮโดรเจน [9] ส่งผลให้ก่อตัวเป็นรูปร่างของไมเซลล์ผ่านการประกอบตัวเองดังแสดงในรูปที่ 2.10 ซึ่งสามารถเกาะกลุ่มเป็นรูปทรงกลม ทรงกลมรี หรือทรงกระบอก ขึ้นกับความเข้มข้นของสารกำหนดโครงสร้างหรือสารลดแรงตึงผิวในตัวทำละลาย และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์



รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงการประกอบตัวเองของโดเดซิลเอมีนในตัวทำละลายที่มีขั้ว [9]

2.6 การสังเคราะห์ HMS

เริ่มจากการนำ DDA ซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้างมาละลายในตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำหรือเอทานอล จากนั้นส่วนหัว (head group) หรือส่วนที่ชอบน้ำของ DDA จะเกิดอันตรกิริยากับสารละลายที่มีสภาพขั้วผ่านพันธะไฮโดรเจน ส่งผลให้ก่อตัวเป็นไมเซลล์มีลักษณะแบบเฮกซะโกนอลผ่านการประกอบตัวเอง จากนั้นเติม TEOS ที่เป็นสารตั้งต้นซิลิกาซึ่งจะถูกไฮโดรไลส์ด้วยน้ำกลายเป็นโอลิโกเมอร์ซิลิเกต โดยโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดอันตรกิริยากับสารกำหนดโครงสร้างที่จัดเรียงเป็นไมเซลล์แล้วผ่านพันธะไฮโดรเจน จากนั้นโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดการควบแน่นกันเป็นผนังซิลิกาล้อมรอบไมเซลล์ของ DDA เกิดเป็นมิโซพอร์ซิลิกาซึ่งมีลักษณะคล้ายเจล เมื่อนำเจลที่ได้ไปอบแห้ง แล้วทำการกำจัด DDA ด้วยเผาที่อุณหภูมิสูง หรือสกัดออกด้วยเอทานอลโดยการทำรีฟลักซ์ สำหรับ HMS นั้นวิธีการสกัดด้วยเอทานอลนั้นจะส่งผลให้ HMS มีสมบัติที่ดีกว่าการเผาที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูงจะส่งผลให้โครงสร้างของ HMS เกิดการพังทลายไปบางส่วนทำให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างมีค่าลดลง [9]

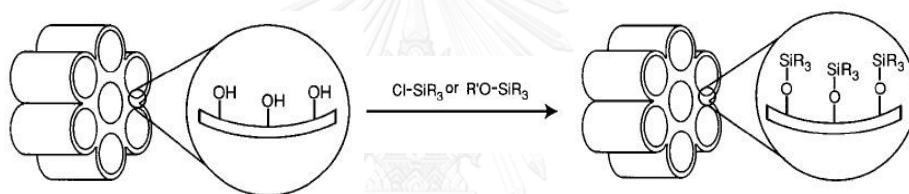


รูปที่ 2.10 แผนภาพกลไกการเกิด HMS [25]

2.7 การตัดแปรพื้นผิวของเมโซพอร์ซิลิกา

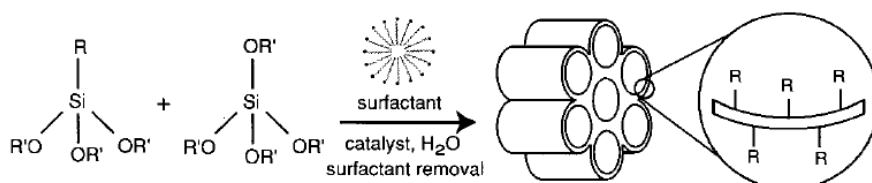
เมโซพอร์ซิลิกามีพื้นผิวที่สูงและพื้นผิวถูกปกคลุมไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจึงสามารถตัดแปรหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวรูพรุนของเมโซพอร์ซิลิกาให้มีสมบัติเหมาะสมต่อการใช้งาน นอกจากนี้การตัดแปรพื้นผิวของเมโซพอร์ซิลิกาด้วยหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ส่งผลให้สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุเปลี่ยนไป โดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์สามารถทำได้ 2 วิธี ได้แก่

(1) วิธีทางอ้อม (indirect method) หรือการต่อติดเชิงเคมี (chemical grafting) (รูปที่ 2.11) เป็นการนำเมโซพอร์ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ไปทำปฏิกิริยาซิลิเลชัน (silylation) กับไตรแอลคอกซีไซเลน (trialkoxysilanes) หรือคลอโรไซเลน (chlorosilanes) ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการในภาวะรีฟลักซ์ (reflux conditions) ของตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น โทลูอีน



รูปที่ 2.11 การตัดแปรพื้นผิวของเมโซพอร์ซิลิกาด้วยการต่อติดเชิงเคมี [21]

(2) วิธีทางตรง (direct method) หรือการควบแน่นร่วม (รูปที่ 2.12) เป็นการผสมไซเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการพร้อมกับสารตั้งต้นซิลิกาหลักในขั้นตอนเดียวเพื่อให้เกิดการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาและการตัดแปรพื้นผิวพร้อมกัน



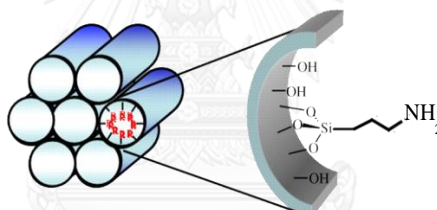
รูปที่ 2.12 การตัดแปรพื้นผิวของเมโซพอร์ซิลิกาด้วยการควบแน่นร่วม [21]

จากการเปรียบเทียบงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การเพิ่มหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ด้วยการต่อติดเชิงเคมีจะให้เมโซพอร์ซิลิกาตัดแปรที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบมากกว่า และสามารถปรับปริมาณหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวได้ง่าย แต่มีจุดด้อยคือการกระจายของหมู่ฟังก์ชันภายในรูพรุนของเมโซพอร์ซิลิกา

ไม่สม่ำเสมอ กล่าวคือหมู่ฟังก์ชันส่วนใหญ่ถูกติดบริเวณปากรูพรุน ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดต่ำลง และเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ที่อยู่ใกล้กัน [21]

2.8 การตัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิกาด้วยหมู่เอมีน

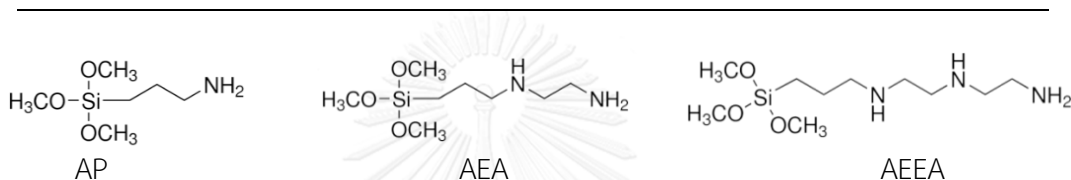
การตัดแปรพื้นผิวมีโซพอร์สซิลิกาด้วยหมู่เอมีน (รูปที่ 2.13) ยังคงได้รับการศึกษาอย่างต่อเนื่อง เพราะมีโซพอร์สที่ฟังก์ชันด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์มีประสิทธิภาพสูงในการนำไปประยุกต์ในงานด้านการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย คาร์บอนไดออกไซด์ หรือโลหะหนัก การนำส่งผ่านยา และการเร่งปฏิกิริยา [12-20, 33-36] อย่างไรก็ตามยังมีขีดจำกัดในการตัดแปรพื้นผิวของ HMS ด้วยหมู่เอมีนที่มีขนาดใหญ่และปริมาณที่สูง การตัดแปรพื้นผิวส่งผลให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างและสมบัติความพรุนลดลง ดังแสดงในตารางที่ 2.2 เนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่เอมีนกับหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งหมู่เอมีนอาจก่อให้เกิดอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกับหมู่ไฮดรอกซิลภายในรูพรุน จึงส่งผลให้โครงสร้างของรูพรุนเกิดการยุบตัว



รูปที่ 2.13 ลักษณะพื้นผิวของวัสดุมีโซพอร์สซิลิกาที่ตัดแปรด้วยหมู่เอมีน

ตารางที่ 2.2. สมบัติความพรุนและโครงสร้างของ HMS ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิดต่างๆ [36]

Material	Surface area (m ² /g)	Loading (mmol/g)	2 θ (°)	d ₁₀₀ (nm)
HMS	687-712	0	2.1	5.1
HMS-AP	62-65	1.8	-	-
HMS-AEA	120-220	1.6	-	-
HMS-AEEA	245-314	1.1	-	-



2.9 ยางธรรมชาติ (natural rubber)

2.9.1 ความหมายของน้ำยาง

น้ำยาง (latex) มาจากภาษาละติน หมายถึง ของเหลว (liquid) หรือของไหล (fluid) ในบางครั้งก็มีการให้ความหมายว่าเป็นของเหลวหรือของไหลที่มีลักษณะคล้ายน้ำนม (milky) โดยเฉพาะของไหลที่มีส่วนประกอบของน้ำ ในระยะเวลา 10 ปี ก่อนศตวรรษที่ 19 นักพฤกษศาสตร์ให้ความหมายของน้ำยางว่าเป็นน้ำจากเนื้อเยื่อพืชที่มีลักษณะคล้ายน้ำนม สีขาว ต่อมากลางศตวรรษที่ 19 น้ำยางจึงเป็นคำที่ใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรมยาง ความหมายของน้ำยางทางด้านวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์และเทคโนโลยีเป็นสารพอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวแบบคอลลอยด์ในตัวกลางที่มีน้ำเป็นส่วนประกอบ ดังนั้นน้ำยางธรรมชาติที่ได้จากต้นยางพารา *Hevea brasiliensis* จึงเป็นสารพอลิเมอร์ของอนุภาคยางที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกระจายตัวอยู่ในตัวกลางน้ำ ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น มีสมบัติเชิงกลดี มีความยืดหยุ่น (elastic) สูง มีความเหนียว (toughness) มีความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) สูง และสามารถยึดติดกับวัสดุอื่น เช่น โลหะและสิ่งทอได้ดี จึงสามารถนำไปใช้งานทางวิศวกรรมได้หลากหลายมากขึ้น [37]

2.9.2 ส่วนประกอบของน้ำยางสด

น้ำยางจากต้นยางพาราขณะที่ยังสดจะมีสีขาวหรือสีครีม สามารถไหลได้เองโดยอิสระ มีความหนืดประมาณ 12-15 เซนติพอยส์ (centipoises) ความหนาแน่นประมาณ 0.975-0.980 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรและ สภาพกรดเบส (pH) 6.5-7.0 รูปร่างของอนุภาคยางเป็นรูปกลมหรือรูปลูกแพร์ ขนาด 0.05-5 ไมโครเมตร โดยสัดส่วนของส่วนประกอบของน้ำยางสดแสดงไว้ในตารางที่ 2.3 น้ำยางสดเป็นสารแขวนลอยของอนุภาคยางในของเหลวที่เรียกว่า ซีรัม (serum) อนุภาคยางดังกล่าวเป็นสารพอลิเมอร์ไฮโดรคาร์บอนที่มีชื่อทางเคมีว่า 1,4-พอลิไอโซพรีน ที่มีโครงสร้างโมเลกุลแบบซิส (*cis*-1,4-polyisoprene) ประกอบด้วยมอนอเมอร์ของไอโซพรีน (isoprene) ซึ่งมีคาร์บอน 5 อะตอมกับไฮโดรเจน 8 อะตอม ต่อกันจำนวนมากเป็นสายโซ่โมเลกุลยาว [37]



รูปที่ 2.14 สูตรโครงสร้างของไอโซพรีนและพอลิไอโซพรีน [37]

ส่วนประกอบของน้ำยางสด แบ่งได้ 2 ส่วนหลัก คือ

1. ส่วนที่เป็นยาง (dry rubber content, DRC) เป็นอนุภาคยางของไอโซพรีนที่เชื่อมต่อกัน ประมาณ 2000-5000 หน่วย ต่อ 1 โมเลกุล
2. ส่วนที่ไม่ใช่ยาง (non-rubber content) เป็นส่วนประกอบอื่นๆทั้งหมดที่ไม่ใช่ยาง มีสารประกอบต่างๆหลายชนิด เช่น น้ำตาล โปรตีน ไขมัน คาร์ทีนอยด์ เกลลิ่งแร้ เอนไซม์ และสารประกอบไนโตรเจน เป็นต้น

ตารางที่ 2.3 สัดส่วนของส่วนประกอบของน้ำยางสด [38]

ส่วนประกอบ	สัดส่วน (%โดยน้ำหนัก)
ปริมาณของแข็งทั้งหมด (ส่วนที่เป็นเนื้อยางและไม่ใช่เนื้อยาง)	36
สารจำพวกโปรตีน	1-1.5
สารจำพวกเรซิน	2-2.5
เถ้า	1
น้ำตาล	1
น้ำ	58-59

2.9.3 ยางแปรรูปขั้นต้น

ยางแปรรูปขั้นต้นได้มาจากวัตถุดิบ คือ น้ำยางสดที่ได้จากการกรีดต้นยางพารา มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวคล้ายน้ำมัน ต้องเติมสารรักษาสภาพน้ำยางไม่ให้น้ำยางจับตัวเป็นก้อนก่อนเวลาที่ต้องการ ซึ่งการนำน้ำยางสดมาแปรรูปเป็นยางแปรรูปขั้นต้นสามารถจำแนกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

1. ยางแห้ง แบ่งตามกรรมวิธีการผลิตเป็น 3 ประเภท คือ

1.1 ยางแบบธรรมชาติผลิตโดยวิธีดั้งเดิม ได้แก่ ยางแผ่นรมควัน ยางแผ่นผึ่งแห้ง ยางเครพ

1.2 ยางแบบระบุคุณภาพมาตรฐานซึ่งผลิตโดยมีเงื่อนไขการระบุคุณภาพมาตรฐานตามสากล ได้แก่ ยางแห้งมาตรฐาน

1.3 ยางแบบอื่นๆ ที่มีวิธีการผลิตเฉพาะตัว เพื่อให้ได้ผลผลิตเหมาะสมกับงานขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ชนิดใดชนิดหนึ่งโดยเฉพาะหรือเพื่อวัตถุประสงค์จะปรับปรุงสมบัติบางประการของยางธรรมชาติ ได้แก่ ยางที่มีความหนืดคงที่ ยางเทอร์โมพลาสติก ยางอิพอกซีไดซ์ ยางผง ยางเหลว เป็นต้น

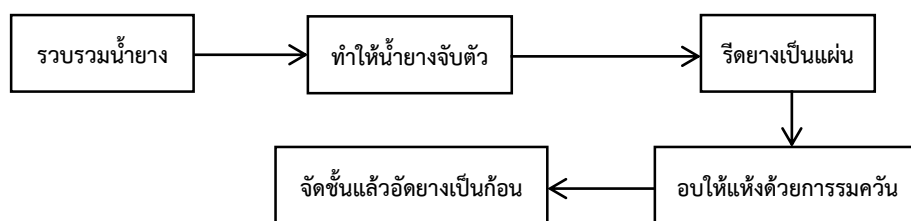
2. ของเหลว ได้แก่ น้ำยางชั้น ซึ่งมี 2 ประเภท คือ

2.1 น้ำยางชั้นธรรมดาที่ไม่ผ่านการตัดแปรด้วยสารเคมีหรือวิธีการใดๆ เพื่อให้โมเลกุลของยางเปลี่ยนไป

2.2 น้ำยางชั้นที่ผ่านกระบวนการตัดแปรด้วยสารเคมีหรือการฉายรังสีให้โมเลกุลของยางเปลี่ยนแปลง เรียกว่า “น้ำยางคงรูป” หรือ “น้ำยางพรีวัลคาไนซ์”

- ยางแผ่นรมควัน (ribbed smoked sheet; RSS)

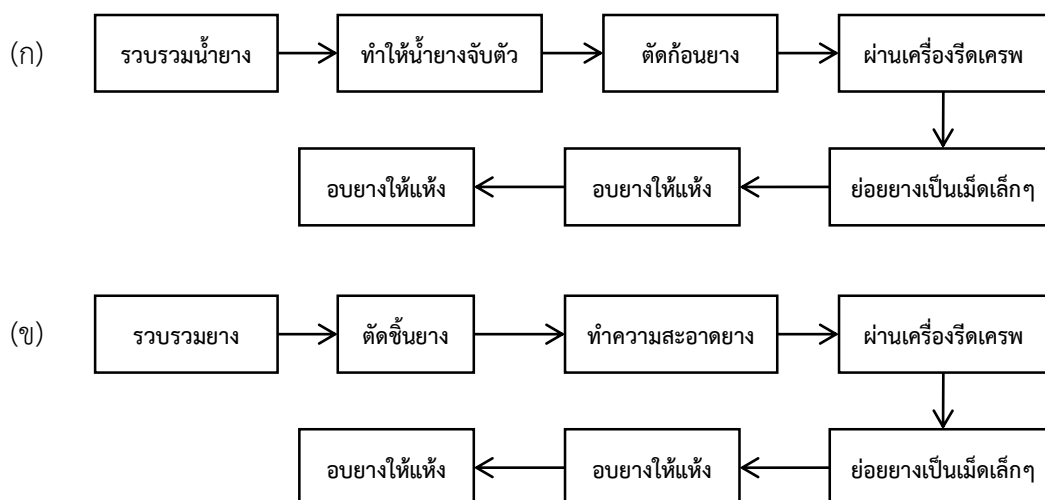
ยางแผ่นได้จากการนำน้ำยางสดมาใส่ในตะกอนจากนั้นจึงเติมน้ำเพื่อเจือจางน้ำยางให้มีปริมาณเนื้อยางแห้งเหลือเพียงร้อยละ 12-18 ก่อนเติมกรดเพื่อให้ยางจับตัวกันและแยกตัวออกจากน้ำหลังจากนั้นจึงนำไปรีดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องรีดยางแผ่น ล้างน้ำและทำให้แห้ง ซึ่งการทำให้แห้งนี้ทำได้ 2 วิธี คือ 1) นำไปตากแดดหรือผึ่งในอากาศร้อนเพื่อไล่ความชื้น ยางที่ได้เรียกว่า ยางแผ่นผึ่งแห้ง (air dried sheet; ADS) และ 2) นำไปอบรมควันที่อุณหภูมิประมาณ 60-70 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 3-4 วัน ยางที่ได้เรียกว่า ยางแผ่นรมควัน (ribbed smoked sheet; RSS) ดังแสดงในรูปที่ 2.16 ยางแผ่นรมควันแบ่งออกเป็นชั้นลำดับด้วยสายตา (ตามปริมาณสิ่งสกปรกหรือสิ่งปนเปื้อนในยาง) โดยชั้นที่ 1 จัดเป็นเกรดที่ดีที่สุดไปจนถึงชั้นที่ 5 ซึ่งเป็นเกรดที่ต่ำที่สุด ภายหลังจากที่แผ่นยางแห้งสนิทจะถูกนำมาอัดให้เป็นก้อนทาทัลคัม (talc) ที่บริเวณพื้นผิวของก้อนยางเพื่อป้องกันการเกาะติดกันระหว่างการขนส่ง



รูปที่ 2.15 กระบวนการผลิตยางแผ่นรมควัน [37]

- ยางแท่ง (standard thai rubber; STR)

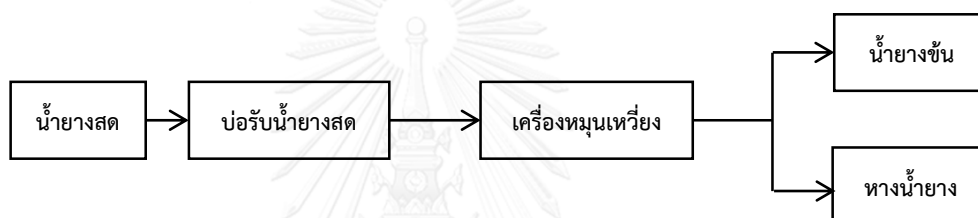
เนื่องด้วยยางแผ่นมีการจัดลำดับชั้นด้วยสายตาซึ่งให้ผลที่ไม่แน่นอนอุตสาหกรรมยางส่วนใหญ่ในปัจจุบันจึงเริ่มเปลี่ยนมาใช้ยางแท่งเป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์แทน เนื่องจากยางแท่งมีคุณภาพสม่ำเสมอกว่ายางแผ่นและผ่านการทดสอบเพื่อจัดลำดับชั้นคุณภาพตามหลักวิชาการ โดยพิจารณาจากปริมาณของสิ่งสกปรกที่มีอยู่ในยางเป็นสำคัญ นอกจากนั้นก็อาจพิจารณาตัวแปรอื่นร่วมด้วย เช่น ปริมาณเถ้า (ash content) ดัชนีความอ่อนตัว (plasticity retention index; PRI) ฯลฯ ปัจจุบันประเทศไทยมีมาตรฐานยางแท่งที่เรียกว่า Standard Thai Rubber (STR) (เดิมเรียกว่า Technically Specified Rubber (TSR)) โดยมีการกำหนดให้ยางแท่ง STR ประกอบด้วยลำดับชั้นยาง 8 ชั้น ได้แก่ STR 5L, STR 5, STR 10, STR 20, STR XL, STR 5CV, STR 10CV, STR 20CV ยางแท่งสามารถผลิตได้จากทั้งน้ำยางและยางแห้ง (รูปที่ 2.17) โดยมีหลักการคือ เริ่มต้นนำยางมาทำให้เป็นก้อนเล็กๆ (ถ้าเป็นจากน้ำยางก็ต้องผ่านการจับตัวน้ำยางให้เป็นก้อนยางก่อน) เพื่อให้ง่ายต่อการชำระล้างสิ่งสกปรกออกไปและทำให้แห้งในชั้นตอนถัดไป หลังจากอบยางให้แห้งด้วยอากาศร้อนแล้วก็จะนำยางแห้งก้อนเล็กๆนี้ไปอัดให้เป็นแท่งมาตรฐานขนาด 330x670x170 มิลลิเมตร น้ำหนักประมาณ 33.33 กิโลกรัม



รูปที่ 2.16 กระบวนการผลิตยางแท่ง (ก) จากน้ำยางและ (ข) จากยางแห้ง [37]

- น้ำยางข้น (concentrated latex)

เนื่องจากน้ำยางสดที่กรี๊ดได้จากต้นยางมีปริมาณน้ำมากเกินไป ไม่เหมาะที่จะนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์และทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการขนส่ง จึงต้องนำน้ำยางที่ได้นี้ไปผ่านกระบวนการปั่นเหวี่ยง (centrifugation) เพื่อลดปริมาณน้ำในน้ำยางสดจนกระทั่งได้น้ำยางที่มีปริมาณเนื้อยางแห้งเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 30 เป็นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก (รูปที่ 2.18) น้ำยางที่ได้นี้เรียกว่า น้ำยางข้น (concentrated latex) โดยจะต้องเติมสารรักษาสภาพ เช่น แอมโมเนีย หรือ แอมโมเนียร่วมกับสารอื่นลงไปเพื่อป้องกันการบูดเน่าของน้ำยาง จึงทำให้น้ำยางสามารถเก็บไว้ได้นาน

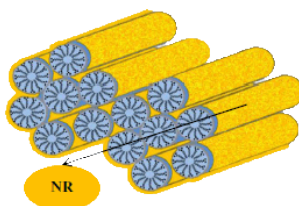


รูปที่ 2.17 กระบวนการผลิตน้ำยางข้น [37]

2.10 คอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกา

การสังเคราะห์คอมพอสิตของพอลิเมอร์/มีโซพอร์สซิลิกายังคงได้รับการศึกษาอย่างต่อเนื่อง เพราะพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิกาถูกปกคลุมด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก ถึงแม้จะผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่อินทรีย์แล้วก็ยังมีหมู่ไฮดรอกซิลที่เหลือในมีโซพอร์สซิลิกาส่งผลให้เกิดการดูดซับน้ำและความชื้นได้ง่าย ทำให้ประสิทธิภาพของการใช้งานลดลง เมื่อเร็ว ๆ นี้มีงานวิจัยที่ศึกษาการสังเคราะห์คอมพอสิตของยางธรรมชาติกับมีโซพอร์สซิลิกาผ่านวิธีอินซิทูโซล-เจล (*in situ* sol-gel method) (รูปที่ 2.19) เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำและมีสภาพขั้วเข้ากับ TEOS ได้ดี ซึ่งจากการศึกษาพบว่า วัสดุคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกาที่ได้นั้นมีพื้นที่ผิวสูง ปริมาตรรูพรุนสูง และสภาพชอบน้ำลดลง [11] นอกจากนี้เมื่อนำวัสดุคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกามาดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่ซัลโฟนิค ($-SO_3H$) สามารถนำไปประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) ของกรดอินทรีย์กับเอทา

นอล โดยมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่ามีโซพอร์ซิลิกาตัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่ซิลโพนิก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้กับสารตั้งต้นกรดอินทรีย์ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่และมีสภาพขี้ด [28, 29]



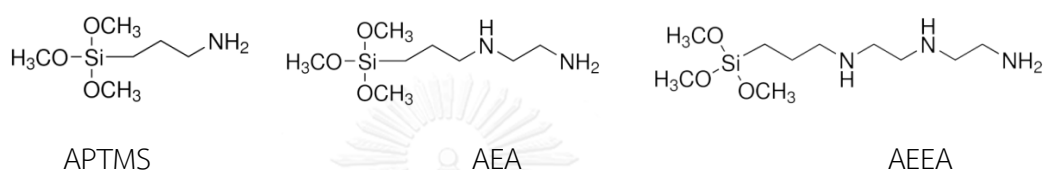
รูปที่ 2.18 วัสดุคอมโพสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกา [11]

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Nuntang และคณะ [11] ศึกษาการเตรียมคอมโพสิตของยางธรรมชาติ/HMS (NR/HMS composites) เพื่อลดสภาพชอบน้ำ (hydrophilicity) บนพื้นผิวของ HMS ด้วยยางธรรมชาติ การสังเคราะห์ใช้วิธีอินซิโทล-เจล โดยมี TEOS เป็นซิลิกาตั้งต้น DDA เป็นสารกำหนดโครงสร้าง และเตตระไฮโดรฟิวแรน (tetrahydrofuran, THF) เป็นตัวทำละลาย ทำการศึกษาผลของอัตราส่วน โดยโมล TEOS: DDA: H₂O: THF: NR ในช่วง 0.1: 0.3–0.7: 2.94–5.89: 0.37–0.74: 0.01–0.02 ที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของคอมโพสิตที่เตรียมได้ จากการทดลองพบว่า คอมโพสิต NR/HMS ยังมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบและความพรุนสูง โมเลกุลของยางธรรมชาติที่แทรกตัวในโครงสร้างของ HMS ส่งผลให้เซลล์หน่วยของเฮกซะโกนอล (hexagonal unit cell) ขยายตัว และความหนาของผนังรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้น คอมโพสิต NR/HMS ที่สังเคราะห์ได้ในภาวะที่เหมาะสมมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนที่สูง (570 ตารางเมตรต่อกรัม และ 2.0 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ) และการกระจายขนาดรูพรุนแคบ (narrow pore size distribution) นอกจากนี้การเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติและพื้นผิวของ HMS ช่วยลดการดูดซับน้ำ

Delaney และคณะ [33] ศึกษาการสังเคราะห์ HMS ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ TEOS เป็นซิลิกาตั้งต้น และโดเดซิลเอมีน (dodecylamine, DDA) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง จากนั้นตัดแปรพื้นผิวของ HMS ให้มีหมู่ฟังก์ชันเอมีนอินทรีย์ด้วยวิธีการต่อติดเชิงเคมี โดยใช้อะมิโนไซเลน 3 ชนิด ได้แก่ 3-อะมิโนโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-aminopropyltrimethoxysilane, APTMS)

3-(2-อะมิโนเอทิลอะมิโน)โพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane, AEA) และ 3-[2-(2-อะมิโนเอทิลอะมิโน)เอทิลอะมิโน]โพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilane, AEEA) (รูปที่ 2.19) จากการทดลองพบว่า รูพรุนของ HMS ที่ผ่านการตัดแปรพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลนชนิดต่างๆ มีขนาดใกล้เคียงกัน (ประมาณ 20 อังสตรอม) แต่พื้นที่ผิวจำเพาะมีแนวโน้มลดลงเมื่อหมู่เอมีนอินทรีย์มีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น ดังนั้น HMS ที่ตัดแปรพื้นผิวด้วย APTMS จึงมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด (1268 ตารางเมตรต่อกรัม)



รูปที่ 2.19 โครงสร้างของอะมิโนไซเลนชนิดต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัยของ Delaney และคณะ [10]

Kun และคณะ [34] ศึกษาการสังเคราะห์ HMS ตัดแปรด้วยหมู่เอมีนผ่านการควบแน่นร่วมด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ TEOS เป็นซิลิกาตั้งต้น DDA เป็นสารกำหนดโครงสร้าง และ APTES เป็นไซเลนตั้งต้น สัดส่วนขององค์ประกอบในการสังเคราะห์เป็นดังนี้ อัตราส่วนโดยโมลของ TEOS: APTES เท่ากับ 0.94: 0.06 และอัตราส่วนโดยโมลของ TEOS: เอทานอล เท่ากับ 0.94: 9.66 จากการทดลองพบว่า เมื่อทำการปรับสัดส่วนของ APTES ให้น้อยลงและเพิ่มสัดส่วนของตัวทำละลายเอทานอลให้มากขึ้น ทำให้ได้ HMS ที่ตัดแปรด้วยหมู่เอมีนที่มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบสูง รูพรุนมีขนาดใหญ่ และพื้นที่ผิวจำเพาะสูง แสดงให้เห็นว่าสัดส่วนหรือความเข้มข้นของไซเลนตั้งต้นมีความสำคัญต่อการกระจายตัวของอะมิโนไซเลนในสารละลาย และเป็นปัจจัยสำคัญที่กำหนดความเป็นระเบียบของโครงสร้างมีโซพอร์ซิลิกา

Lee และคณะ [35] ศึกษาการสังเคราะห์ HMS ตัดแปรด้วยหมู่เอมีนผ่านการควบแน่นร่วมด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ TEOS เป็นซิลิกาตั้งต้น และ DDA เป็นสารกำหนดโครงสร้าง งานวิจัยนี้ศึกษาผลของชนิดไซเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์แตกต่างกัน 2 ชนิด ได้แก่ APTES และ 3-เมอร์แคปโทโพรพิลไตรเอทอกซีไซเลน (3-mercaptopropyltrimethoxysilane, MPTMS) สัดส่วนขององค์ประกอบในการสังเคราะห์ดังนี้ อัตราส่วนโดยโมลของ TEOS: APTES เท่ากับ 4: 1 และอัตราส่วนโดยโมลของ TEOS: DDA เท่ากับ 4: 1 จากการทดลองพบว่า การตัดแปรพื้นผิว HMS ด้วยอะมิโนไซเลนและเมอร์แคปโทไซเลนพร้อมกันส่งผลให้วัสดุที่ได้มีความเป็นระเบียบของโครงสร้าง พื้นที่ผิวจำเพาะ และ

ปริมาตรของรูพรุนต่ำกว่า การดัดแปรพื้นผิว HMS ด้วยเมอร์แคปโทไซเลนเพียงชนิดเดียว แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างต่างกันสองหมู่พร้อมกัน ส่งผลให้เกิดการรบกวนการก่อโครงสร้างของ HMS

Bois และคณะ [36] ศึกษาการสังเคราะห์ HMS ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนผ่านการควบแน่นร่วมด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ TEOS เป็นซิลิกาตั้งต้น DDA เป็นสารกำหนดโครงสร้าง และ 3-อะมิโนโพรพิลไตรเอทอกซีไซเลน (3-aminopropyltriethoxysilane, APTES) เป็นไซเลนตั้งต้น สัดส่วนขององค์ประกอบในการสังเคราะห์เป็นดังนี้ อัตราส่วนโดยโมลของ TEOS: APTES เท่ากับ 0.85: 0.15 และอัตราส่วนโดยโมลของ TEOS: เอทานอล เท่ากับ 0.85: 5 จากการทดลองพบว่า การดัดแปรพื้นผิวส่งผลให้โครงสร้างของวัสดุที่ได้มีความเป็นระเบียบและสมบัติความพรุนลดลง เนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงระหว่างหมู่เอมีนกับหมู่ไซลานอลภายในรูพรุน จึงทำให้โครงสร้างรูพรุนเกิดการยุบตัว



บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้

1. เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate: TEOS, AR grade, 99%, Sigma Aldrich)
2. โดเดซิลเอมีน (dodecylamine: DDA, AR grade, 98%, Sigma Aldrich)
3. 3-อะมิโนโพรพิลเมทอกซีไซเลน (3-aminopropyltrimethoxysilane: APS, AR grade, 97%, Sigma Aldrich)
4. 3-(2-อะมิโนเอทิลอะมิโน)โพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-(2-aminoethylamino)propyl trimethoxysilane: AEA, AR grade, 97%, Sigma Aldrich)
5. 3-[2-(2-อะมิโนเอทิลอะมิโน)เอทิลอะมิโน]โพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilane: AEEA, technical grade, >80%, Sigma Aldrich)
6. เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran: THF), AR grade, 99.5%, QREC)
7. เอทานอลบริสุทธิ์ (absolute ethanol: C_2H_5OH , AR grade, 99.5%, Merck)
8. เอทานอลเชิงพาณิชย์ (commercial ethanol: C_2H_5OH , 95%,)
9. กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid: H_2SO_4 , AR grade, >95%, Sigma Aldrich)
10. ยางธรรมชาติ (natura rubber: NR, STR-5L)
11. น้ำกลั่น (DI water)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

1. ปีกเกอร์ ขนาด 25 50 250 และ 500 มิลลิลิตร (beaker)
2. ขวดก้นกลม ขนาด 250 มิลลิลิตร (round bottle)
3. กระจกตวง ขนาด 50 มิลลิลิตร (cylinder)
4. ขวดแก้วพร้อมฝาปิด ขนาด 250 มิลลิลิตร (laboratory bottle with PP-screw cap)
5. หลอดหยด (dropper)

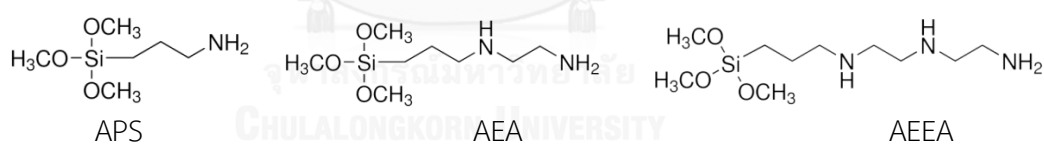
6. แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic stirring bar)
7. กระดาษกรองเบอร์ 42 (filter paper no.42)
8. ช้อนตักสาร (spatula)
9. แท่งแก้วคนสาร (stirring rod)
10. ขวดบรรจุเอทานอล (ethanol bottle)
11. กรวยบุชเนอร์ (buchner funnel)
12. โถดูดความชื้น (desiccator)
13. อ่างน้ำมันซิลิโคน (silicone oil bath)
14. เครื่องกวนแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
15. เทอร์โมคัปเปิลสำหรับวัดอุณหภูมิ (thermocouple)
16. ตู้อบไฟฟ้า (electric oven)
17. ปั๊มสุญญากาศ (vacuum pump)

3.3 การเตรียมวัสดุ HMS และ NR/HMS ที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีน

การเตรียมวัสดุเฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกา (HMS) ใช้อัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบ ดังนี้ 0.05 TEOS: 0.02 DDA: 2.94 H₂O: 0.74 THF สำหรับวัสดุ HMS ดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีน (HMS-NH₂) ที่เตรียมได้ในภาวะต่างๆจะใช้สัญลักษณ์เป็น HMS-*nN-m* โดย *n* คือ 1 2 และ 3 ซึ่งแทนชนิดของอะมิโนซิลเลน (aminosilane) ได้แก่ APS AEA และ AEEA ตามลำดับ (รูปที่ 3.1) และ *m* แสดงสัดส่วนโดยโมล (mole fraction) ของอะมิโนซิลเลนต่อผลรวมทั้งหมดของอะมิโนซิลเลนและ TEOS สำหรับวัสดุคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/เฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกา (NR/HMS) เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบดังนี้ 0.0074 NR: 0.05 TEOS: 0.02 DDA: 2.94 H₂O: 0.74 THF สำหรับวัสดุ NR/HMS ดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีน (NR/HMS-NH₂) ที่เตรียมได้ในภาวะต่างๆจะใช้สัญลักษณ์เป็น NR/HMS-*nN-m* โดย *n* และ *m* มีความหมายเช่นเดียวกับกรณี HMS-NH₂ ดังแสดงในตารางที่ 3.1

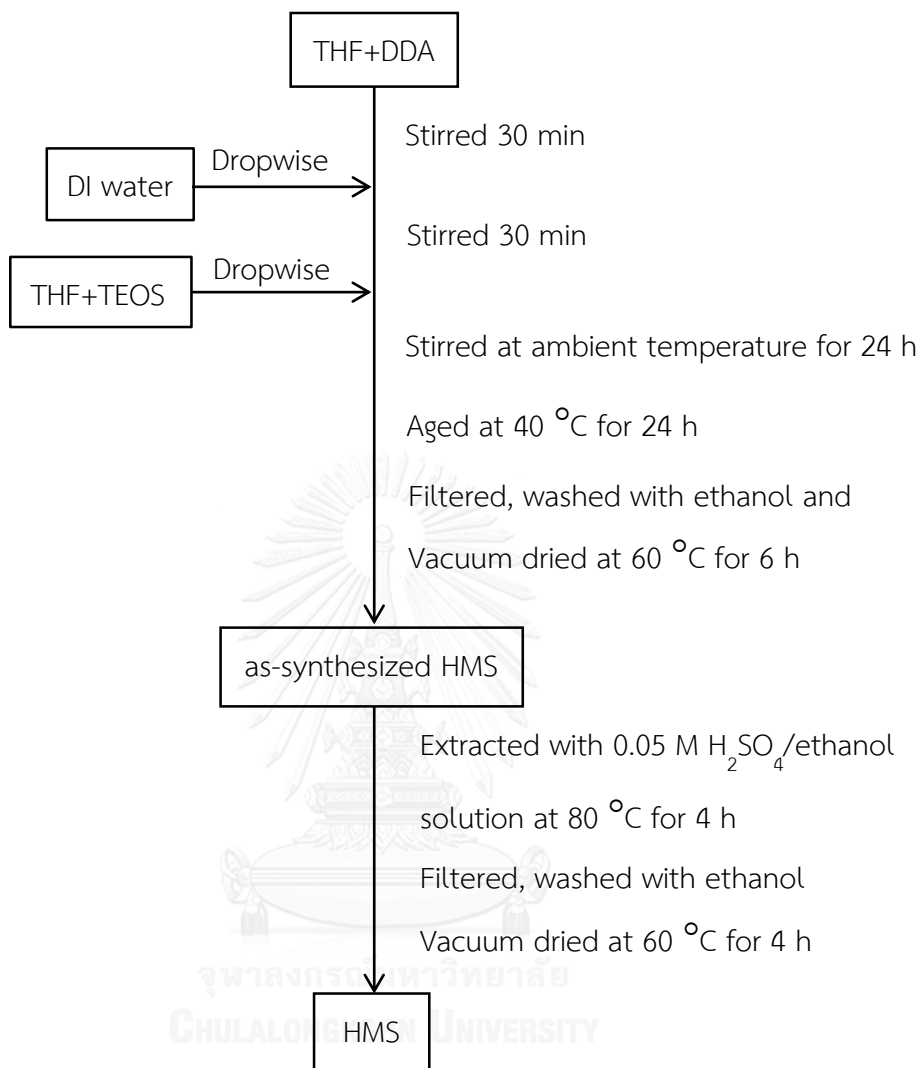
ตารางที่ 3.1 สรุปสัดส่วนขององค์ประกอบที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ HMS NR/HMS HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂

Material	Molar composition			
	TEOS	APS	AEA	AEEA
HMS	0.0504	-	-	-
HMS-1N-0.05	0.0504	0.0027	-	-
HMS-1N-0.10	0.0504	0.0056	-	-
HMS-1N-0.15	0.0504	0.0089	-	-
HMS-2N-0.05	0.0504	-	0.0027	-
HMS-3N-0.05	0.0504	-	-	0.0027
NR/HMS	0.0504	-	-	-
NR/HMS-1N-0.05	0.0504	0.0027	-	-
NR/HMS-1N-0.10	0.0504	0.0056	-	-
NR/HMS-1N-0.15	0.0504	0.0089	-	-



รูปที่ 3.1 โครงสร้างของอะมิโนไซเลนชนิดต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

3.3.1 การเตรียม HMS



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียม HMS

(1) ตวง THF ปริมาตร 45 มิลลิลิตร และชั่ง DDA ปริมาณ 3.75 กรัม ผสมรวมกันในขวดแก้วพร้อมฝาปิด ขนาด 250 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที ได้สารละลายใสไม่มีสี

(2) ชั่งน้ำกลั่น ปริมาณ 53.05 กรัม ค่อยๆ หยดน้ำลงในขวดแก้วพร้อมฝาปิดที่มีสารละลาย DDA ใน THF ที่เตรียมได้จากข้อ (1) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที ได้ของผสมเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น

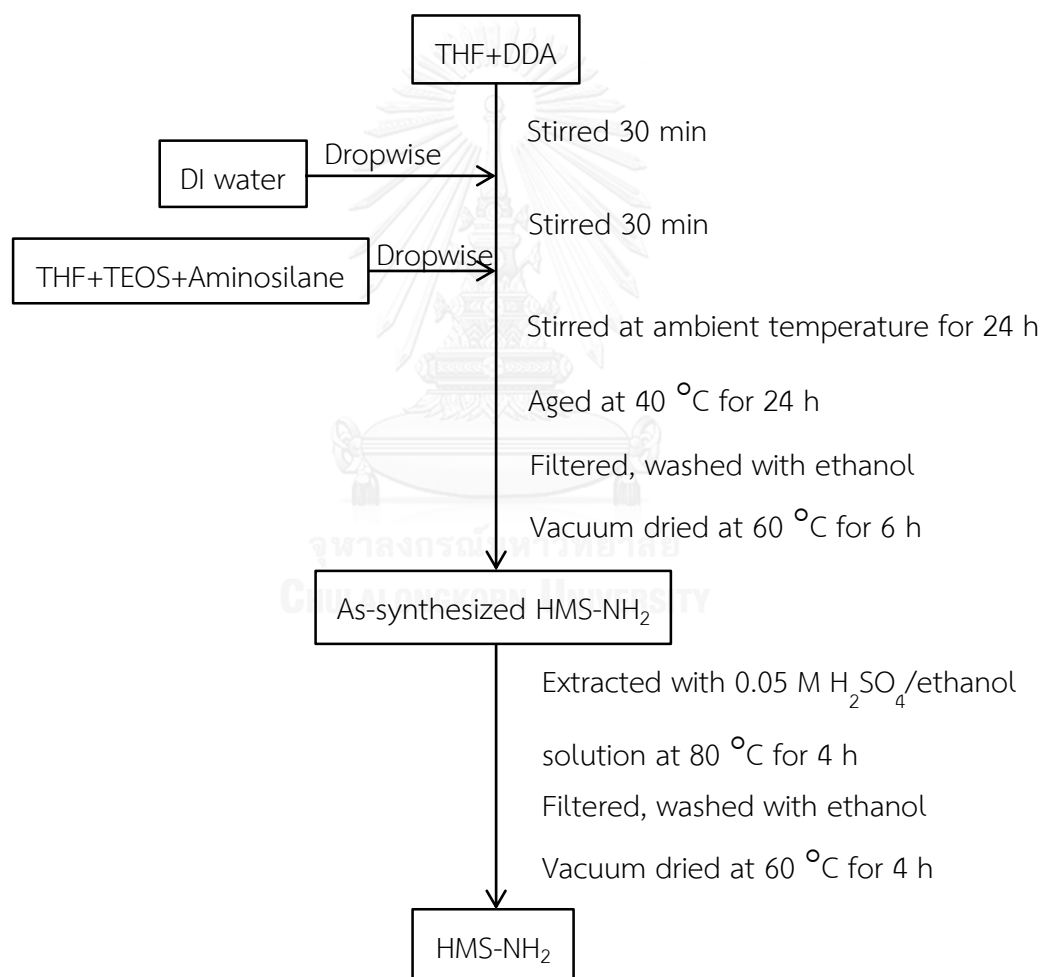
(3) เตรียมสารละลายผสมระหว่าง TEOS ปริมาณ 10.5 กรัม ผสมกับ THF ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ในปิกรอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที ได้สารละลายใสไม่มีสี

(4) ค่อยๆ หยดสารละลายในข้อ (3) ลงในของผสมในข้อ (2) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้ของผสมเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น

(5) นำของผสมที่เตรียมได้ไปบ่ม (aging) ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

(6) นำของผสมที่ได้ไปกรอง จากนั้นล้างด้วยเอทานอล 200 มิลลิลิตร นำไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำ เอทานอลและ THF ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นผงของแข็งสีขาว

3.3.2 การเตรียม HMS-NH₂



รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียม HMS-NH₂

(1) ตวง THF ปริมาตร 45 มิลลิลิตร และซัง DDA ปริมาณ 3.75 กรัม ผสมรวมกันในขวดแก้ว พร้อมฝาปิด ขนาด 250 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที ได้สารละลายใสไม่มีสี

(2) ซังน้ำกลั่น ปริมาณ 53.05 กรัม ค่อยๆ หยดน้ำลงในขวดแก้วพร้อมฝาปิดที่มีสารละลาย DDA ใน THF ที่เตรียมได้จากข้อ (1) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที ได้ของผสมเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น

(3) เตรียมสารละลายผสมระหว่างอะมิโนไซเลนและ TEOS ในสัดส่วนโดยโมลที่คำนวณได้ในตารางที่ 3.1 เพื่อศึกษาผลของชนิดและปริมาณของอะมิโนไซเลน จากนั้นผสมกับ THF ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 5 นาที ได้สารละลายใสไม่มีสี ในกรณีการศึกษาผลของอุณหภูมิและระยะเวลาในการบ่มจะใช้สารละลายผสมระหว่าง APS กับ TEOS ที่อัตราส่วนโดยโมล APS : TEOS = 0.0504:0.0027 ผสมกับ THF ปริมาตร 15 มิลลิลิตร

(4) ค่อยๆ หยดสารละลายในข้อ (3) ลงในของผสมในข้อ (2) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมงได้ของผสมเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น

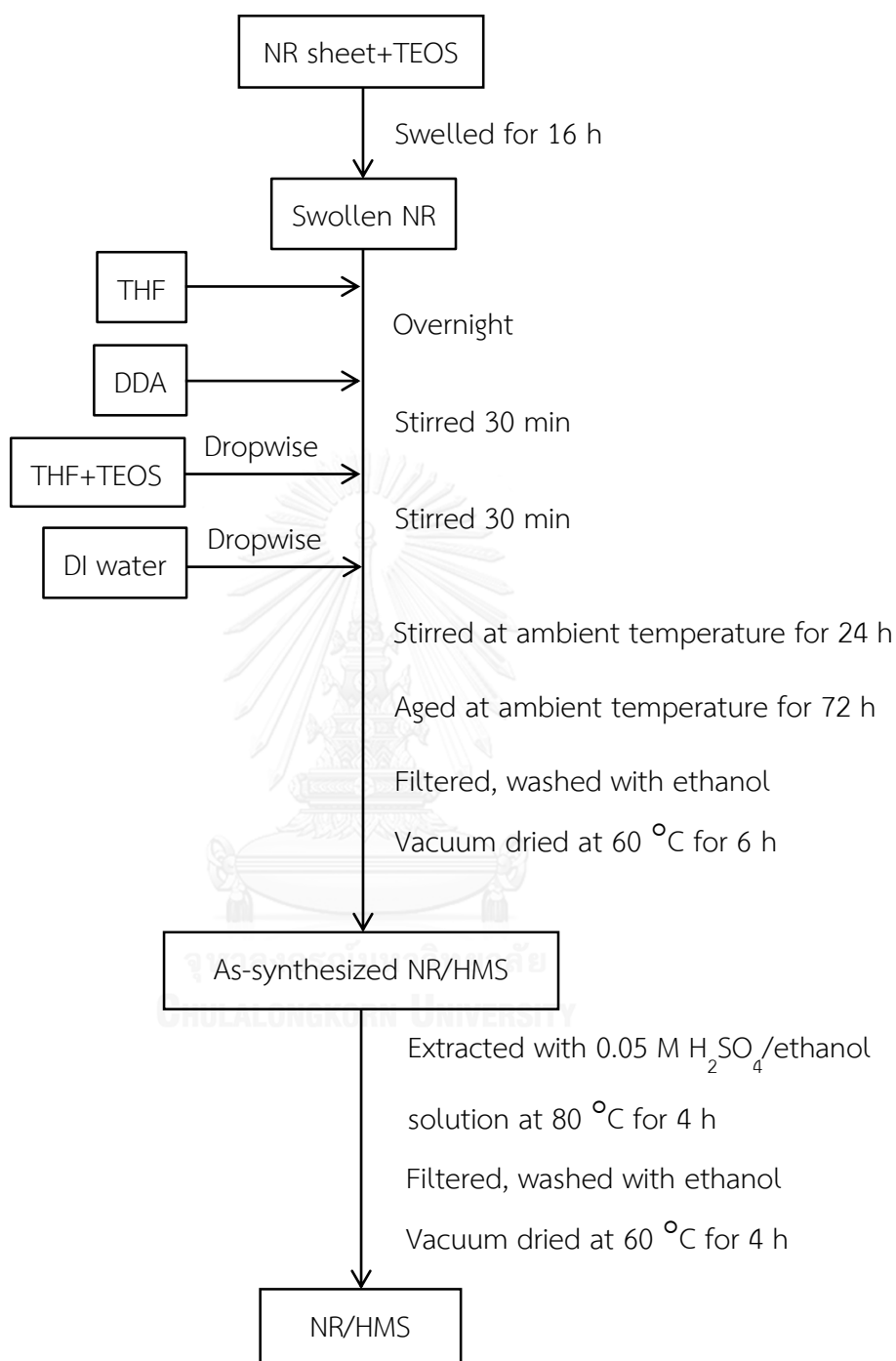
(5) นำสารผสมที่เตรียมได้ไปบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการควบแน่นของซิลิกาที่สมบูรณ์มากขึ้น ในกรณีการศึกษาผลของภาวะในการบ่มจะแปรอุณหภูมิและเวลาดังแสดงในตารางที่ 3.2

(6) นำของผสมที่ได้ไปกรอง จากนั้นล้างด้วยเอทานอล 200 มิลลิลิตร แล้วนำไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำ เอทานอลและ THF ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นผงของแข็งสีขาว

ตารางที่ 3.2 ภาวะในการบ่มสำหรับการเตรียม HMS-1N-0.05

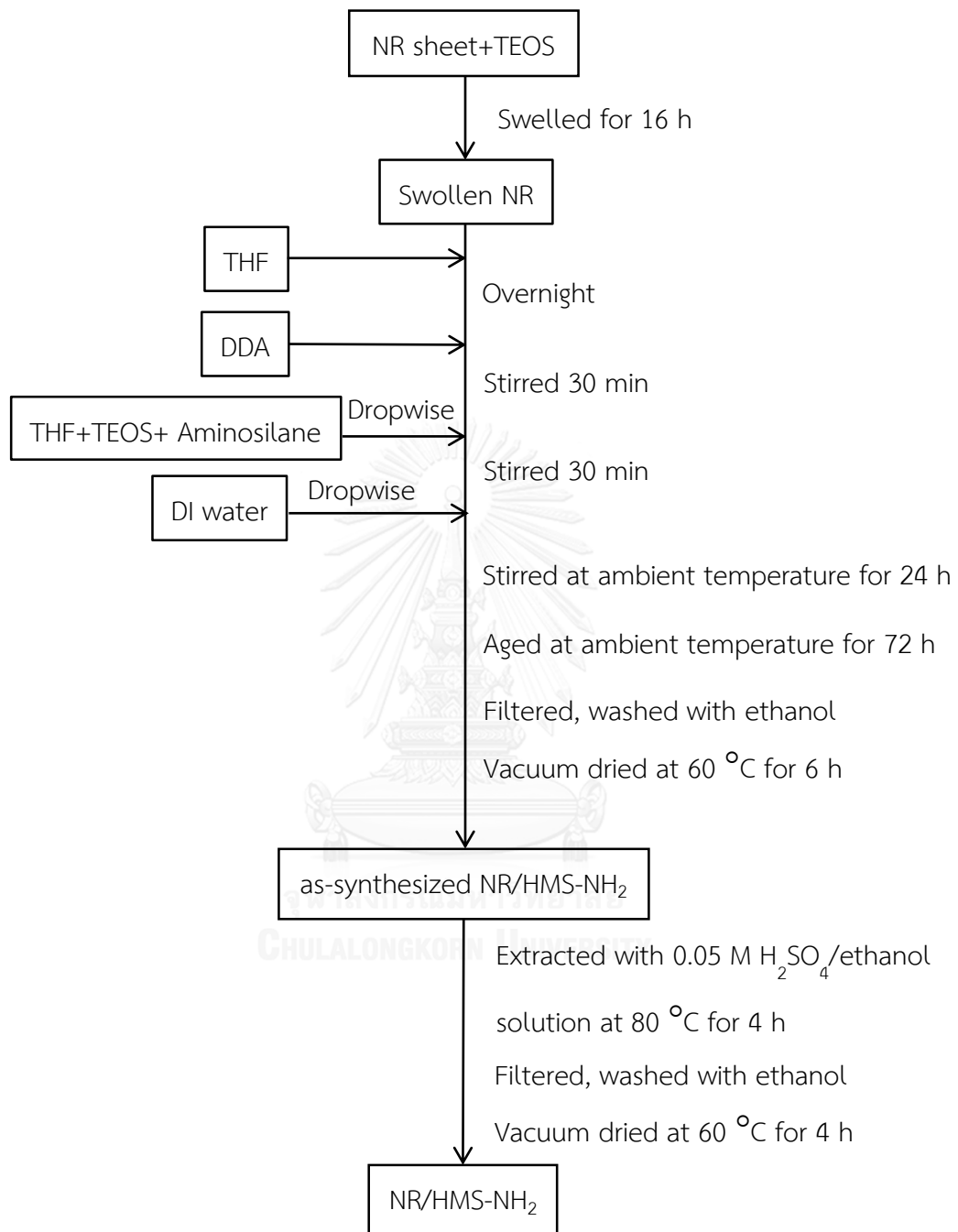
Material	Aging temperature (°C)	Aging time (h)
HMS-1N-0.05-Am-24H	ambient	24
HMS-1N-0.05-40-24H	40	24
HMS-1N-0.05-60-24H	60	24
HMS-1N-0.05-40-2H	40	2
HMS-1N-0.05-40-48H	40	48

3.3.5 การเตรียม NR/HMS



รูปที่ 3.4 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียม NR/HMS

- (1) ชั่งยางแห้ง 0.50 กรัม ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ และชั่ง TEOS ปริมาณ 7.00 กรัม แล้วผสมรวมกันในขวดแก้วพร้อมฝาปิด ขนาด 250 มิลลิลิตร แช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 16 ชั่วโมง
- (2) แยก TEOS ที่เหลือจากการแช่ยางแห้งออก นำไปชั่งเพื่อหาปริมาณ TEOS ที่ถูกอุ้มไว้ในเนื้อยาง ซึ่งเนื้อยางที่อุ้ม TEOS มีลักษณะนิ่มสีขาวขุ่น
- (3) นำชิ้นยางที่ผ่านการแช่ด้วย TEOS มาละลายใน THF ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ในขวดแก้วพร้อมฝาปิด ขนาด 250 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้ของผสมเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น
- (4) ตวง THF ปริมาตร 30 มิลลิลิตร เทลงในของผสมในข้อ (3) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที ได้ของผสมเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น
- (5) ชั่ง DDA ปริมาณ 3.75 กรัม ค่อยๆ หยดลงในของผสมในข้อ (4) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที ได้ของผสมเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น
- (6) เตรียมสารละลายผสมระหว่าง TEOS ปริมาณ 8.50 กรัม ผสมรวมกับ THF ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 5 นาที ได้สารละลายใสไม่มีสี
- (7) ค่อยๆ หยดสารละลายในข้อ (6) ลงในของผสมในข้อ (5) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที
- (8) ชั่งน้ำกลั่น ปริมาณ 53.05 กรัม ค่อยๆ หยดน้ำลงในขวดแก้วพร้อมฝาปิดที่มีสารละลาย DDA ใน THF ที่เตรียมได้จากข้อ (7) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้ของผสมเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น
- (9) นำของผสมที่เตรียมได้ไปปมที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง เพื่อเกิดการเกิดการควบแน่นของซิลิกาที่สมบูรณ์มากขึ้น
- (10) ตวงเอทานอล 50 มิลลิลิตร เทลงในของผสมในข้อ (8) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้โมเลกุลของยางเกิดการหดตัวและตกตะกอน
- (11) นำของผสมที่ได้ไปกรอง จากนั้นล้างด้วยเอทานอล 200 มิลลิลิตร แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำ เอทานอลและ THF ตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเป็นผงของแข็งสีขาว

3.3.6 การเตรียม NR/HMS-NH₂รูปที่ 3.5 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียม NR/HMS-NH₂

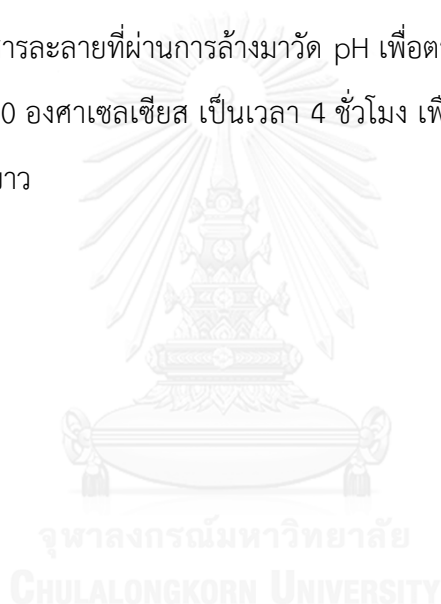
- (1) ชั่งยางแห้ง 0.50 กรัม ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ และชั่ง TEOS ปริมาณ 7.00 กรัม แล้วผสมรวมกันในขวดแก้วพร้อมฝาปิด ขนาด 250 มิลลิลิตร แช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 16 ชั่วโมง
- (2) แยก TEOS ที่เหลือจากการแช่ยางแห้งออก นำไปชั่งเพื่อหาปริมาณ TEOS ที่ถูกอุ้มไว้ในเนื้อยาง ซึ่งเนื้อยางที่อุ้ม TEOS ที่อยู่ในเนื้อยางมีลักษณะนุ่มสีขาวขุ่น
- (3) นำชิ้นยางที่ผ่านการแช่ด้วย TEOS มาละลายใน THF ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ในขวดแก้วพร้อมฝาปิด ขนาด 250 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้ของผสมเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น
- (4) ตวง THF ปริมาตร 30 มิลลิลิตร เทลงในของผสมในข้อ (3) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที ได้ของผสมเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น
- (5) ชั่ง DDA ปริมาณ 3.75 กรัม ค่อยๆ หยดลงในของผสมในข้อ (4) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที ได้ของผสมเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น
- (6) เตรียมสารละลายผสมระหว่างอะมิโนไซเลนและ TEOS ปริมาณ 8.50 กรัม ผสมรวมกับ THF ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ในปิ๊กเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 5 นาที ได้สารละลายใสไม่มีสี
- (7) ค่อยๆ หยดสารละลายในข้อ (6) ลงในของผสมในข้อ (5) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที
- (8) ชั่งน้ำกลั่น ปริมาณ 53.05 กรัม ค่อยๆ หยดน้ำลงในขวดแก้วพร้อมฝาปิดที่มีสารละลาย DDA ใน THF ที่เตรียมได้จากข้อ (7) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้ของผสมเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น
- (9) นำของผสมที่เตรียมได้ไปปมที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง เพื่อเกิดการเกิดการควบแน่นของซิลิกาที่สมบูรณ์มากขึ้น
- (10) ตวงเอทานอล 50 มิลลิลิตร เทลงในของผสมในข้อ (9) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้โมเลกุลของยางเกิดการหดตัวและตกตะกอน
- (11) นำของผสมที่ได้ไปกรอง จากนั้นล้างด้วยเอทานอล 200 มิลลิลิตร แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำ เอทานอลและ THF ตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเป็นผงของแข็งสีขาว

3.3.7 การสกัดสารกำหนดโครงสร้างออกจาก HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂

(1) ตวงเอทานอลบริสุทธิ์ปริมาตร 150 มิลลิลิตร และซังกรดซัลฟิวริกปริมาณ 0.7746 กรัม ผสมรวมกันในขวดก้นกลม ขนาด 250 มิลลิลิตร ได้สารละลายใสไม่มีสีซึ่งมีความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 0.05 โมลาร์

(2) ซังวัสดุที่เตรียมได้ปริมาณ 3.00 กรัม นำไปสกัดด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกในข้อ (1) ผ่านเครื่องควบแน่นชนิดรีฟลักซ์ (reflux condenser) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

(3) นำของผสมที่ได้ไปกรอง จากนั้นล้างด้วยเอทานอลประมาณ 1500 มิลลิลิตร เพื่อกำจัดกรดซัลฟิวริก จากนั้นนำสารละลายที่ผ่านการล้างมาวัด pH เพื่อตรวจสอบความเป็นกลางนำไปอบในตู้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดเอทานอล ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นผงของแข็งสีขาว



3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂

3.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffraction (XRD)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หรือ X-ray diffraction เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างหรือ ภูมิภาคผลึกของวัสดุแบบไม่ทำลายตัวอย่าง เครื่อง XRD ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover (รูปที่ 3.6) กำหนดภาวะในการวิเคราะห์ไว้ดังนี้ ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ (Cu K α) 15.406 นาโนเมตร แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ อัตราการสแกน 0.02 องศาต่อวินาที และมุมตกกระทบ (2θ) ในช่วง 0.5 ถึง 10 องศา การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่าง (ประมาณ 0.5 ถึง 1 กรัม) บนภาชนะรองรับตัวอย่าง (sample holder) โดยเกลี่ยให้ผิวของตัวอย่างเรียบเสมอกับขอบของภาชนะรองรับตัวอย่าง จากนั้นนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง

ผลการวิเคราะห์แสดงเป็นรูปแบบ XRD (XRD pattern) ซึ่งพล็อตระหว่างมุม 2θ และสัญญาณการตรวจนับ (count per second, cps) สำหรับงานวิจัยนี้ข้อมูลที่ได้สามารถระบุโครงสร้างแบบมีโซ (mesostructure) และความเป็นระเบียบของโครงสร้าง (structural order) นอกจากนี้ยังให้ข้อมูลเกี่ยวกับระยะระหว่างระนาบ (d spacing) และขนาดหน่วยเซลล์ (unit cell parameter) ของวัสดุ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂



รูปที่ 3.6 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover

(1) ระยะระหว่างระนาบ สามารถคำนวณได้จากเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามสมการของแบรจ (Bragg's equation) ดังแสดงในสมการที่ (3.1)

$$d \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

เมื่อ d คือ ระยะระหว่างระนาบ, นาโนเมตร (interplanar spacing, nm)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์, นาโนเมตร (wavelength, nm)

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบผลึก, องศา (angle between the X-ray and plane, degree)

n คือ จำนวนเต็มแทนอันดับการเลี้ยวเบน ($n=1$)

(2) ระยะซ้ำกัน (repeating distance) จากรูพรุนตรงกลางของโครงสร้างเฮกซะโกนอล สามารถคำนวณจากระนาบผลึก (100) ของวัสดุ HMS และ NR/HMS ตัดแปรด้วยเอมีน ที่มีหน่วยเซลล์แบบหกเหลี่ยม จึงคำนวณได้จากสมการที่ (3.2)

$$a_0 = 2 d_{100}/3^{1/2} \quad (3.2)$$

เมื่อ a_0 คือ ระยะซ้ำกันจากรูพรุนตรงกลางของโครงสร้างเฮกซะโกนอล, นาโนเมตร (repeat distance, nm)

d_{100} คือ ระยะระหว่างระนาบ (100), นาโนเมตร (interplanar spacing of (100), nm)

3.4.2 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดฟิลด์อีมิชชัน: Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)

Field emission scanning electron microscopy เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาสัณฐานวิทยา (morphology) เพื่อพิสูจน์ทราบลักษณะรูปร่าง ขนาดอนุภาค รวมทั้งให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของวัสดุ เช่น การจัดเรียงตัวและการกระจายตัวของอนุภาค เครื่อง FE-SEM ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ HITACHI รุ่น SU5000 (รูปที่ 3.7) มีการติดตั้งแหล่งกำเนิดพลังงานจาก ZrO/W Schottky emitter แรงดันไฟฟ้า 30 กิโลโวลต์ และมีกำลังขยายสูงถึง 600000 เท่า การเตรียมตัวอย่างใช้วิธีโรยผงตัวอย่างประมาณ 0.5 ถึง 1 มิลลิกรัม บนเทปคาร์บอนที่ติดบนภาชนะทองเหลืองเป็นตัวรองรับ แล้วนำไปเคลือบผิวด้วยทองคำ จากนั้นนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง

ผลการวิเคราะห์แสดงเป็นรูปภาพสามมิติของพื้นผิวตัวอย่างในบริเวณที่ต้องการในช่วงกำลังขยาย 50000 ถึง 300000 เท่า สำหรับงานวิจัยนี้ข้อมูลที่ได้นำมาใช้ระบุขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของอนุภาค HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถอธิบายสมบัติความพรุนของวัสดุ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂ โดยขนาดวงฮีสเทอรีซิสจะแปรผกผันกับขนาดอนุภาค ยกตัวอย่างเช่น อนุภาคที่มีขนาดเล็กจะมีขนาดวงฮีสเทอรีซิสใหญ่กว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่



รูปที่ 3.7 กล้อง Field emission scanning electron microscope ยี่ห้อ HITACHI รุ่น SU5000

3.4.3 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน: Transmission electron microscopy (TEM)

Transmission electron microscopy เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) เพื่อพิสูจน์ทราบลักษณะโครงสร้างรูพรุน เครื่อง TEM ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2010 (รูปที่ 3.8) ซึ่งมีการติดตั้งแหล่งกำเนิดพลังงานสูงจากขดลวดทั้งสแตนท์ที่มีความเข้มของลำแสงอิเล็กตรอนเท่ากับ 200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ภายใต้ภาวะสุญญากาศ และมีกำลังขยายสูงถึง 1500000 เท่า การวิเคราะห์เริ่มจากเตรียมตัวอย่าง (ประมาณ 0.5 ถึง 1 มิลลิกรัม) ผสมลงในเอทานอลที่ใช้เป็นตัวกลางของเหลวและสั่นด้วยคลื่นความถี่สูง (ultrasonication) เพื่อเพิ่มการกระจายตัวของอนุภาค จากนั้นเตรียมตัวอย่างบนภาชนะทองเหลืองที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ โดยไม่จำเป็นต้องเคลือบผิวตัวอย่างด้วยวัสดุนำไฟฟ้า จากนั้นนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง

ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปของภาพสองมิติของพื้นผิวตัวอย่างในบริเวณที่ต้องการในช่วงกำลังขยาย 20000 ถึง 400000 เท่า สำหรับงานวิจัยนี้ข้อมูลที่ได้สามารถระบุโครงสร้างของรูพรุนของวัสดุ NR/HMS-NH₂



รูปที่ 3.8 กล้อง Transmission electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2010

3.4.4 เทคนิควิเคราะห์สมบัติการสลายตัวทางความร้อน: Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA)

การวิเคราะห์สมบัติการสลายตัวทางความร้อนเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและเสถียรภาพของวัสดุเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เครื่อง TG/DTA ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Pyris Diamond (รูปที่ 3.9) โดยชั่งตัวอย่างประมาณ 10 มิลลิกรัม ใส่ในภาชนะรองรับตัวอย่าง จากนั้นนำไปวางบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง กำหนดภาวะในการวิเคราะห์ไว้ดังนี้ อุณหภูมิที่ใช้ทดสอบในช่วง 50 ถึง 1000 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้อากาศที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที

ผลการวิเคราะห์แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่สูญเสียไป (weight loss, TG) และอัตราการสูญเสียน้ำหนัก (differential thermogravimetry, DTG) ของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงไปในช่วงอุณหภูมิต่างๆ สำหรับงานวิจัยนี้ข้อมูลที่ได้สามารถนำไปวิเคราะห์กลไกการสลายตัว (decomposition) ของหมู่เอมีนอินทรีย์ในวัสดุ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂



รูปที่ 3.9 เครื่อง Thermogravimetric/differential thermal analyzer ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Pyris Diamond

3.4.5 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Fourier transform infrared spectroscopy เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว และองค์ประกอบของวัสดุ โดยสังเกตการปรากฏแถบการดูดกลืน (absorption band) รังสีอินฟราเรดของพันธะชนิดต่างๆ ในตัวอย่างที่เกิดจากการกระตุ้นและการสั่นของโมเลกุลด้วยรังสีอินฟราเรด เครื่อง FTIR ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Spectrum One (รูปที่ 3.10) กำหนดภาวะในการวิเคราะห์ไว้ดังนี้ ใช้โหมดแบบ Attenuated Total Reflectance (ATR-FTIR) ที่ภาวะอุณหภูมิห้อง จำนวนสแกนทั้งหมด 64 สแกนในช่วงเลขคลื่น (wavenumber) 400 ถึง 4000 เซนติเมตร⁻¹ ที่ความละเอียดในการสแกน (resolution) 4 เซนติเมตร⁻¹ การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่างประมาณ 10 มิลลิกรัม ใส่ในภาชนะรองรับตัวอย่าง จากนั้นนำไปวางบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง

ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปสเปกตรัม FTIR ของร้อยละการส่องผ่าน (%transmittance) ในช่วงเลขคลื่น (wavenumber) 400 ถึง 4000 เซนติเมตร⁻¹ สำหรับงานวิจัยนี้ข้อมูลที่ได้สามารถนำไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของวัสดุ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂



รูปที่ 3.10 เครื่อง Fourier transform infrared spectroscopes ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Spectrum One

3.4.6 เทคนิคการวัดการดูดซับเชิงกายภาพของแก๊สไนโตรเจน: N_2 physisorption measurement

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และการกระจายขนาดรูพรุนของวัสดุอาศัยเทคนิคการวัดการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนบนพื้นที่ผิวของวัสดุ (N_2 adsorption-desorption measurement) ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส โดยใช้เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020 (รูปที่ 3.11) การวิเคราะห์เริ่มจากเตรียมพื้นผิวดตัวอย่าง โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้นและสิ่งปนเปื้อนที่ดูดซับบนผิวดตัวอย่างออกไป ป้อนแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ทำการวัดปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและความดันย่อยที่เปลี่ยนแปลงไป

ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปของไอโซเทิร์มการดูดซับและการคาย (adsorption-desorption isotherm) ในช่วงความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P_0) 0.01 ถึง 1 ข้อมูลที่ได้สามารถนำมาคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET specific surface area; S_{BET}) ด้วยวิธีของบรูเนอร์-เอมเมทท์-เทลเลอร์ (Brunauer-Emmett-Teller, BET) ในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.02 ถึง 0.20 ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (total pore volume; V_T) สามารถหาได้จากปริมาณการดูดซับไนโตรเจนที่ความดันสัมพัทธ์ 0.990 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (pore diameter; D_p) ใช้สมการของบาร์เรต-จอยเนอร์-เฮเลนดา (Barret-Joyner-Halenda, BJH) สำหรับการหาพื้นที่ผิวภายนอกรูพรุน (external specific surface area; S_{ext}) และปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ (mesopore volume; V_p) ใช้วิธี t-plot ของข้อมูลในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.50 ถึง 0.80 โดยใช้ความชันและระยะตัดแกน Y ของเส้นตรงที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนกับความหนาเชิงสถิติ (statistical thickness)



รูปที่ 3.11 เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020



3.4.7 เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ และออกซิเจน: CHNS/O elemental analysis

CHNS/O elemental analysis เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของสารอินทรีย์ต่างๆ ได้แก่ ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ และออกซิเจน โดยอาศัยการเผาไหม้ในอากาศอย่างรวดเร็ว (flash combustion) ที่อุณหภูมิประมาณ 1000 องศาเซลเซียส เพื่อเปลี่ยนธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารอินทรีย์ของตัวอย่างไปเป็นแก๊สที่สัมพันธ์กับธาตุนั้นๆ อย่างมีสัดส่วนที่แน่นอน เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ไอน้ำ (H_2O) แก๊สไนโตรเจน (N_2) และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) จากนั้นแก๊สเหล่านี้ก็จะถูกพาเข้าไปหาปริมาณของแต่ละธาตุ เครื่อง CHNS/O elemental analyzer ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ LECO รุ่น LECO 628 (รูปที่ 3.12) โดยชั่งตัวอย่างประมาณ 10 มิลลิกรัม ใส่ในภาชนะรองรับตัวอย่าง จากนั้นนำไปวางบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง ผลการวิเคราะห์แสดงร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน สำหรับงานวิจัยนี้ข้อมูลที่ได้สามารถนำไปคำนวณหาปริมาณหมู่เอมีนบนพื้นผิวของวัสดุ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂



รูปที่ 3.12 เครื่อง CHNS/O elemental analyzer ยี่ห้อ LECO รุ่น LECO 628

3.4.8 เทคนิคโซลิต-สเตทซิลิกอน-29 เมจิคแองเกิลสปินนิงนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี: Solid-state ^{29}Si MAS nuclear magnetic resonance spectroscopy (Solid-state ^{29}Si MAS NMR)

Solid-state ^{29}Si MAS nuclear magnetic resonance spectroscopy เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวัดระดับพลังงานที่แตกต่างกันของนิวเคลียสซิลิกอนที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก เพื่อใช้วิเคราะห์พันธะซิลิกอนในโครงสร้างของวัสดุในสถานะของแข็ง เครื่อง Solid-state NMR ที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ Bruker รุ่น Ascend 400WB (รูปที่ 3.13) การวิเคราะห์ใช้ตัวอย่างประมาณ 0.5 กรัม บรรจุในภาชนะรองรับตัวอย่าง จากนั้นนำไปวางบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง โดยใช้โหมดแบบครอสโพลาริเซชัน (cross polarization, CP) กำหนดภาวะในการวิเคราะห์ไว้ดังนี้ ความถี่สเปกโตรมิเตอร์ (spectrometer) 79.5 เมกะเฮิร์ต เวลาสัมผัส (CP contact time) 2.5 มิลลิวินาที เวลาดีเลย์ (delay time) 3 วินาที และจำนวนสแกน (number of scan) 3600 สแกน โดยใช้เตตระเมทิลไซเลน (tetramethylsilane, TMS) เป็นสารเทียบมาตรฐาน ผลการวิเคราะห์แสดงเป็นรูปแบบสเปกตรัม NMR ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (intensity) กับตำแหน่ง (chemical shift) ของสัญญาณ สำหรับงานวิจัยนี้ข้อมูลที่ได้สามารถระบุชนิดของพันธะซิลิกอนและยืนยันการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของวัสดุ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂



รูปที่ 3.13 เครื่อง Solid-state nuclear magnetic resonance spectrometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น Ascend 400WB

3.4.9 เทคนิคการวัดมุมสัมผัส: Contact angle measurement

การวัดมุมสัมผัสเป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาความชอบน้ำและความไม่ชอบน้ำของพื้นผิววัสดุซึ่งจะวัดมุมระหว่างเส้นสัมผัสของหยดน้ำที่ไม่เคลื่อนบนพื้นผิว จุดเริ่มต้นอยู่ ณ ตำแหน่งที่เป็นจุดสัมผัสของทั้งอากาศ ของเหลว และของแข็ง เครื่องวัด contact angle measurement ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ Ramé-hart รุ่น Standard goniometer model 200-F1 (รูปที่ 3.14) การวิเคราะห์ใช้ตัวอย่างประมาณ 0.5 กรัม นำไปอัดเป็นแผ่นและติดบนเทปกาวที่ติดอยู่บนกระจกสไลด์ ซึ่งเป็นภาชนะรองรับตัวอย่าง จากนั้นนำไปวางบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง ผลการวิเคราะห์แสดงเป็นรูปภาพของหยดน้ำบนผิวของตัวอย่าง สำหรับงานวิจัยนี้ข้อมูลที่น่ามาใช้วัดค่ามุมสัมผัสของบนพื้นผิวของวัสดุ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถอธิบายความไม่ชอบน้ำของพื้นผิววัสดุของวัสดุ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂



รูปที่ 3.14 เครื่องวัด contact angle measurement ยี่ห้อ Ramé-hart
รุ่น Standard goniometer model 200-F1

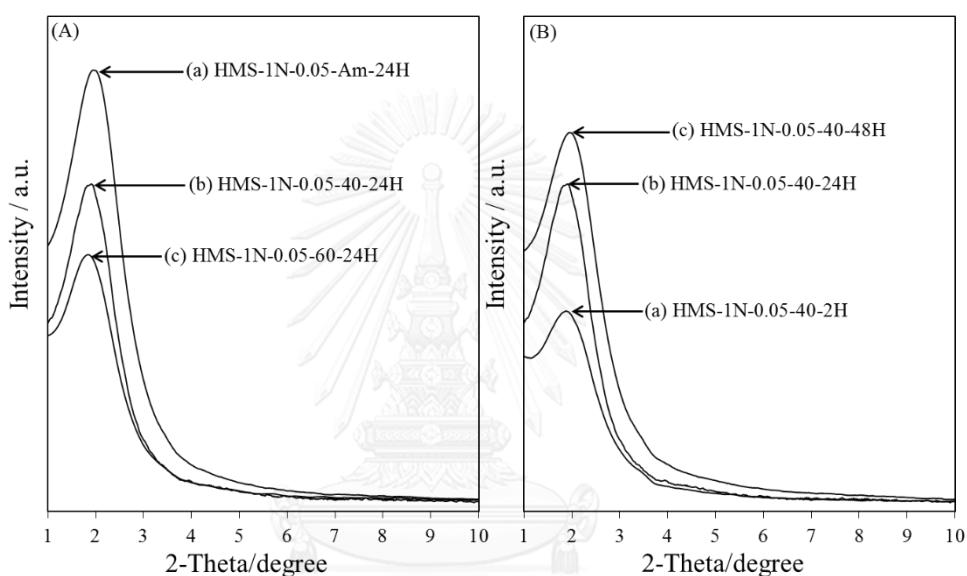
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์วัสดุ HMS และ HMS-NH₂

4.1.1 สมบัติเชิงโครงสร้างของ HMS และ HMS-NH₂

4.1.1.1 ผลของอุณหภูมิและระยะเวลาในการบ่ม

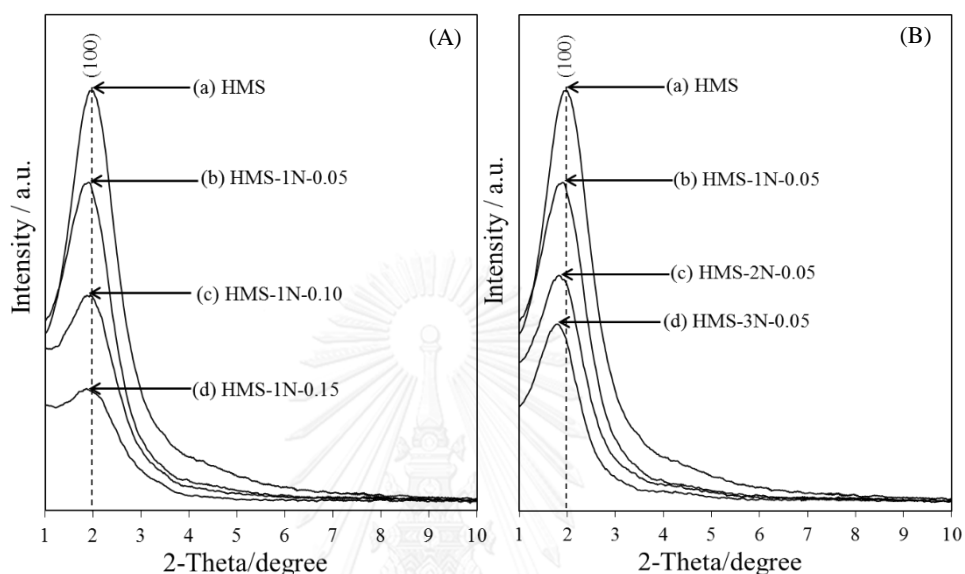


รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของ HMS-1N-0.05 ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่แตกต่างกัน: (A) ผลของอุณหภูมิในการบ่ม และ (B) ผลของระยะเวลาแตกต่างกันในการบ่ม

รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบ XRD ของ HMS-1N-0.05 ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิและระยะเวลาแตกต่างกัน พบว่า วัสดุแต่ละตัวแสดงพีค XRD ที่ 2theta ประมาณ $1-3^{\circ}$ ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบ (100) ในโครงสร้างของมีโซพอร์สแบบเฮกซะโกนอลที่มีโครงข่ายซิลิเกตแบบรูหนอน (wormhole-like silicate framework) [9, 11] สำหรับการศึกษาผลของอุณหภูมิในการบ่ม (รูปที่ 4.1A) พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการบ่มเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างมีความลดลง เนื่องจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะทำให้อัตราการควบแน่นของซิลิเกตเพิ่มขึ้น ส่งผลให้สารตั้งต้นมีเวลาในการจัดเรียงตัวน้อยลงและความเป็นระเบียบของโครงสร้างลดลง [39] กรณีผลของระยะเวลาในการบ่ม (รูปที่ 4.1B) พบว่า เมื่อ

ระยะเวลาในการบ่มเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างเพิ่มขึ้น เพราะระยะเวลาในการบ่มที่เพิ่มขึ้น จะทำให้การควบแน่นของซิลิกาเพิ่มขึ้นและมีเวลาในการจัดเรียงตัวมากขึ้น เป็นผลให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างเพิ่มขึ้น [40]

4.1.1.2 ผลของชนิดอะมิโนไซเลนและอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS)



รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ (A) อัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) แตกต่างกัน และ (B) ชนิดอะมิโนไซเลนแตกต่างกัน เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบ XRD ของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า วัสดุแต่ละตัวแสดงพีค XRD ที่ 2theta ประมาณ 1.75-2° ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบ (100) ในโครงสร้างของมีโซพอร์สแบบเฮกซะโกนอลที่มีโครงข่ายซิลิกาแบบรูพรุน นอกจากนี้ยังพบว่า HMS จะมีความเข้มของพีคสูงกว่า HMS-NH₂ และมีค่าลดลงเมื่อปริมาณและขนาดของอะมิโนไซเลนเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณและขนาดของอะมิโนไซเลนรบกวนการประกอบตัวเอง (self-assembly) ของสารกำหนดโครงสร้างและซิลิกา เกิดอย่างไรก็ตามความเป็นระเบียบที่ลดลง แสดงถึงการต่อติดของหมู่เอมีนในโครงสร้างของ HMS-NH₂ [34, 35, 41] นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณ APS และขนาดของอะมิโนไซเลนในวัสดุ HMS-NH₂ จะส่งผลให้ตำแหน่ง 2theta เลื่อนไปที่ค่าน้อยลง (1.96–1.86°) ซึ่งวัสดุ HMS-NH₂ ที่ดัดแปรด้วย APS

(HMS-1N) สามารถเพิ่มปริมาณ APS ได้สูงถึงร้อยละ 15 และสามารถดัดแปรด้วย AEEA ซึ่งมีจำนวนหมู่เอมีนในโมเลกุล 3 หมู่โดยที่โครงสร้างมีโซพอร์สแบบเฮกซะโกนอลยังมีความเป็นระเบียบอยู่

ตารางที่ 4.1 แสดงสมบัติเชิงโครงสร้างของ HMS และ HMS-NH₂ เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ APS และขนาดของอะมิโนไซเลนจะทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบ (100) (d_{100}) และระยะห่างจากตรงกลางรูพรุน (a_0) มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่อะมิโนโพรพิลในอะมิโนไซเลนกับหมู่เอมีนในโมเลกุลของ DDA ผ่านพันธะไฮโดรเจนส่งผลให้ช่องว่างระหว่างไมเซลล์กับผนังซิลิกามีค่าเพิ่มขึ้น [35, 41]

จากงานวิจัยที่ผ่านมา [36] ศึกษาการสังเคราะห์ HMS-NH₂ ที่มีปริมาณอะมิโนไซเลนสูงที่ร้อยละ 15 โดยใช้น้ำและเอทานอลเป็นตัวทำละลาย แต่โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลของ HMS-NH₂ ที่เตรียมได้นั้นเกิดการพังทลาย โดยสาเหตุเกิดจากพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่อะมิโนโพรพิลและซิลิเกต ($\equiv\text{SiO}^- \cdots \text{H}^+\text{NH}_2^-$) สำหรับงานวิจัยนี้ผู้วิจัยใช้ THF เป็นตัวทำละลายในการสังเคราะห์ ซึ่งมีส่วนช่วยในการลดอันตรกิริยาแบบพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่เอมีนในอะมิโนไซเลน สารกำหนดโครงสร้าง และซิลิกาส่งผลให้อะมิโนไซเลนมีการกระจายตัวได้มากขึ้น ทำให้ HMS-NH₂ ที่เตรียมได้นั้นยังคงมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลมีโซพอร์ส

ตารางที่ 4.1 สมบัติเชิงโครงสร้างของ HMS และ HMS-NH₂ เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

Sample ^a	d_{100} ^b (nm)	a_0 ^c (nm)
HMS	4.51	5.21
HMS-1N-0.05	4.60	5.32
HMS-1N-0.10	4.70	5.43
HMS-1N-0.15	4.75	5.49
HMS-2N-0.05	4.91	5.67
HMS-3N-0.05	5.02	5.80

^a Extracted samples

^b Interplanar spacing of (100) plane (d_{100}) obtained XRD analysis

^c The repeat distance (a_0) between the pore centers of the hexagonal structure was calculated from $a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$.

4.1.2 องค์ประกอบธาตุของ HMS และ HMS-NH₂

4.1.2.1 ผลของอุณหภูมิและระยะเวลาในการบ่ม

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณของหมู่เอมีนและร้อยละการเปลี่ยนแปลง APS ของ HMS และ HMS-NH₂ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) ร้อยละ 5 จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณของหมู่เอมีนบนพื้นผิวภายในรูพรุนที่ได้นั้นมีค่าน้อยกว่าปริมาณตามทฤษฎี อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่าง APS กับ TEOS ที่ไม่สมบูรณ์ [15] เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการบ่มพบว่า ปริมาณของหมู่เอมีนมีค่าเพิ่มขึ้น เพราะการเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นของสารตั้งต้นเร็วขึ้นจึงทำให้มีปริมาณหมู่เอมีนบนพื้นผิวเพิ่มขึ้น [39] นอกจากนี้เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการบ่มก็ให้ผลมีแนวโน้มเดียวกับการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งการเพิ่มระยะเวลาในการบ่มจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการควบแน่นของสารตั้งต้นได้มากขึ้น [40] จึงมีปริมาณหมู่เอมีนบนพื้นผิวเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน

ตารางที่ 4.2 ปริมาณของหมู่เอมีนและร้อยละการเปลี่ยน APS ของ HMS และ HMS-NH₂ เมื่อใช้ ภาวะการบ่มที่แตกต่างกัน

Sample	Amine concentration (mmol g ⁻¹)		%Conversion
	Theoretical	Experimental	
HMS-1N-0.05-Am-24H	0.81	0.65	80
HMS-1N-0.05-40-24H	0.81	0.71	88
HMS-1N-0.05-60-24H	0.81	0.74	92
HMS-1N-0.05-40-2H	0.81	0.64	78
HMS-1N-0.05-40-48H	0.81	0.76	93

4.1.2.2 ผลของชนิดอะมิโนไซเลนและอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS)

ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณของหมู่เอมีนและร้อยละการเปลี่ยนอะมิโนไซเลนของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่า HMS ไม่มีธาตุไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ แสดงให้เห็นว่า สามารถสกัด DDA ซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้างออกจากวัสดุได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อเพิ่ม ปริมาณของอะมิโนไซเลนจะส่งผลให้ปริมาณของหมู่เอมีนมีค่าเพิ่มขึ้น และร้อยละการเปลี่ยน (%conversion) ของ APS เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 88 เป็น 96 และ 98 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโม ลของ APS/(APS+TEOS) จากร้อยละ 5 เป็น 10 และ 15 ตามลำดับ เนื่องจากหมู่เอมีนนั้นมี สมบัติเป็นเบสซึ่งสามารถช่วยปฏิกิริยาการควบแน่นของซิลิเกตเพิ่มขึ้น [42] ดังนั้น HMS-NH₂ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) ร้อยละ 15 (HMS-1N- 0.15) จึงมีปริมาณหมู่เอมีนสูงสุด (2.16 mmol g⁻¹) ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนของ APS ที่ได้จาก งานวิจัยนี้มีค่าสูงกว่างานวิจัยที่ผ่านมา โดยการเตรียม HMS และ SBA-15 ที่ตัดแปรด้วยหมู่ เอมีนมีร้อยละการเปลี่ยนของอะมิโนไซเลน 80-84 [35,38] และ 83-87 [43] ตามลำดับ นอกจากนี้การเพิ่มขนาดของอะมิโนไซเลนยังส่งผลให้ปริมาณของหมู่เอมีนเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกัน เนื่องจากโมเลกุลของอะมิโนไซเลนขนาดใหญ่จะจำนวนหมู่เอมีนในสายโซ่

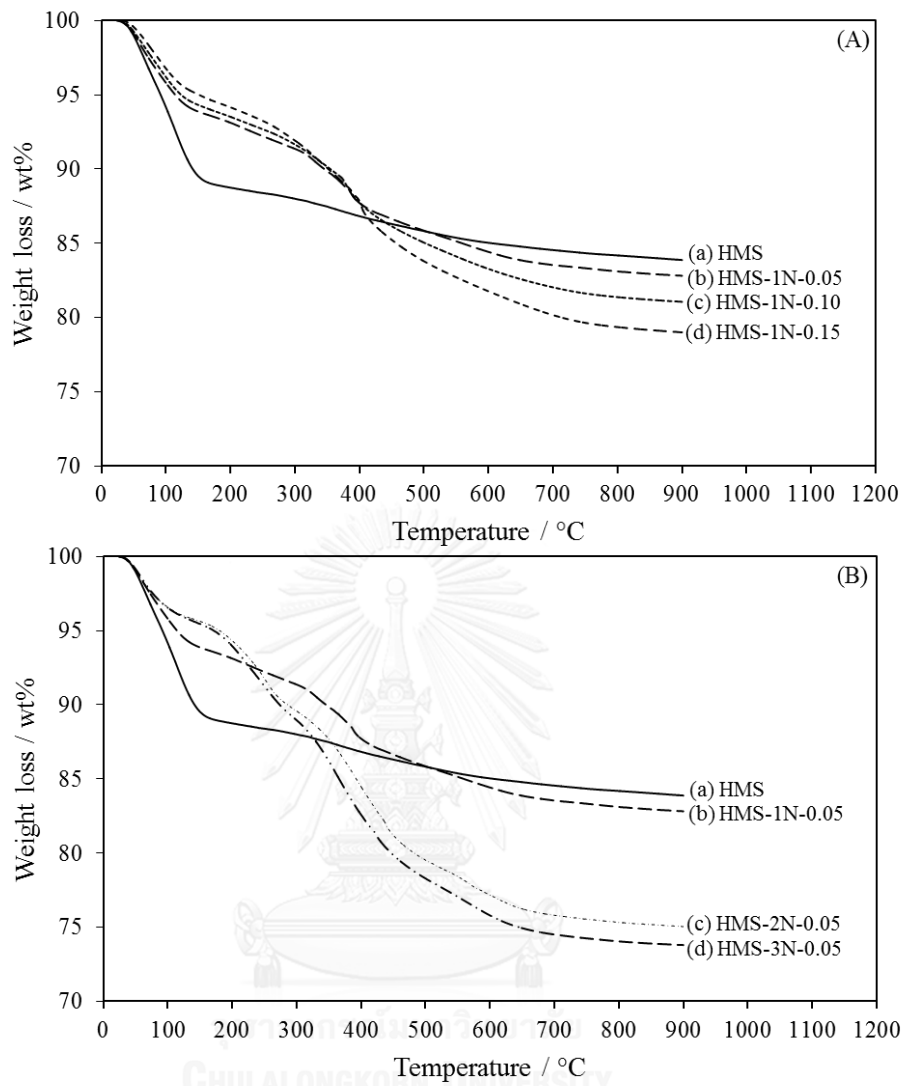
มากขึ้น ดังนั้น HMS-NH₂ ที่เตรียมโดย AEEA เป็นอะมิโนไซเลนที่อัตราส่วนโดยโมลของ AEEA/(AEEA+TEOS) ร้อยละ 5 (HMS-3N-0.05) จึงมีปริมาณหมู่เอมีนสูงสุด (2.16 mmol g⁻¹) และเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าวัสดุ HMS-NH₂ ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้มีปริมาณหมู่เอมีนสูงกว่า ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษาการสังเคราะห์มีโซพอร์ซิลิกาแบบทรงกลม (mesoporous silica spheres) มีปริมาณหมู่เอมีน 0.49–1.57 mmol g⁻¹ [13] และมีโซพอร์ซิลิกาแบบเฮกซะโกนอลมีปริมาณหมู่เอมีน 1.1–1.8 mmol g⁻¹ ซึ่งจากงานวิจัยนี้ทำให้ได้วัสดุ HMS-NH₂ ที่เตรียมมีปริมาณหมู่เอมีนที่สูงและยังคงมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลมีโซพอร์

ตารางที่ 4.3 ปริมาณของหมู่เอมีนและร้อยละการเปลี่ยนอะมิโนไซเลนของ HMS และ HMS-NH₂ เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

Sample	Amine concentration (mmol g ⁻¹)		%conversion
	Theoretical	Experimental	
HMS	0	0	-
HMS-1N-0.05	0.81	0.71	88
HMS-1N-0.10	1.54	1.47	96
HMS-1N-0.15	2.20	2.16	98
HMS-2N-0.05	1.57	1.50	96
HMS-3N-0.05	2.28	2.16	95

4.1.3 การสลายตัวทางความร้อนของ HMS และ HMS-NH₂

รูปที่ 4.3 แสดงกราฟการสูญเสียน้ำหนักของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่า HMS ไม่มีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 150-450 องศาเซลเซียส แสดงว่าสามารถสกัด DDA ซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้างออกจากวัสดุได้หมดซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ CHNO/S สำหรับวัสดุ HMS-NH₂ ที่ผ่านตัดแปรพื้นผิวด้วย APS (HMS-1N) ที่อัตราส่วนโดยโมลของอะมิโนไฮดรอกซิล (รูปที่ 4.3A) จะแสดงช่วงการสลายตัว 4 ขั้นตอน (ตารางที่ 4.4) ดังนี้ ขั้นที่ 1 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 50-150 องศาเซลเซียส เป็นการระเหยของความชื้นที่ดูดซับบนวัสดุและการสลายตัวของหมู่เอทอกซีที่เหลืออยู่ (remnant ethoxy group) เนื่องจาก TEOS เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสไม่สมบูรณ์ [15] โดยการสูญเสียน้ำหนักในช่วงนี้มีแนวโน้มลดลงเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ APS มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการตัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนส่งผลให้ปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวลดลง ขั้นที่ 2 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 150-300 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของหมู่เอมีนในโครงสร้างหมู่อะมิโนโพรพิล ซึ่งพบว่าการสูญเสียน้ำหนักมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) ขั้นที่ 3 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของหมู่แอลคิลในโครงสร้างหมู่อะมิโนโพรพิลแปรสภาพเป็นกากคาร์บอน (carbon residue) [43] และขั้นที่ 4 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 450-600 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของกากคาร์บอนและหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวผ่านกระบวนการดีไฮดรอกซิเลชัน (dehydroxylation) [41, 43] สำหรับกรณีวัสดุ HMS-NH₂ ที่ผ่านตัดแปรพื้นผิวด้วย AEA (HMS-2N) และ AEEA (HMS-3N) (รูปที่ 4.3B) แสดงรูปแบบการสูญเสียน้ำหนักในลักษณะคล้ายคลึงกับ HMS-1N ซึ่งการเพิ่มขนาดของอะมิโนไฮดรอกซิลจะส่งผลให้การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 150-450 องศาเซลเซียส เกิดขึ้นหลายขั้นตอน เนื่องจากเกิดการสลายตัวของหมู่เอมีนในสายโซ่ของโมเลกุลอะมิโนไฮดรอกซิล นอกจากนี้พบว่าการสูญเสียน้ำหนักมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มขนาดของอะมิโนไฮดรอกซิล ซึ่งผลดังกล่าวสามารถยืนยันการมีหมู่เอมีนในวัสดุ HMS-NH₂ ได้



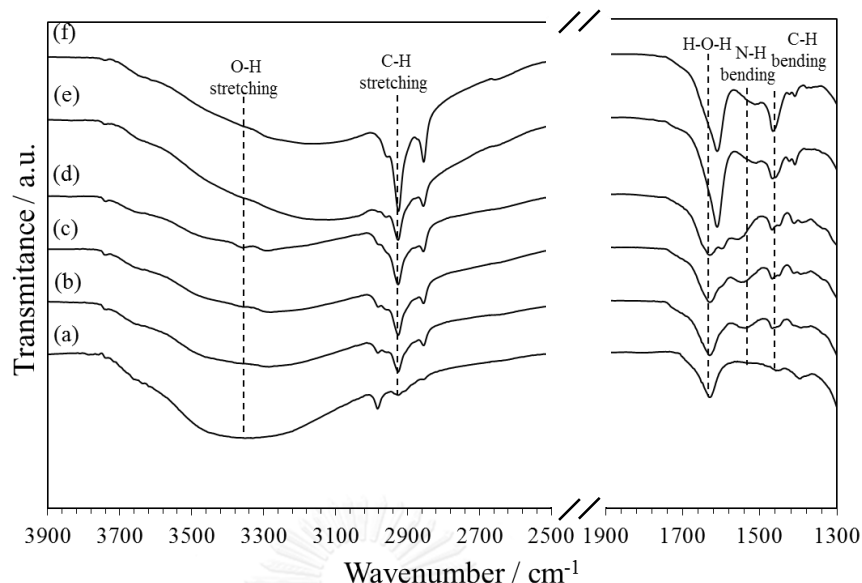
รูปที่ 4.3 การสูญเสียน้ำหนักด้วยความร้อนของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ (A) อัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) ต่างกัน และ (B) ชนิดอะมิโนไซเลนต่างกัน เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.4 การสูญเสียน้ำหนักของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

Temperature (°C)	Assignment	Weight loss (wt.%)					
		HMS	HMS-1N- 0.05	HMS-1N- 0.10	HMS-1N- 0.15	HMS-2N- 0.05	HMS-3N- 0.05
Stage 1 : 50-150	loss of physisorbed moisture and elimination of residual ethoxy group	10.5	5.36	4.59	4.08	4.52	4.50
Stage 2 : 150-300	decomposition of amine group	-	3.67	4.07	4.33	5.98	6.91
Stage 3 : 300-450	decomposition of hydrocarbon chain of aminopropyl groups	-	3.55	4.93	7.02	8.41	8.73
Stage 4 : 450-650	decomposition of carbon residue and dehydroxylation of the silicate networks	5.3	3.57	3.83	3.70	4.86	4.96
Total		15.80	16.15	17.42	19.13	23.77	25.10

4.1.4 โครงสร้างหมู่ฟังก์ชันของ HMS และ HMS-NH₂ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR FT-IR

รูปที่ ค.1 กราฟแสดงสเปกตรัม FTIR ของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่า วัสดุทุกชนิดแสดงแถบ (band) ในช่วง 1000 และ 1300 cm⁻¹ เป็น asymmetric stretching ของพันธะ Si-O-Si ในโครงข่ายของสารประกอบซิลิกา และแถบในช่วง 940-960 cm⁻¹ แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) ที่ไม่ได้เกิดการควบแน่น [43] นอกจากนี้การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) จะส่งผลให้แถบของพันธะ Si-O-Si เกิดการเลื่อนตำแหน่งเลขคลื่น (wavenumber) ไปในตำแหน่งที่ต่ำกว่าจาก 1067 เป็น 1038 cm⁻¹ เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) จะช่วยเร่งปฏิกิริยาการควบแน่นของซิลิกาทำให้เกิดน้ำหนักของซิลิกามีความหนาเพิ่มขึ้น [42] จากรูปที่ 4.4 พบว่า HMS จะปรากฏแถบการสั่นแบบ stretching ของพันธะ C-H ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 2930 cm⁻¹ ซึ่งแสดงถึงหมู่เอทอกซีที่เหลืออยู่บนพื้นผิว เนื่องจากการสังเคราะห์อนุภาคซิลิกาด้วยวิธีโซล-เจล สารตั้งต้นซิลิกาจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นได้ไม่สมบูรณ์ส่งผลให้หมู่แอลคอกซีหลงเหลืออยู่ แถบที่ตำแหน่ง 1630 cm⁻¹ เป็นการสั่น bending ของพันธะ O-H ในโมเลกุลน้ำที่ดูดซับบนพื้นผิว [43] สำหรับการสั่นแบบ symmetric bending ของพันธะ N-H ในหมู่เอมีนจะปรากฏที่ตำแหน่ง 1530 cm⁻¹ จึงแสดงให้เห็นว่ามีหมู่เอมีนบนพื้นผิวของซิลิกา นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มของพีคมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะต้องปรากฏแถบการสั่นของพันธะ C-N ที่ตำแหน่งประมาณ 1000-1200 cm⁻¹ แต่ไม่ปรากฏให้เห็นเนื่องจากเกิดการซ้อนทับ (overlapping) กับแถบการสั่นของพันธะ Si-O-Si ส่วนแถบการสั่นในช่วง 2700-3400 cm⁻¹ เป็น symmetric stretching ของพันธะ O-H ของหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของซิลิกา [36, 41, 43]

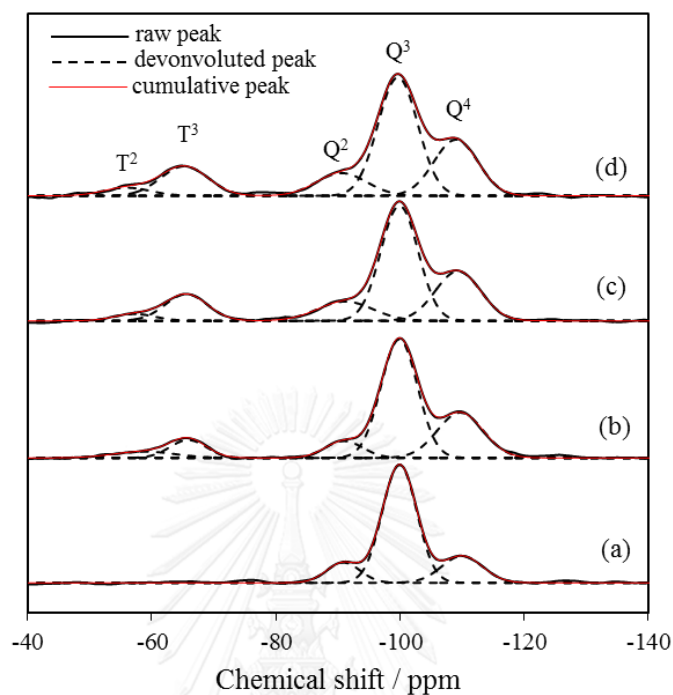


รูปที่ 4.4 สเปกตรัม FTIR ของ (a) HMS, (b) HMS-1N-0.05, (c) HMS-1N-0.10 (d) HMS-1N-0.15 (e) HMS-2N-0.05 และ (f) HMS-3N-0.05 เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4.1.5 องค์ประกอบทางเคมีของซิลิกาใน HMS และ HMS-NH₂

รูปที่ 4.5 แสดงสเปกตรัม ²⁹Si CP/MAS NMR ของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่า วัสดุทุกชนิด แสดง chemical shift หลัก 3 ตำแหน่ง ในช่วง -80 ถึง -120 cm⁻¹ ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างซิลิกาชนิดต่างๆ (Qⁿ) ที่เป็นองค์ประกอบใน HMS และ HMS-NH₂ สัญญาณที่ตำแหน่ง -92 -101 และ -111 ppm แสดงโครงสร้างซิลิกาชนิด Q² (Si(OSi)₂(OH)₂) Q³ (Si(OSi)₃(OH)) และ Q⁴ (Si(OSi)₄) ตามลำดับ [43] นอกจากนี้ยังพบว่า HMS มีสัดส่วนของซิลิกาชนิด Q² และ Q³ สูงกว่า HMS-NH₂ เนื่องจาก HMS มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของสารตั้งต้นช้ากว่า HMS-NH₂ ส่งผลให้ HMS มีหมู่เอทอกซีเหลืออยู่ในโครงร่างมากกว่า [45] สำหรับ HMS-NH₂ พบสัญญาณเพิ่มขึ้นอีก 2 ตำแหน่ง ณ chemical shift -58 และ -67 ppm ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างซิลิกาชนิด T² (RSi(OSi)₂(OH)) และ T³ (RSi(OSi)₃) ตามลำดับ โดยที่ R คือหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ของอะมิโนไซเลน นอกจากนี้การฟังก์ชันหมู่เอมีนบน HMS ส่งผลให้สัดส่วนของซิลิกาชนิด Q² และ Q³ มีค่าลดลง [43] ตารางที่ 4.5 แสดงร้อยละสัดส่วนของ T^m ต่อ (T^m+Qⁿ) ใน HMS-NH₂ ที่ดัดแปรด้วย APS (HMS-1N)

AEA (HMS-2N) และ AEEA (HMS-3N) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 12.9 15.6 และ 17.7 ตามลำดับ จากผลการทดลองที่จึงสามารถยืนยันการต่อติดของหมู่อะมิโนบนผนังของ HMS ได้อย่างสมบูรณ์



รูปที่ 4.5 สเปกตรัม ^{29}Si CP/MAS NMR ของ (a) HMS (b) HMS-1N-0.05 (c) HMS-2N-0.05 และ (d) HMS-3N-0.05 ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบทางเคมีของซิลิกาซิลิกาชนิด T^m และ Q^n ใน HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

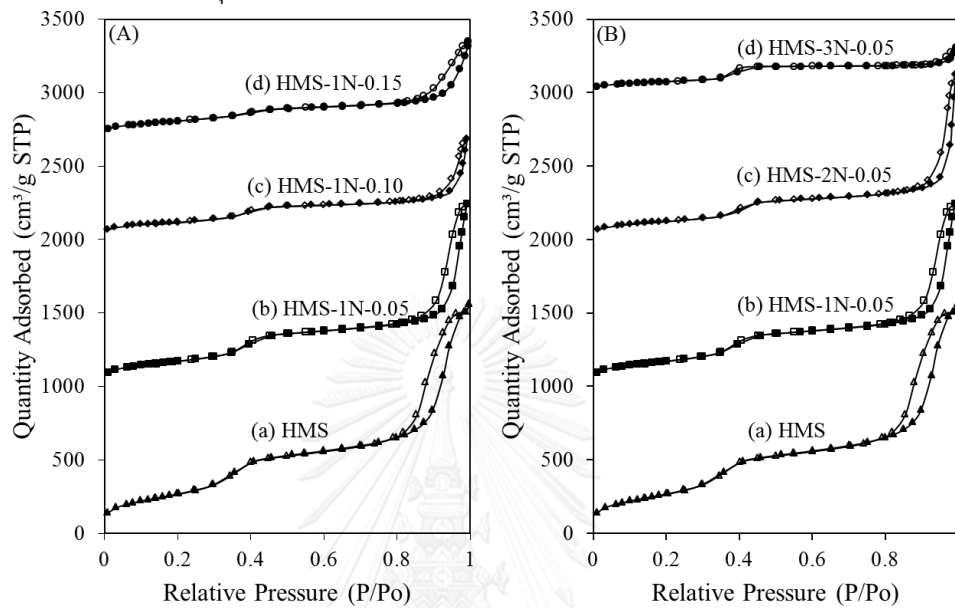
Sample	Si species distribution (%)					$\Sigma\text{T}^m/\Sigma(\text{T}^m + \text{Q}^n)$ (%)
	T^2	T^3	Q^2	Q^3	Q^4	
HMS	—	—	11.66	69.52	18.82	—
HMS-1N-00.05	4.82	8.09	7.86	53.52	25.71	12.91
HMS-2N-0.05	3.04	12.57	11.84	47.69	24.86	15.61
HMS-3N-0.05	3.79	13.89	11.34	46.49	24.49	17.68

4.1.6 สมบัติความพรุนของ HMS และ HMS-NH₂

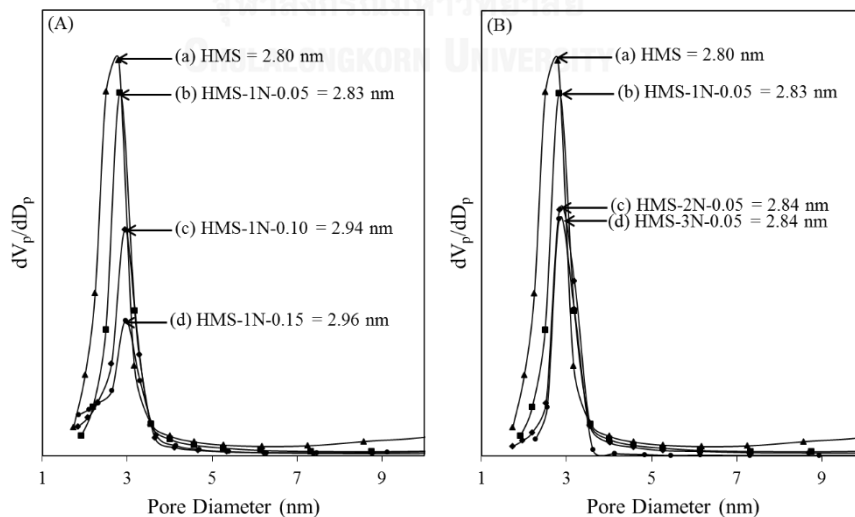
รูปที่ 4.6 กราฟไอโซเทิร์มการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจนของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าวัสดุทุกชนิดมีการแสดงไอโซเทิร์มการดูดซับแบบ VI ที่มีวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ตามการแบ่งประเภทของ IUPAC ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous material) นอกจากนี้ตำแหน่งของวงฮีสเทอรีซิสที่ความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P₀) มากกว่า 0.6 ซึ่งชี้ให้เห็นถึงรูพรุนขนาดกลางที่มีขนาดใหญ่ สำหรับ HMS-NH₂ จะมีปริมาณการดูดซับต่ำกว่า HMS เนื่องจากการแทนที่ของหมู่เอมีนภายในรูพรุนของ HMS-NH₂ ส่งผลปริมาตรรูพรุนมีค่าลดลง นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณ APS หรือขนาดโมเลกุลของอะมิโนไซเลนจะส่งผลให้วงฮีสเทอรีซิสมีขนาดเล็กลง เนื่องจากอนุภาคของซิลิกาเกิดการรวมตัวกันส่งผลให้ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.8

สมบัติความพรุนของ HMS และ HMS-NH₂ ที่คำนวณได้จากการวัดการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนสรุปไว้ในตารางที่ 4.6 จากผลการวิเคราะห์พบว่า การเพิ่มปริมาณ APS หรือการเพิ่มขนาดโมเลกุลของอะมิโนไซเลนจะส่งผลให้พื้นผิวจำเพาะ (986-396 m² g⁻¹) และปริมาตรรูพรุน (0.52-0.21 cm³ g⁻¹) มีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ HMS รูปที่ 4.7 แสดงการกระจายขนาดรูพรุนของ HMS และ HMS-NH₂ ที่คำนวณได้จาก BJH pore size distribution พบว่าวัสดุที่เตรียมได้มีขนาดรูพรุนในช่วง 2.80–2.94 นาโนเมตร ซึ่งเป็นรูพรุนขนาดกลาง นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณ APS หรือขนาดโมเลกุลของอะมิโนไซเลนจะส่งผลให้ขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น เนื่องจากหมู่เอมีนของอะมิโนไซเลนสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่เอมีนของโมเลกุล DDA [36] โดยการเพิ่มของขนาดรูพรุนนั้นจะขึ้นกับการเพิ่มปริมาณ APS มากกว่าจำนวนหมู่เอมีนในอะมิโนไซเลน เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันที่เกิดจาก APS มีความยาวของสายโซ่สั้นจึงเกิดการกระจายตัวอย่างเป็นระเบียบบนพื้นผิวได้มากกว่าหมู่ฟังก์ชันที่เป็นสายโซ่ยาว ส่งผลให้หมู่เอมีนของ APS เกิดพันธะไฮโดรเจนโดยตรงกับหมู่เอมีนของ DDA ได้ดีกว่าอะมิโนไซเลนที่มีจำนวนหมู่เอมีนในโมเลกุลมากกว่า สำหรับ HMS-NH₂ ที่ฟังก์ชันด้วยอะมิโนไซเลนสายโซ่ยาว และมีจำนวนหมู่เอมีน 2-3 หมู่ในโมเลกุล จะเกิดการบังของสายโซ่ไปตามพื้นผิวของผนังซิลิกาโดยการเกิดอันตรกิริยากันระหว่างหมู่เอมีนกับหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวซิลิกาผ่านพันธะไฮโดรเจนจึงส่งผลให้ขนาดรูพรุนแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย แต่ส่งผลให้ผนังของซิลิกามีความหนาเพิ่มขึ้น [44]

งานวิจัยที่ผ่านมา [34, 35, 45] ได้มีการสังเคราะห์ HMS-NH₂ โดยใช้อะมิโนไซเลนชนิด APS AEA และ AEA ที่อัตราส่วนโดยโมลร้อยละ 15 พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะ (62-314 m² g⁻¹) และปริมาตรรูพรุนของวัสดุที่เตรียมได้มีค่าต่ำกว่า HMS-NH₂ ของงานวิจัยนี้ ส่งผลให้วัสดุ HMS-NH₂ ที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้มีสมบัติความพรุนดีกว่างานวิจัยที่ผ่านมา



รูปที่ 4.6 กราฟไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ (A) อัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) แตกต่างกัน และ (B) ชนิดอะมิโนไซเลนแตกต่างกัน เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 4.7 การกระจายขนาดรูพรุนของ HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ (A) อัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) แตกต่างกัน และ (B) ชนิดอะมิโนไซเลนแตกต่างกัน เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.6 สมบัติความพรุนของ HMS และ HMS-NH₂ ที่ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

Sample ^a	$S_{\text{BET}}^{\text{b}}$ (m ² g ⁻¹)	$S_{\text{ext}}^{\text{c}}$ (m ² g ⁻¹)	D_{p}^{d} (nm)	V_{t}^{e} (cm ³ g ⁻¹)	V_{p}^{f} (cm ³ g ⁻¹)	W_{t}^{g} (nm)
HMS	986	469	2.80	2.41	0.52	2.41
HMS-1N-0.05	627	246	2.83	1.92	0.40	2.49
HMS-1N-0.10	420	102	2.94	1.05	0.29	2.49
HMS-1N-0.15	396	136	2.96	1.00	0.21	2.53
HMS-2N-0.05	451	175	2.84	1.73	0.30	2.83
HMS-3N-0.05	272	20	2.84	0.48	0.26	2.96

^a Extracted samples

^b BET surface area

^c External surface area determined from *t*-plot curves

^d Pore diameter calculated using the BJH method

^e Total pore volume

^f Mesopore volume

^g The framework wall thickness was determined by subtracting the BJH mesopore size from the repeat distance between pore centers.

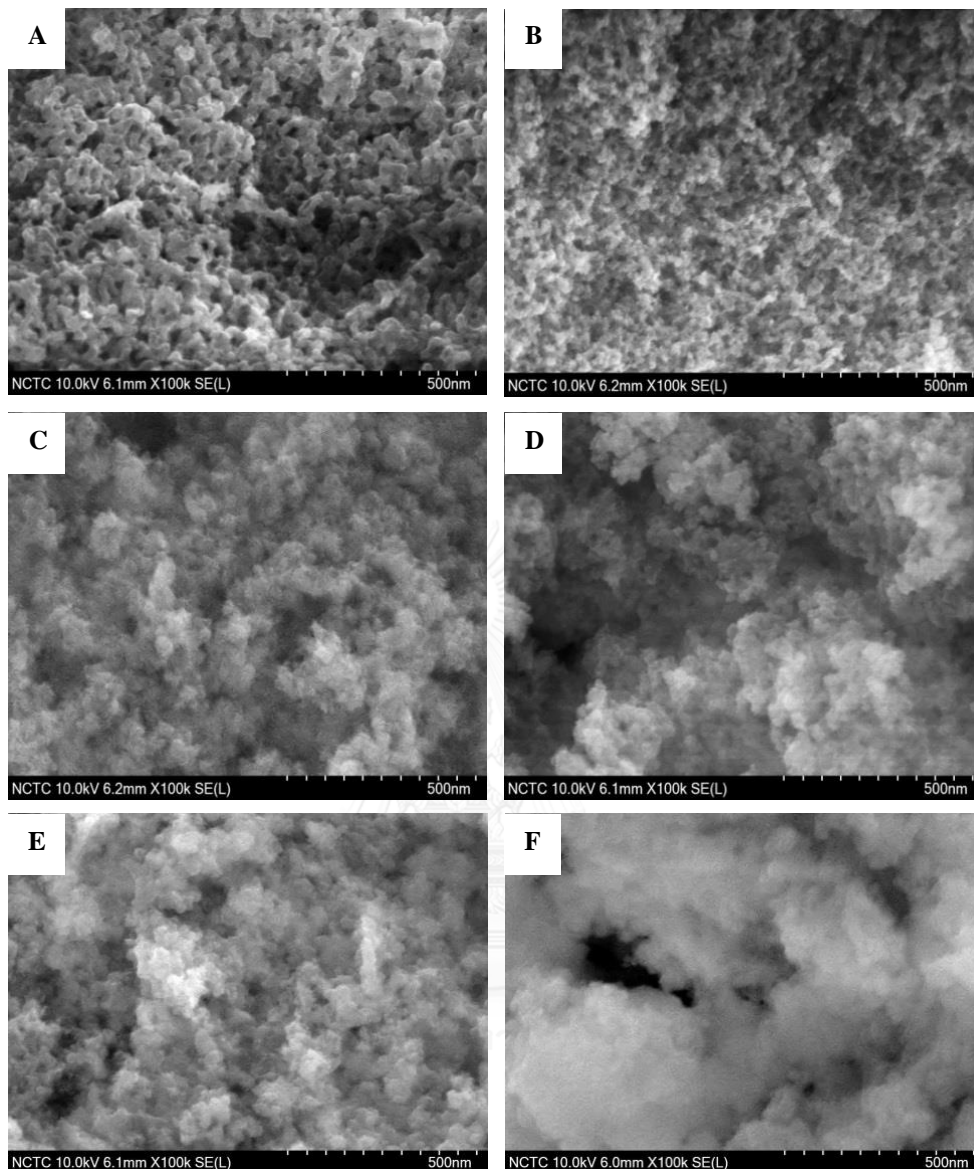
4.1.7 สัณฐานวิทยาของ HMS และ HMS-NH₂

รูปที่ 4.8A แสดงสัณฐานวิทยาจากภาพถ่าย FE-SEM ของ HMS ซึ่งประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กเกิดการรวมตัวกันอย่างหลวมๆ ส่งผลให้เกิดช่องว่างระหว่างอนุภาค (interparticle voids) ที่มีขนาด 12-25 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับไอโซเทอรั่มการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจนที่แสดงวงฮิสเทอรีซิสขนาดใหญ่ที่ความดันสัมพัทธ์มากกว่า 0.6 (รูปที่ 4.8) รูปที่ 4.8B-4.8D แสดงสัณฐานวิทยาจากภาพถ่าย FE-SEM ของ HMS-NH₂ ที่ใช้ APS เป็นอะมิโนไซเลนที่อัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) ในช่วง 5 ถึง 15 พบว่า อนุภาค HMS-NH₂ เกิดการจับเป็นกลุ่มก้อนและมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ APS มากขึ้น เนื่องจากหมู่เอมีนในโมเลกุลอะมิโนไซเลนมีสมบัติเป็นเบสซึ่งสามารถช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของ TEOS ส่งผลให้อนุภาคขนาดเล็กเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น [42] นอกจากนี้การเพิ่มขนาดโมเลกุลของ

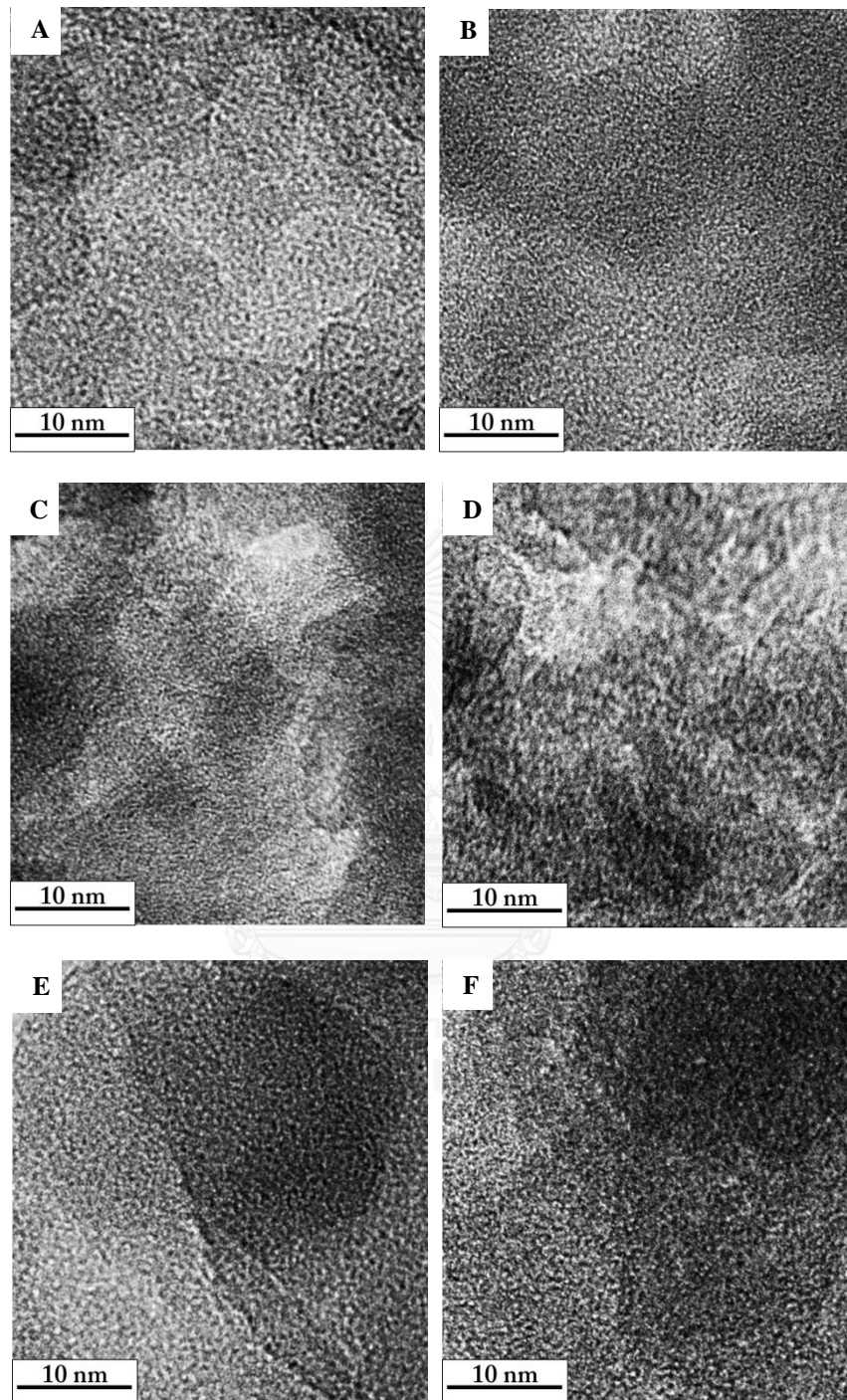
อะมิโนไซเลนจะให้ผลแนวโน้มเดียวกับการเพิ่มปริมาณ APS ดังแสดงในรูปที่ 4.8E-4.8F เนื่องจากจำนวนหมู่เอมีนในโมเลกุลของอะมิโนไซเลนเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ความเป็นเบสเพิ่มมากขึ้นจึงเร่งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของ TEOS ได้มากขึ้น ทำให้อนุภาคขนาดเล็กเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น

รูปที่ 4.9 แสดงสัณฐานวิทยาจากภาพถ่าย TEM ของ HMS และ HMS-NH₂ พบว่า วัสดุแต่ละตัวมีลักษณะโครงสร้างรูพรุนคล้ายรูหนอน (wormhole-like structure) [36] นอกจากนี้ยังพบว่า HMS-NH₂ มีขนาดรูพรุนใหญ่และผนังหนากว่า HMS โดยสังเกตจากจำนวนจุดของพื้นที่สีขาวซึ่งแสดงถึงรูพรุน ส่วนจำนวนจุดของพื้นที่สีดำแสดงถึงผนังของซิลิกาที่มีความหนาเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สมบัติความพรุนดังแสดงในตารางที่ 4.5





รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย FE-SEM (กำลังขยาย 100000 เท่า) ของ (A) HMS (B) HMS-1N-0.05 (C) HMS-1N-0.10 (D) HMS-1N-0.15 (E) HMS-2N-0.05 และ (F) HMS-3N-0.05 เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

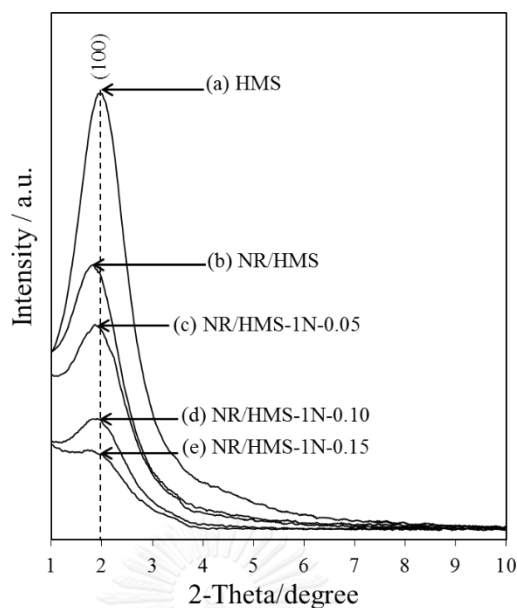


รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย TEM (กำลังขยาย 200000 เท่า) ของ (A) HMS (B) HMS-1N-0.05 (C) HMS-1N-0.10 (D) HMS-1N-0.15 (E) HMS-2N-0.05 และ (F) HMS-3N-0.05 ที่ภาวะการป้อนที่ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4.2 การสังเคราะห์ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂

4.2.1 สมบัติเชิงโครงสร้างของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂

รูปที่ 4.10 แสดงรูปแบบ XRD ของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง พบว่า วัสดุแต่ละตัวแสดงพีค XRD ที่ 2theta ประมาณ 1.80-1.94° ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบ (100) ในโครงสร้างมีโซพอร์สแบบเฮกซะโกนอลที่มีโครงข่ายซิลิกาแบบรูพรุน นอกจากนี้ยังพบว่า HMS จะมีความเข้มของพีคสูงกว่า NR/HMS เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติจะส่งผลต่อการจัดเรียงของโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลมีโซพอร์ส ซึ่งโมเลกุลของยางจะเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างผนังของซิลิกาจึงส่งผลให้ NR/HMS มีความเป็นระเบียบลดลง [11] เมื่อปริมาณของอะมิโนไซเลนเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้โครงสร้างของ NR/HMS-NH₂ มีความเป็นระเบียบลดลงเช่นเดียวกับกรณีของ HMS-NH₂ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของอะมิโนไซเลนรบกวนการประกอบตัวเองของสารกำหนดโครงสร้างและสารตั้งต้นซิลิกา อย่างไรก็ตามความเป็นระเบียบที่ลดลง แสดงถึงการต่อติดของหมู่เอมีนในโครงสร้างของ NR/HMS-NH₂ [34, 35, 41] แต่การเพิ่มปริมาณของอะมิโนไซเลนยังส่งผลให้ตำแหน่ง 2theta เลื่อนไปมีค่าเพิ่มขึ้น (1.80–1.94°) ซึ่งตารางที่ 4.7 ได้แสดงสมบัติเชิงโครงสร้างของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่า การเพิ่มปริมาณ APS จะทำให้ d_{100} และ a_0 ของ NR/HMS-NH₂ มีค่าลดลง เนื่องจากสภาพเบสของอะมิโนไซเลนจะส่งผลให้สารละลายมีความเป็นขี้เพิ่มมากขึ้น จึงทำให้โมเลกุลของธรรมชาติรอบผนังของซิลิกาเกิดการหดตัวลง และขนาดเซลล์หน่วย (unit cell) เล็กลง นอกจากนี้วัสดุ NR/HMS-NH₂ ที่ดัดแปรด้วย APS สามารถเพิ่มปริมาณอะมิโนไซเลนได้สูงถึงร้อยละ 15 โดยยังคงมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลมีโซพอร์ส



รูปที่ 4.10 รูปแบบ XRD ของ (A) HMS (B) NR/HMS (C) NR/HMS-1N-0.05 (D) NR/HMS-1N-0.10 และ (E) NR/HMS-3N-0.05 เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.7 สมบัติเชิงโครงสร้างของ HMS NR/HMS และ NR/HMS-NH₂เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

Sample ^a	d_{100} ^b (nm)	a_0 ^c (nm)
HMS	4.51	5.21
NR/HMS	4.91	5.67
NR/HMS-1N-0.05	4.80	5.55
NR/HMS-1N-0.10	4.75	5.49
NR/HMS-1N-0.15	4.56	5.26

^a Extracted samples

^b Interplanar spacing of (100) plane (d_{100}) obtained XRD analysis

^c The repeat distance (a_0) between the pore centers of the hexagonal structure was calculated from $a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$.

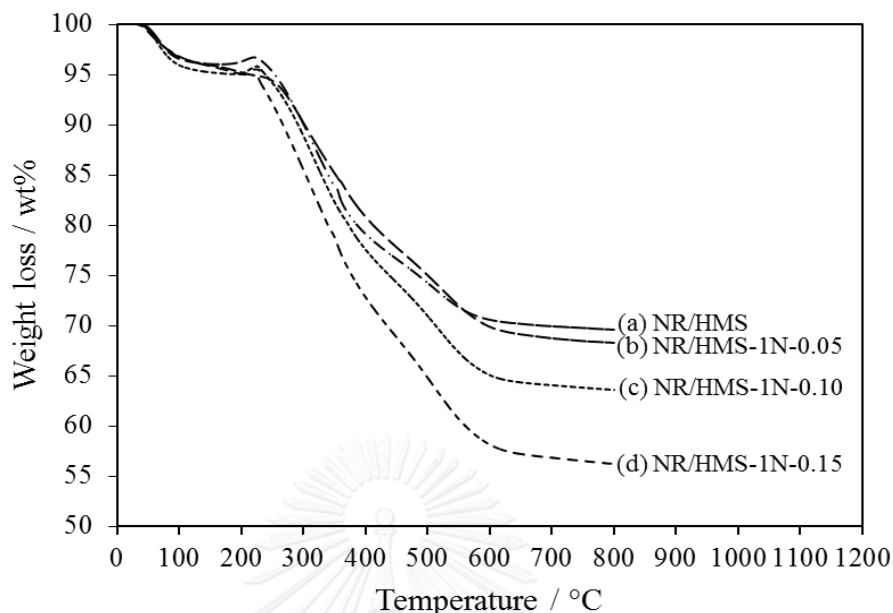
4.2.2 องค์ประกอบธาตุของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂

ตารางที่ 4.8 แสดงปริมาณของหมู่เอมีนและร้อยละการเปลี่ยน APS ของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่า NR/HMS ไม่มีปริมาณธาตุไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ แสดงให้เห็นว่าสามารถสกัด DDA ซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้างออกจากวัสดุได้อย่างสมบูรณ์ ส่วน NR/HMS-NH₂ มีปริมาณของหมู่เอมีนที่ได้มีค่าน้อยกว่าปริมาณตามทฤษฎี อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่าง APS กับ TEOS ที่ไม่สมบูรณ์ [15] เมื่อเพิ่มปริมาณของ APS จะส่งผลให้ปริมาณของหมู่เอมีนเพิ่มขึ้น และร้อยละการเปลี่ยนของ APS เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 53 เป็น 80 และ 83 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) จากร้อยละ 5 เป็น 10 และ 15 ตามลำดับ เนื่องจากหมู่เอมีนนั้นมีสมบัติเป็นเบสซึ่งสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาการควบแน่นของซิลิเกตเพิ่มขึ้น [42] ดังนั้น NR/HMS-NH₂ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) ร้อยละ 15 (NR/HMS-1N-0.15) จึงมีปริมาณหมู่เอมีนสูงสุด (1.84 mmol g⁻¹) อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบปริมาณของหมู่เอมีนกับ HMS-NH₂ พบว่า NR/HMS-NH₂ จะมีปริมาณของหมู่เอมีนน้อยกว่า HMS-NH₂ เนื่องจากในระหว่างการสังเคราะห์ NR/HMS-NH₂ โมเลกุลของยางธรรมชาติจะลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่าง APS กับ TEOS ส่งผลให้ปริมาณของหมู่เอมีนปรากฏบนพื้นผิวภายในรูพรุนมีค่าน้อยกว่า HMS-NH₂

ตารางที่ 4.8 ปริมาณของหมู่เอมีนและร้อยละการเปลี่ยนอะมิโนไซเลนของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

Sample	Amine concentration (mmol g ⁻¹)		%conversion
	Theoretical	Experimental	
NR/HMS	0	0	-
NR/HMS-1N-0.05	0.81	0.43	52.91
NR/HMS-1N-0.10	1.54	1.23	79.78
NR/HMS-1N-0.15	2.20	1.84	83.44

4.2.3 การสลายตัวทางความร้อนของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂



รูปที่ 4.11 การสูญเสียน้ำหนักด้วยความร้อนของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

รูปที่ 4.11 แสดงกราฟการสูญเสียน้ำหนักของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่า ทั้ง NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ ที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วย APS (NR/HMS-1N) ที่อัตราส่วนโดยโมลของอะมิโนไฮดรอกซิลแตกต่างกัน จะแสดงช่วงการสลายตัว 4 ขั้นตอน (ตารางที่ 4.9) ดังนี้ ขั้นที่ 1 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 50-150 องศาเซลเซียส เป็นการระเหยของความชื้นที่ดูดซับบนวัสดุและการสลายตัวของหมู่เอทอกซีที่เหลืออยู่เนื่องจาก TEOS เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสไม่สมบูรณ์ [15] นอกจากนี้การสูญเสียน้ำหนักของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ ในช่วงนี้จะน้อยกว่าเมื่อเทียบกับ HMS และ HMS-NH₂ เนื่องจากยางธรรมชาติที่อยู่ในโครงสร้างของซิลิกาไม่สมบูรณ์ไม่ชอบน้ำส่งผลให้การดูดซับความชื้นบนวัสดุน้อยลง ขั้นที่ 2 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 150-250 องศาเซลเซียส เป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ของยางธรรมชาติส่งผลให้ในช่วงนี้จะทำให้น้ำหนักมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากการทำปฏิกิริยาระหว่างพันธคู่ (C=C) ในสายโซ่กับออกซิเจน และสำหรับ NR/HMS-NH₂ จะมีการสลายตัวของหมู่เอมิโนในโครงสร้างหมู่เอมิโนโพรพิลด้วย โดยพบว่าการสูญเสียน้ำหนักมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS)

ขั้นที่ 3 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 250-450 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของยางธรรมชาติและหมู่แอลคิลในโครงสร้างหมู่อะมิโนโพรพิลแปรสภาพเป็นกากคาร์บอน (carbon residue) [11, 43] และขั้นที่ 4 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 450-600 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของกากคาร์บอนและหมู่ไซลานอลบนพื้นผิวผ่านกระบวนการดีไฮดรอกซิเลชัน (dehydroxylation) [11, 41, 43]

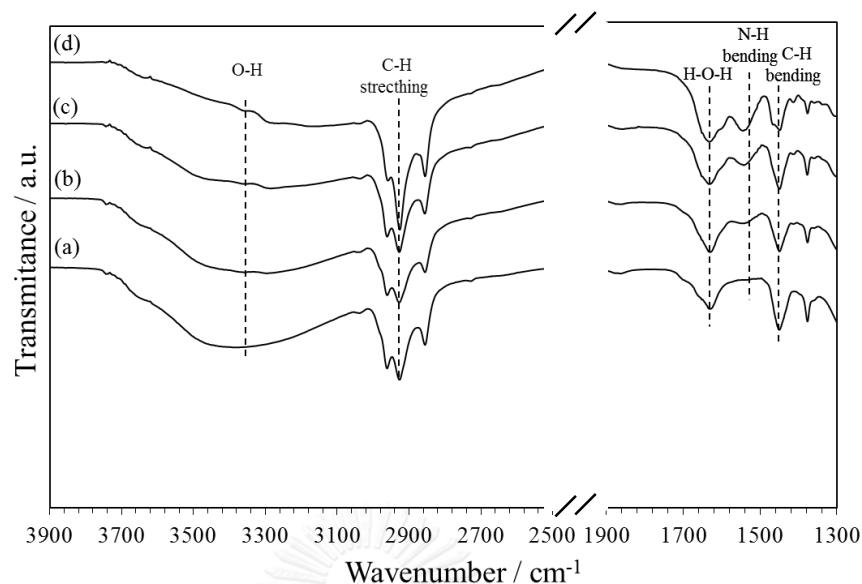
ตารางที่ 4.9 การสูญเสียน้ำหนักของ HMS NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

Temperature (°C)	Assignment	Weight loss (wt.%)			
		NR/HMS	NR/HMS-1N- 0.05	NR/HMS-1N- 0.10	NR/HMS-1N- 0.15
Stage 1 : 50-150	loss of physisorbed moisture and elimination of residual ethoxy group	3.0	3.0	3.3	3.8
Stage 2 : 150-250	oxidation of NR and decomposition of amine group	0.4	1.2	1.3	2.8
Stage 3 : 250-400	decomposition of hydrocarbon chain of aminopropyl groups and NR	16.9	15.3	16.7	19.8
Stage 4 : 400-650	decomposition of carbon residue and dehydroxylation of the silicate networks	9.3	11.7	13.7	16.4
Total		29.6	31.2	35.0	42.8

4.2.4 โครงสร้างหมู่ฟังก์ชันของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค

ATR FT-IR

รูปที่ ค.2 แสดงสเปกตรัม FTIR ของ HMS NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่า วัสดุทุกชนิด แสดงแถบในช่วง 1000 และ 1300 cm⁻¹ เป็น asymmetric stretching ของพันธะ Si-O-Si ในโครงข่ายของสารประกอบซิลิกา และแถบในช่วง 940-990 cm⁻¹ แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) ที่ไม่ได้เกิดการควบแน่น [43] สำหรับ NR/HMS จะปรากฏแถบการสั่นแบบ stretching และ bending ของพันธะ C-H ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3050 2966 2930 2844 1455 และ 1376 cm⁻¹ ซึ่งแสดงถึงแถบเอกลักษณ์ของยางธรรมชาติจึงแสดงให้เห็นว่ามียางธรรมชาติในโครงสร้าง HMS [11] นอกจากนี้การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) ในวัสดุ NR/HMS-NH₂ จะส่งผลให้แถบของพันธะ Si-O-Si เกิดการเลื่อนของเลขคลื่น (wave number) ไปในทางที่ต่ำลงจาก 1060 เป็น 1035 cm⁻¹ สำหรับการสั่นแบบ symmetric bending ของพันธะ N-H ในหมู่เอมีนจะปรากฏที่ตำแหน่ง 1530 cm⁻¹ จึงแสดงให้เห็นว่ามีหมู่เอมีนบนพื้นผิวของซิลิกา และยังพบว่าความเข้มของพีคมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) อีกด้วย นอกจากนี้ยังปรากฏแถบที่ตำแหน่ง 1630 cm⁻¹ แสดงการสั่นแบบงอ (bending vibration) ของพันธะ O-H ของโมเลกุลน้ำที่ดูดซับบนพื้นผิว [42] และแถบการสั่นในช่วง 2700-3400 cm⁻¹ เป็น asymmetric stretching ของพันธะ O-H ของหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของซิลิกาซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับ HMS-NH₂ ที่ไม่ได้คอมพอสิตกับยางธรรมชาติ

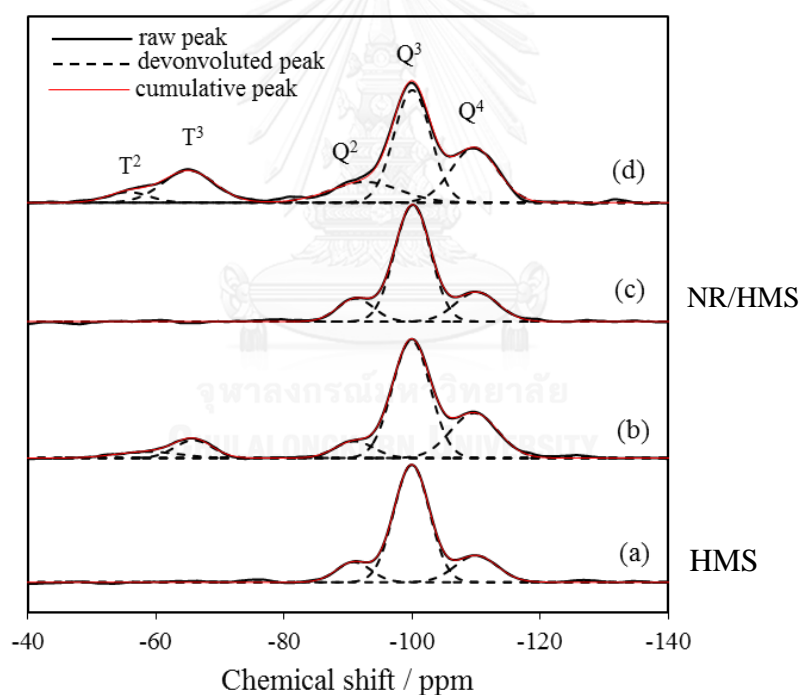


รูปที่ 4.12 สเปกตรัม FTIR ของ (a) HMS, (b) NR/HMS, (c) NR/HMS-1N-0.05, (d) NR/HMS-1N-0.10 และ (e) NR/HMS-1N-0.15 เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

4.2.5 องค์ประกอบทางเคมีของซิลิกาใน HMS HMS-NH₂ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂

รูปที่ 4.13 แสดงสเปกตรัม ²⁹Si CP/MAS NMR ของ HMS HMS-1N-0.05 NR/HMS และ NR/HMS-1N-0.05 จากการทดลองพบว่า วัสดุทุกชนิดแสดง chemical shift หลัก 3 ตำแหน่ง ในช่วง -80 ถึง -120 cm⁻¹ ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างซิลิกาชนิดต่างๆ (Qⁿ) ที่เป็นองค์ประกอบใน HMS HMS-NH₂ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ สัญญาณที่ตำแหน่ง -92 -101 และ -111 ppm แสดงโครงสร้างซิลิกาชนิด Q² (Si(OSi)₂(OH)₂) Q³ (Si(OSi)₃(OH)) และ Q⁴ (Si(OSi)₄) ตามลำดับ สำหรับ NR/HMS-NH₂ พบสัญญาณเพิ่มขึ้นอีก 2 ตำแหน่ง ณ chemical shift -56 และ -66 ppm ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างซิลิกาชนิด T² (RSi(OSi)₂(OH)) และ T³ (RSi(OSi)₃) ตามลำดับ โดยที่ R คือ หมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ของอะมิโนไซเลน นอกจากนี้การฟังก์ชันหมู่เอมีนบน HMS ส่งผลให้สัดส่วนของซิลิกาชนิด Q² และ Q³ มีค่าลดลง แต่ Q⁴ เพิ่มขึ้น [43] ตารางที่ 4.10 แสดงสัดส่วนของซิลิกาชนิด Q² Q³ และ Q⁴ พบว่า HMS นั้นจะมีสัดส่วนของซิลิกาชนิด Q³ และ Q⁴ สูงกว่า NR/HMS เนื่องจากยางธรรมชาติชะลอการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของสารตั้งต้นส่งผลให้มีหมู่เอทอกซีเหลืออยู่ในโครงสร้าง NR/HMS-NH₂ ในปริมาณที่สูงกว่า HMS-NH₂ [11, 46] นอกจากนี้ยังแสดง

ร้อยละสัดส่วนของ T^m ต่อ (T^m+Q^n) ซึ่งพบว่าใน HMS-1N-0.05 และ NR/HMS-1N-0.05 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 12.9 และ 20.72 ตามลำดับ ซึ่งสัดส่วนของสปีชีส์ชนิด T^m ที่เพิ่มขึ้นนั้นไม่ได้แสดงถึงปริมาณหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ที่มีบนพื้นผิวซิลิกาที่ในวัสดุ NR/HMS-NH₂ ได้เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาจากผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบธาตุของ HMS-1N-0.05 และ NR/HMS-1N-0.05 พบว่าปริมาณของหมู่เอมีนของ NR/HMS-1N-0.05 มีค่าน้อยกว่า HMS-1N-0.05 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มของสัดส่วนของสปีชีส์ชนิด T^m เป็นเพราะหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวมีค่าลดลง เนื่องจากการมีอยู่ของยางธรรมชาติจะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นช้าลง ส่งผลให้ปริมาณสปีชีส์ของโครงข่ายซิลิกาชนิด Q^3 และ Q^4 ลดลง เมื่อคำนวณร้อยละสัดส่วนของ T^m ต่อ (T^m+Q^n) ของ NR/HMS-1N-0.05 จึงมีค่ามากกว่า HMS-1N-0.05 ซึ่งจากผลการทดลองจึงสามารถยืนยันการต่อติดของหมู่เอมีนบนผนังของ NR/HMS ได้อย่างสมบูรณ์



รูปที่ 4.13 สเปกตรัม ²⁹Si CP/MAS NMR ของ (a) HMS (b) HMS-1N-0.05 (c) NR/HMS และ (d) NR/HMS-1N-0.05

ตารางที่ 4.10 ความเข้มสัมพัทธ์ของสปีชีส์โครงข่ายซิลิกาชนิด T^m และ Q^n ของ HMS HMS-NH₂ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂

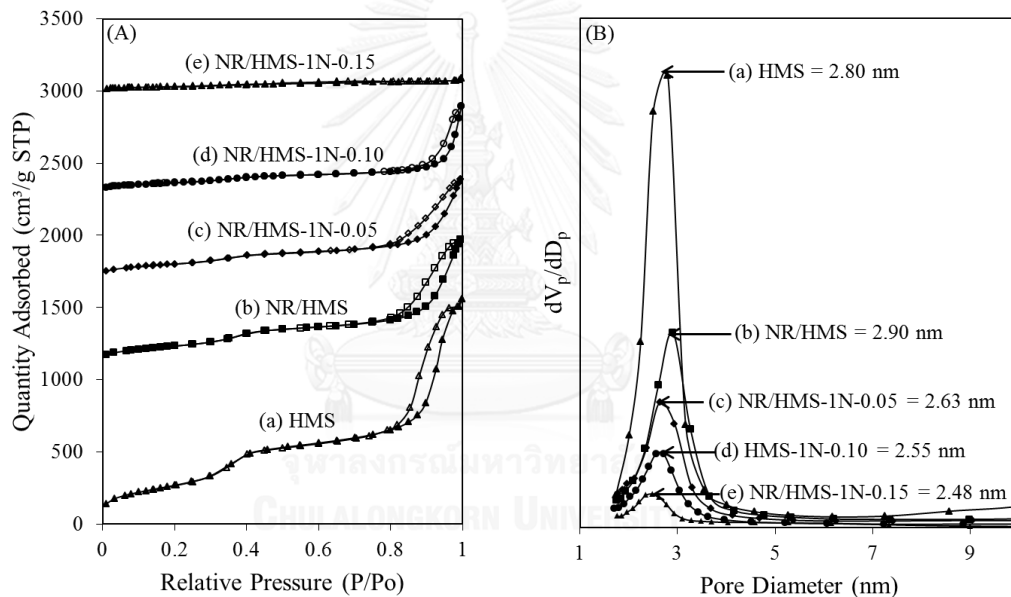
Sample	Si species distribution (%)					$\Sigma T^m / \Sigma (T^m + Q^n)$ (%)
	T ²	T ³	Q ²	Q ³	Q ⁴	
HMS	—	—	11.66	69.52	18.82	—
HMS-1N-0.05	4.82	8.09	7.86	53.52	25.71	12.91
NR/HMS	—	—	20.22	66.52	13.27	—
NR/HMS-1N-0.05	4.26	16.46	14.03	40.50	24.76	20.72

4.2.6 สมบัติความพรุนของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂

รูปที่ 4.14 (A) แสดงกราฟไอโซเทอรั่มการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจนของ HMS NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่า NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ มีการแสดงไอโซเทอรั่มการดูดซับแบบ VI ที่มีวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง เช่นเดียวกับ HMS สำหรับ NR/HMS จะมีปริมาณการดูดซับต่ำกว่า HMS เนื่องจากการแทนที่ของยวธรรมชาติในโครงสร้างของซิลิกาและ/หรือภายในรูพรุนของ NR/HMS [11, 46] นอกจากนี้ การมีโมเลกุลของยวธรรมชาติในโครงสร้างของซิลิกาจะส่งผลให้อนุภาคของซิลิกามีการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนมีขนาดใหญ่ซึ่งสังเกตได้จาก NR/HMS จะมีวงฮีสเทอรีซิสเล็กกว่า HMS สำหรับ NR/HMS-NH₂ เมื่อทำการเพิ่มปริมาณของ APS จะส่งผลให้ปริมาณการดูดซับมีค่าลดลงและยังทำให้วงฮีสเทอรีซิสมีขนาดเล็กลง เนื่องจากอนุภาคของซิลิกาเกิดการรวมตัวกันส่งผลให้ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับ HMS-NH₂

สมบัติความพรุนของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ ที่คำนวณได้จากการวัดการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนสรุปไว้ในตารางที่ 4.11 จากผลการวิเคราะห์พบว่า การเพิ่มปริมาณ APS ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะ (492-396 m² g⁻¹) และปริมาตรรูพรุน (0.52-0.21 cm³ g⁻¹) ของ NR/HMS-NH₂ มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการแทนที่หมู่เอมีนภายในรูพรุนของ NR/HMS-NH₂ ส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนลดลง และเมื่อเปรียบเทียบกับ HMS-NH₂ ที่ผ่านการดัดแปรด้วย APS ที่อัตราส่วนเดียวกันจะเห็นว่า NR/HMS-NH₂ มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนน้อยกว่า HMS-NH₂ เนื่องจาก

การเพิ่มปริมาณ APS จะส่งผลให้สารละลายในการเตรียมมีความเป็นเบสสูงขึ้นตามปริมาณของ APS จึงส่งผลให้โมเลกุลของยางเกิดการหดตัวและรวมกันเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น จึงส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนลดลง จากรูปที่ 4.14 (B) แสดงการกระจายขนาดรูพรุนของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ ที่คำนวณได้จาก BJH pore size distribution พบว่ามีขนาดรูพรุนในช่วง 2.48 - 2.90 นาโนเมตร ซึ่งเป็นรูพรุนที่มีขนาดกลาง และ NR/HMS มีขนาดรูพรุนมากกว่ากับ HMS เนื่องจากโมเลกุลของยางเข้าไปแทรกในโครงสร้างรูพรุนส่งผลให้ขนาดรูพรุน NR/HMS เกิดการขยายตัว นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณ APS ในวัสดุ NR/HMS-NH₂ จะส่งผลให้ขนาดรูพรุนมีค่าลง เนื่องจากโมเลกุลของยางเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างรูพรุนหรือบดบังบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิกาและเมื่อเพิ่มปริมาณ APS จะทำให้การต่อติดของหมู่เอมีนในโครงสร้างรูพรุนมีปริมาณเพิ่มขึ้นเป็นผลให้ขนาดรูพรุนลดลง



รูปที่ 4.14 (A) กราฟไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนและ (B) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ HMS NR/HMS และ NR/HMS-NH₂

ตารางที่ 4.11 สมบัติความพรุนของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

Sample ^a	S_{BET}^b (m ² g ⁻¹)	S_{ext}^c (m ² g ⁻¹)	D_p^d (nm)	V_t^e (cm ³ g ⁻¹)	V_p^f (cm ³ g ⁻¹)	W_t^g (nm)
HMS	986	469	2.80	2.41	0.52	2.41
NR/HMS	492	241	2.90	1.34	0.23	2.77
NR/HMS-1N-0.05	378	184	2.83	1.06	0.15	2.92
NR/HMS-1N-0.10	238	110	2.71	0.92	0.10	2.94
NR/HMS-1N-0.15	115	21	2.48	0.14	0.08	2.78

^a Extracted samples

^b BET surface area

^c External surface area determined from *t*-plot curves

^d Pore diameter calculated using the BJH method

^e Total pore volume

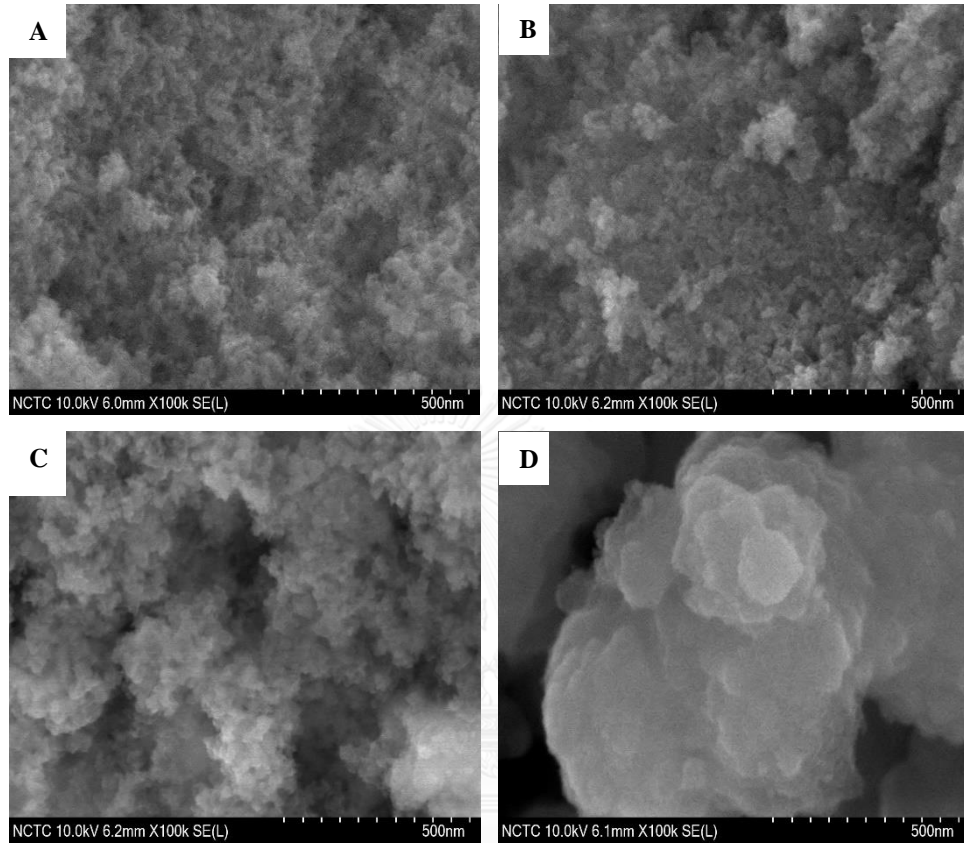
^f Mesopore volume

^g The framework wall thickness was determined by subtracting the BJH mesopore size from the repeat distance between pore centers.

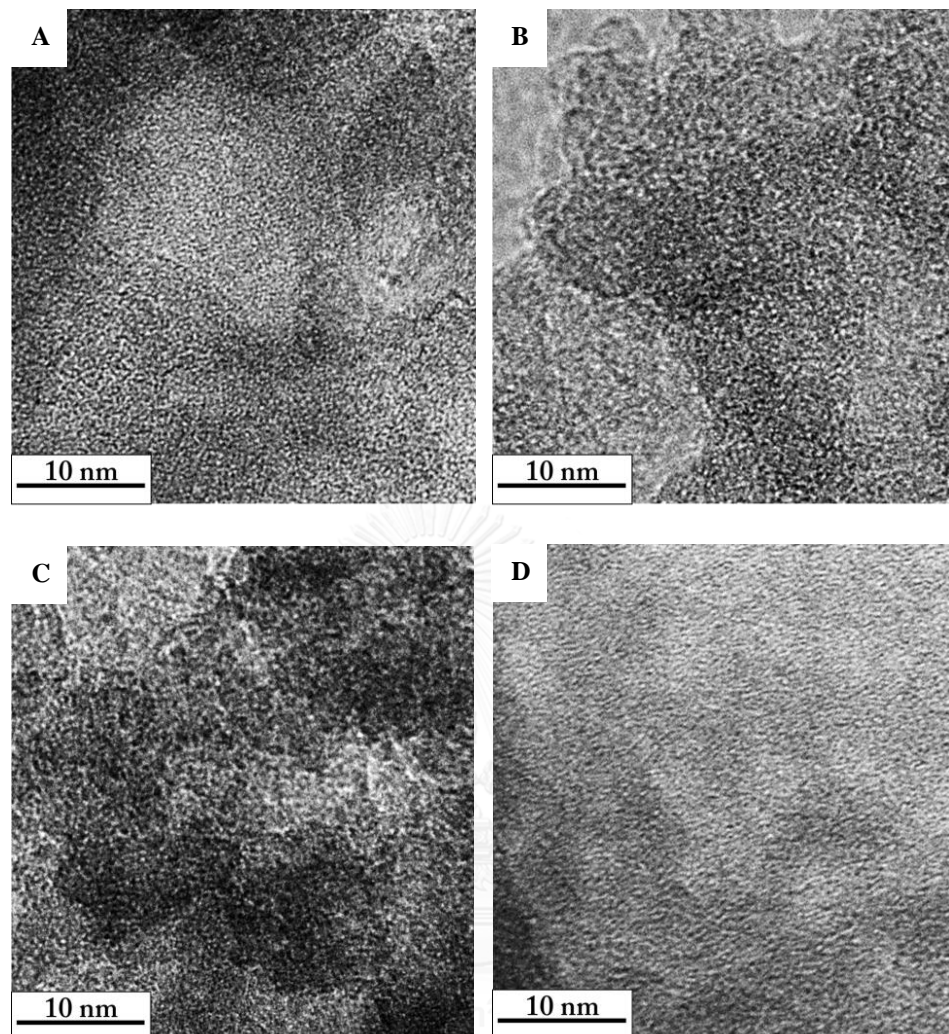
4.2.7 สัณฐานวิทยาของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂

รูปที่ 4.15A แสดงสัณฐานวิทยาจากภาพถ่าย FE-SEM ของ NR/HMS พบว่า อนุภาค NR/HMS เกิดการรวมตัวกันส่งผลให้ขนาดอนุภาคใหญ่กว่าอนุภาค HMS ส่งผลให้เกิดช่องว่างระหว่างอนุภาคมีขนาด 25-30 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับไอโซเทิร์มการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนต่อการเกิดวงฮีสเทอรีซิสที่ความดันสัมพัทธ์มากกว่า 0.6 (รูปที่ 4.14A) รูปที่ 4.15B-4.8D แสดงสัณฐานวิทยาจากภาพถ่าย FE-SEM ของ NR/HMS-NH₂ ที่ใช้ APS เป็นอะมิโนไซเลนซึ่งมีร้อยละโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) ในช่วง 5 ถึง 15 พบว่า อนุภาค HMS-NH₂ เกิดการจับเป็นกลุ่มก้อนมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของ APS มากขึ้น เนื่องจากหมู่เอมีนในโมเลกุลอะมิโนไซเลนมีสมบัติเป็นเบสซึ่งสามารถช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของ TEOS และโมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดการหดตัวส่งผลให้อนุภาคขนาดเล็กเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น

รูปที่ 4.16 แสดงสัณฐานวิทยาจากภาพถ่าย TEM ของ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ พบว่าวัสดุแต่ละตัวมีลักษณะโครงสร้างของรูพรุนคล้ายกับรูหนอนอน เช่นเดียวกับ HMS [11]



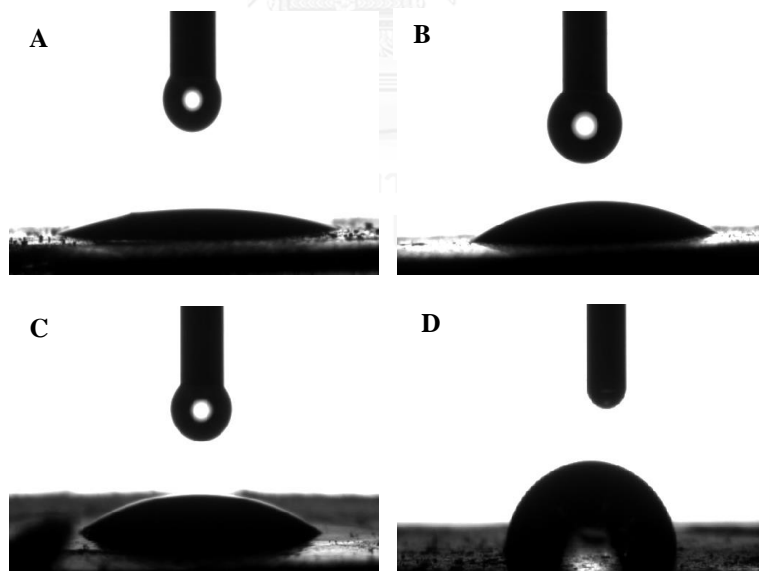
รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย FE-SEM (กำลังขยาย 100000 เท่า) ของ (A) NR/HMS (B) NR/HMS-1N-0.05 (C) NR/HMS-1N-0.10 และ (D) NR/HMS-1N-0.15 เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง



รูปที่ 4.16 ภาพถ่าย TEM (กำลังขยาย 200000 เท่า) ของ (A) NR/HMS (B) NR/HMS-1N-0.05 (C) NR/HMS-1N-0.10 และ (D) NR/HMS-1N-0.15 เมื่อใช้ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

4.2.8 สมบัติความไม่ชอบน้ำของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

รูปที่ 4.17 แสดงภาพถ่ายการวัดมุมสัมผัสของ HMS HMS-1N-0.15 NR/HMS และ NR/HMS-1N-0.15 พบว่า ค่ามุมสัมผัสของ HMS ต่ำกว่า HMS-1N-0.15 เนื่องจากการดัดแปรพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลนทำให้หมู่ไฮดรอกซิลที่มีความชอบน้ำถูกแทนที่ด้วยหมู่อะมิโนโพรพิลที่มีความชอบน้ำน้อยกว่าหมู่ไฮดรอกซิลเป็นผลให้ HMS-NH₂ มีความชอบน้ำลดลง [28, 29] ส่วน NR/HMS นั้นจะมีค่ามุมสัมผัสสูงกว่า HMS ที่เป็นนี้เพราะ NR/HMS มีโมเลกุลของยางธรรมชาติซึ่งไม่ชอบน้ำอยู่ในโครงสร้างของซิลิกาจึงเป็นผลให้ NR/HMS มีความชอบน้ำต่ำกว่า HMS [11] และเมื่อดัดแปรพื้นผิวของ NR/HMS ด้วยอะมิโนไซเลนก็ทำให้ค่ามุมสัมผัสที่วัดมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย จากตารางที่ 4.12 แสดงค่ามุมสัมผัสที่วัดได้ของ HMS HMS-NH₂ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ พบว่า การเพิ่มปริมาณ APS หรือจำนวนหมู่เอมีนในโมเลกุลอะมิโนไซเลนจะส่งผลให้ค่ามุมสัมผัสมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากความชอบน้ำของพื้นผิวของซิลิกามีค่าลดลง และการมีอยู่ของยางธรรมชาตินั้นยังช่วยให้สมบัติความไม่ชอบเพิ่มขึ้นอีกด้วย จากผลการทดลองจึงยืนยันได้ว่าการนำวัสดุ HMS ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนมาคอมพอสิตกับยางธรรมชาติจะช่วยปรับปรุงสมบัติความไม่ชอบน้ำได้



รูปที่ 4.17 ภาพถ่ายการวัดมุมสัมผัสของ (A) HMS (B) HMS-1N-0.15 (C) NR/HMS และ (D) NR/HMS-1N-0.15

ตารางที่ 4.12 ค่ามุมสัมผัสของ HMS HMS-NH₂ NR/HMS และ NR/HMS-NH₂

Sample	Contact angle			
	Left	Right	Average	SD
HMS	14.257	14.845	14.55	0.42
HMS-1N-0.05	16.693	15.35	16.02	0.95
HMS-1N-0.10	22.199	21.727	21.96	0.33
HMS-1N-0.15	25.513	25.993	25.75	0.34
HMS-2N-0.05	18.991	19.537	19.26	0.39
HMS-3N-0.05	21.038	20.171	20.60	0.61
NR/HMS	27.080	27.591	27.34	0.36
NR/HMS-1N-0.05	35.348	35.242	35.30	0.07
NR/HMS-1N-0.10	38.175	38.713	38.44	0.38
NR/HMS-1N-0.15	86.309	85.311	85.81	0.71

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยเอมีนชนิดต่างๆ ผ่านการควบแน่นร่วมด้วยวิธีโซล-เจลในภาวะที่เป็นกลาง โดยใช้เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกตเป็นซิลิกาตั้งต้น โดเดซิลเอมีน เป็นสารกำหนดโครงสร้าง และ เตตระไฮโดรฟิวแรน เป็นตัวทำละลายอะมิโนไซเลนที่ใช้ในงานวิจัยนี้มี 3 ชนิด ได้แก่ APS AEA และ AEEA จากนั้นนำวัสดุที่เตรียมได้มาศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมี จากผลการศึกษารายงานสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. การเพิ่มอุณหภูมิในการบ่มสำหรับการเตรียม HMS-NH₂ จะส่งผลให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างมีความลดลงแต่จะช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นส่งผลให้มีปริมาณหมู่เอมีนในโครงสร้างเพิ่มขึ้น ส่วนการเพิ่มระยะเวลาในการบ่มจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการควบแน่นของสารตั้งต้นได้มากขึ้นจึงมีปริมาณหมู่เอมีนบนพื้นผิวเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน และภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม HMS-NH₂ คือ อุณหภูมิในการบ่ม 40 องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการบ่ม 24 ชั่วโมง
2. HMS และ HMS-NH₂ ที่เตรียมได้เป็นวัสดุเฮกซะโกนอลมีโซพอร์สซิลิกาที่มีความเป็นระเบียบของโครงสร้าง พื้นที่ผิวจำเพาะ (986-396 m² g⁻¹) และปริมาตรรูพรุน (0.52-0.21 cm³ g⁻¹) ที่สูง โดยการเพิ่มปริมาณ APS หรือขนาดของอะมิโนไซเลนจะส่งผลให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้าง และสมบัติความพรุนมีแนวโน้มลดลง โดย HMS-NH₂ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) ร้อยละ 15 (HMS-1N-0.15) และอัตราส่วนโดยโมลของ AEEA/(AEEA+TEOS) ร้อยละ 5 (HMS-3N-0.05) ซึ่งมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงถึง 98 และ 95 ตามลำดับ นอกจากนี้มีปริมาณหมู่เอมีนสูงสุดถึง 2.16 mmol g⁻¹ โดยสามารถยืนยันการต่อติดหมู่เอมีนได้ด้วยเทคนิค TG/DTA FTIR CHNS/O elemental analysis และ Solid-state²⁹Si MAS NMR

3. NR/HMS และ NR/HMS-NH₂ ที่เตรียมได้เป็นวัสดุซิลิกาที่มีรูพรุนแบบมีโซ มีความเป็นระเบียบของโครงสร้าง พื้นผิวจำเพาะ (492-115 m² g⁻¹) และปริมาตรรูพรุน (1.34–0.14 cm³ g⁻¹) ที่สูง โดยการเพิ่มปริมาณ APS หรือขนาดของอะมิโนไซเลนจะส่งผลให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้าง และสมบัติความพรุนมีแนวโน้มลดลง โดย NR/HMS-NH₂ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ APS/(APS+TEOS) ร้อยละ 15 (HMS-1N-0.15) มีปริมาณหมู่เอมีนสูงสุดถึง 1.84 mmol g⁻¹ โดยสามารถยืนยันการต่อติดหมู่เอมีนได้ด้วยเทคนิค TG/DTA FTIR CHNS/O elemental analysis และ Solid-state²⁹Si MAS NMR
4. การคอมพอสิตายางธรรมชาติกับ HMS และ HMS-NH₂ ช่วยเพิ่มสมบัติความไม่ชอบน้ำของวัสดุได้ โดยสามารถยืนยันการต่อติดหมู่เอมีนได้ด้วยเทคนิค Contact angle measurement

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของยางธรรมชาติต่อสารตั้งต้นซิลิกาที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและเคมีของวัสดุ NR/HMS-NH₂ ที่สังเคราะห์ได้
2. ศึกษาการนำวัสดุที่เตรียมได้ไปประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวดูดซับในระบบที่อ่อนไหวต่อน้ำ เช่น ปฏิกิริยาที่มีน้ำเป็นผลผลิตพลอยได้ หรือการดูดซับสารอินทรีย์ในสารละลายของน้ำ เป็นต้น

รายการอ้างอิง

1. Benhamou, A., et al., *Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48*. Journal of hazardous materials, 2009. **171**: p. 1001–1008.
2. dos Santos, S.M.L., et al., *Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules*. Microporous and Mesoporous Materials, 2013. **180**: p. 284–292.
3. Kamegawa, T., A. Mizuno, and H. Yamashita, *Hydrophobic modification of SO₃H-functionalized mesoporous silica and investigations on the enhanced catalytic performance*. Catalysis Today, 2015. **243**: p. 153–157.
4. Manzano, M., et al., *Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: Effect of particle morphology and amine functionalization*. Chemical Engineering Journal, 2008. **137**(1): p. 30–37.
5. Hinchiranan, N. and C. Ngamcharussrivichai, *Catalyst Technology*. 1st ed. 2013, Bangkok: Chulalongkorn university printing house.
6. Beck, J.S., et al., *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**: p. 10834–10843.
7. Zhao, D., et al., *Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures*. Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**: p. 6024-6036.
8. Jullaphan, O., T. Witoon, and M. Chareonpanich, *Production of mesoporous silica adsorbent from natural solid wastes*. Kasetsart Engineering Journal (Thailand), 2011. **24**: p. 103–120.

9. Tanev, P.T. and T.J. Pinnavaia, *Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties*. Chemistry of Materials, 1996. **8**: p. 2068–2079.
10. Cassiers, K., P.V.D. Voort, and E.F. Vansant, *Synthesis of stable and directly usable hexagonal mesoporous silica by efficient amine extraction in acidified water*. Chemical Communications, 2000: p. 2489–2490.
11. Nuntang, S., et al., *Novel mesoporous composites based on natural rubber and hexagonal mesoporous silica: Synthesis and characterization*. Materials Chemistry and Physics, 2014. **143**: p. 1199–1208.
12. Varela Guerrero, V. and D.F. Shantz, *Amine-Functionalized Ordered Mesoporous Silica Transesterification Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**: p. 10375–10380.
13. Suzuki, T.M., et al., *Direct synthesis of amino-functionalized monodispersed mesoporous silica spheres and their catalytic activity for nitroaldol condensation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008. **280**: p. 224–232.
14. Shimizu, K.-i., et al., *Self-aldol condensation of unmodified aldehydes catalysed by secondary-amine immobilised in FSM-16 silica*. Tetrahedron Letters, 2002. **43**: p. 9073–9075.
15. Harlick, P.J.E. and A. Sayari, *Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 5. Triamine Grafted Material with Exceptional CO₂ Dynamic and Equilibrium Adsorption Performance*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. **46**: p. 446–458.
16. Srisuda, S. and B. Virote, *Adsorption of formaldehyde vapor by amine-functionalized mesoporous silica materials*. Journal of Environmental Sciences, 2008. **20**: p. 379–384.

17. Yangui, A., M. Abderrabba, and A. Sayari, *Amine-modified mesoporous silica for quantitative adsorption and release of hydroxytyrosol and other phenolic compounds from olive mill wastewater*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017. **70**: p. 111–118.
18. Jadhav, N.V. and P.R. Vavia, *Dodecylamine Template-Based Hexagonal Mesoporous Silica (HMS) as a Carrier for Improved Oral Delivery of Fenofibrate*. AAPS PharmSciTech, 2017.
19. Kamarudin, N.H.N., et al., *Role of 3-aminopropyltriethoxysilane in the preparation of mesoporous silica nanoparticles for ibuprofen delivery: Effect on physicochemical properties*. Microporous and Mesoporous Materials, 2013. **180**: p. 235–241.
20. Ayad, M.M., et al., *Amine-functionalized mesoporous silica KIT-6 as a controlled release drug delivery carrier*. Microporous and Mesoporous Materials, 2016. **229**: p. 166–177.
21. Stein, A., B.J. Melde, and R.C. Schroden, *Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silicates—Nanosopic Reactors Coming of Age*. Advanced Materials, 2000. **12**: p. 1403–1419.
22. Alothman, Z., *A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials*. Materials, 2012. **5**: p. 2874–2902.
23. Jiménez-Jiménez, J., et al., *Synthesis and characterisation of acid mesoporous phosphate heterostructure (PPH) materials*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**: p. 3466.
24. Wei, J., et al., *Thermal and hydrothermal stability of amino-functionalized SBA-16 and promotion of hydrophobicity by silylation*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **117**: p. 596–602.

25. Oliveira, E.C.d., C.T.G.V.M.T. Pires, and H.O. Pastore, *Why are carbon molecular sieves interesting?* Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006. **17**: p. 16–29.
26. Pauly, T.R., et al., *Textural Mesoporosity and the Catalytic Activity of Mesoporous Molecular Sieves with Wormhole Framework Structures*. Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**: p. 8835–8842.
27. De Filippis, P. and M. Scarsella, *Functionalized Hexagonal Mesoporous Silica as an Oxidizing Agent for the Oxidative Desulfurization of Organosulfur Compounds*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**: p. 973–975.
28. Nuntang, S., et al., *Organosulfonic acid-functionalized mesoporous composites based on natural rubber and hexagonal mesoporous silica*. Materials Chemistry and Physics, 2014. **147**: p. 583–593.
29. Nuntang, S., et al., *Enhanced esterification of carboxylic acids with ethanol using propylsulfonic acid-functionalized natural rubber/hexagonal mesoporous silica nanocomposites*. Catalysis Communications, 2016. **80**: p. 5–9.
30. Mercier, L. and T.J. Pinnavaia, *Direct Synthesis of Hybrid Organic–Inorganic Nanoporous Silica by a Neutral Amine Assembly Route: Structure–Function Control by Stoichiometric Incorporation of Organosiloxane Molecules*. Chemistry of Materials, 2000. **12**: p. 188–196.
31. Brown, J., L. Mercier, and T.J. Pinnavaia, *Selective adsorption of Hg²⁺ by thiol-functionalized nanoporous silica*. Chemical Communications, 1999: p. 69–70.
32. Mercier, L. and T.J. Pinnavaia, *Heavy Metal Ion Adsorbents Formed by the Grafting of a Thiol Functionality to Mesoporous Silica Molecular Sieves: Factors Affecting Hg(II) Uptake*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**: p. 2749–2754.

33. Delaney, S.W., G.P. Knowles, and A.L. Chaffee, *Hybrid mesoporous materials for carbon dioxide separation*. Fuel Chem Div. Preprints, 2002. **47**: p. 65.
34. Wei, K., et al., *Synthesis of Amino-Functionalized Hexagonal Mesoporous Silica for Adsorption of Pb²⁺*. Chinese Journal of Chemistry, 2011. **29**: p. 143–146.
35. Lee, B., et al., *Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents*. Microporous and Mesoporous Materials, 2001. **50**: p. 77-90.
36. Bois, L., et al., *Functionalized silica for heavy metal ions adsorption*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003. **221**: p. 221–230.
37. Kachonchaikul, W., *Natural rubber : production and applications*. Vol. 1. 2005, Thailand: The Thailand Research Fund.
38. Patanakul, V. ยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์. 2010 [cited 2016 31]; Available from: rubberthai.com/yang/administrator/jour/98%20อุตสาหกรรมยาง.pdf.
39. Ballem, M.A., J.M. Córdoba, and M. Odén, *Influence of synthesis temperature on morphology of SBA-16 mesoporous materials with a three-dimensional pore system*. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **129**: p. 106–111.
40. Setoguchi, Y.M., et al., *Rapid Room Temperature Synthesis of Hexagonal Mesoporous Silica Using Inorganic Silicate Sources and Cationic Surfactants under Highly Acidic Conditions*. Journal of Porous Materials, 1997. **4**: p. 129–134.
41. Maria Chong, A.S. and X.S. Zhao, *Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**: p. 12650–12657.

42. Hüsing, N., et al., *Formation and Structure of Gel Networks from $Si(OEt)_4/(MeO)_3Si(CH_2)_3NR'_2$ Mixtures ($NR'_2 = NH_2$ or $NHCH_2CH_2NH_2$)*. *Chemistry of Materials*, 1999. **11**: p. 451–457.
43. Wang, X., et al., *Direct synthesis and catalytic applications of ordered large pore aminopropyl-functionalized SBA-15 mesoporous materials*. *J Phys Chem B*, 2005. **109**: p. 1763–1769.
44. Suriyanon, N., P. Punyapalakul, and C. Ngamcharussrivichai, *Synthesis of periodic mesoporous organosilicas functionalized with different amine-organoalkoxysilanes via direct co-condensation*. *Materials Chemistry and Physics*, 2015. **149-150**: p. 701–712.
45. Da'na, E., *Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017. **247**: p. 145–157.
46. Miloskovska, E., et al., *Chemical Mapping of Silica Prepared via Sol–Gel Reaction in Rubber Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2015. **48**: p. 1093–1103.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารเคมีสำหรับเตรียมมีโซพอร์สซิลิกาตัดแปรด้วยเอมีน

ก 1 การคำนวณน้ำหนักสารตั้งต้นซิลิกา และอะมิโนไซเลน (ANS) สำหรับการเตรียมมีโซพอร์สซิลิกาตัดแปรด้วยเอมีน (HMS-NH₂)

ตารางที่ ก.1 มวลโมเลกุลของสารตั้งต้นซิลิกา และอะมิโนไซเลนสำหรับการเตรียม HMS-NH₂

Chemical	Molecular weight (g mol ⁻¹)	Assay (%wt/wt)
TEOS	208.33	99
APS	179.29	97
AEA	222.36	97
AEEA	265.43	>80

ตัวอย่างการเตรียมวัสดุ HMS-NH₂ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ ANS/(ANS+TEOS) เท่ากับ 0.05

กำหนดอัตราส่วนโดยโมลของ ANS/(ANS+TEOS) เท่ากับ 0.0027 ต่อ (0.0027+0.0504)

$$\text{ปริมาณของ TEOS ที่ใช้} = 0.0504 \text{ mol TEOS} \times \frac{208.33 \text{ g TEOS}}{1 \text{ mol TEOS}} = 10.5 \text{ g TEOS}$$

$$\text{ดังนั้นปริมาณของสารละลาย TEOS ที่ใช้} = 10.5 \text{ g TEOS} \times \frac{100 \text{ g solution}}{99 \text{ g TEOS}} = 10.6 \text{ g solution}$$

$$\text{ปริมาณของ APS ที่ใช้} = 0.0027 \text{ mol APS} \times \frac{179.29 \text{ g APS}}{1 \text{ mol APS}} = 0.48 \text{ g APS}$$

$$\text{ดังนั้นปริมาณของสารละลาย AEA ที่ใช้} = 0.48 \text{ g APS} \times \frac{100 \text{ g solution}}{97 \text{ g APS}} = 0.49 \text{ g solution}$$

$$\text{ปริมาณของ AEA ที่ใช้} = 0.0027 \text{ mol AEA} \times \frac{222.36 \text{ g AEA}}{1 \text{ mol AEA}} = 0.60 \text{ g AEA}$$

$$\text{ดังนั้น ปริมาณของสารละลาย AEA ที่ใช้} = 0.60 \text{ g AEA} \times \frac{100 \text{ g solution}}{97 \text{ g AEA}} = 0.62 \text{ g solution}$$

$$\text{ปริมาณของ AEEA ที่ใช้} = 0.0027 \text{ mol AEA} \times \frac{265.43 \text{ g AEEA}}{1 \text{ mol AEEA}} = 0.72 \text{ g AEEA}$$

$$\text{ดังนั้น ปริมาณของสารละลาย AEEA ที่ใช้} = 0.72 \text{ g AEEA} \times \frac{100 \text{ g solution}}{80 \text{ g AEEA}} = 0.90 \text{ g solution}$$



ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณหมู่เอมีนของมีโซพอร์ซิลิกาตัดแปรด้วยเอมีน

ข 1 การคำนวณปริมาณหมู่เอมีนของ HMS-NH₂ ตามทฤษฎี

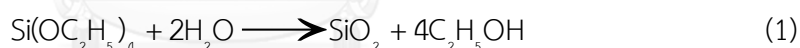
ตารางที่ ข.1 สูตรโมเลกุลและมวลโมเลกุลของสารตั้งต้นซิลิกา อะมิโนไซเลนและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

Chemical	Molecular formula	Molecular weight (g mol ⁻¹)
TEOS	Si(OC ₂ H ₅) ₄	208.33
silica	SiO ₂	60.08
APS	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	222.36
silica-NH ₂	H ₂ N(CH ₂) ₃ SiO _{3/2}	110.08

ตัวอย่างการเตรียมวัสดุ HMS-NH₂ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ ANS/(ANS+TEOS) เท่ากับ 0.05

กำหนดอัตราส่วนโดยโมลของ ANS/(ANS+TEOS) เท่ากับ 0.0027 ต่อ (0.0027+0.0504)

ปฏิกิริยาการเกิดมีโซพอร์ซิลิกา (SiO₂)



TEOS water silica ethanol

ปฏิกิริยาการเกิด HMS-NH₂



APS water silica-NH₂ methanol

จากสมการ (1)

$$\text{ปริมาณของ silica ที่เกิดขึ้น} = 0.0504 \text{ mol TEOS} \times \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{1 \text{ mol TEOS}} \times \frac{60.08 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ mol SiO}_2} = 3.03 \text{ g SiO}_2$$

จากสมการ (2)

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณของ silica-NH}_2 \text{ ที่เกิดขึ้น} &= 0.0027 \text{ mol APS} \times \frac{1 \text{ mol silica - NH}_2}{1 \text{ mol APS}} \\ &\times \frac{110.08 \text{ g silica - NH}_2}{1 \text{ mol silica - NH}_2} = 0.297 \text{ g silica - NH}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของไนโตรเจนที่ได้} &= 0.0027 \text{ mol APS} \times \frac{1 \text{ mol silica - NH}_2}{1 \text{ mol APS}} \times \frac{1 \text{ mol N}}{1 \text{ mol silica - NH}_2} \\ &= 0.0027 \text{ mol N} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณของไนโตรเจนที่ได้ตามทฤษฎี} &= \frac{0.0027 \text{ mol N}}{3.03 + 0.297 \text{ g solid}} \times \frac{1000 \text{ mmol N}}{1 \text{ mol N}} \\ &= 0.81 \text{ mmol}_N \text{ g}_{\text{solid}}^{-1} \end{aligned}$$

ข 2 การคำนวณปริมาณของหมู่เอมีนของ HMS-NH₂ จากการทดลอง

ตารางที่ ข 2 ร้อยละขององค์ประกอบธาตุคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) และไนโตรเจน (N) ของ HMS-1N-0.05

Material	Element (%wt/wt)		
	C	H	N
HMS-1N-0.05	4.40	3.15	1.00

กำหนดให้ HMS-1N-0.05 มีน้ำหนัก 1.00 กรัม

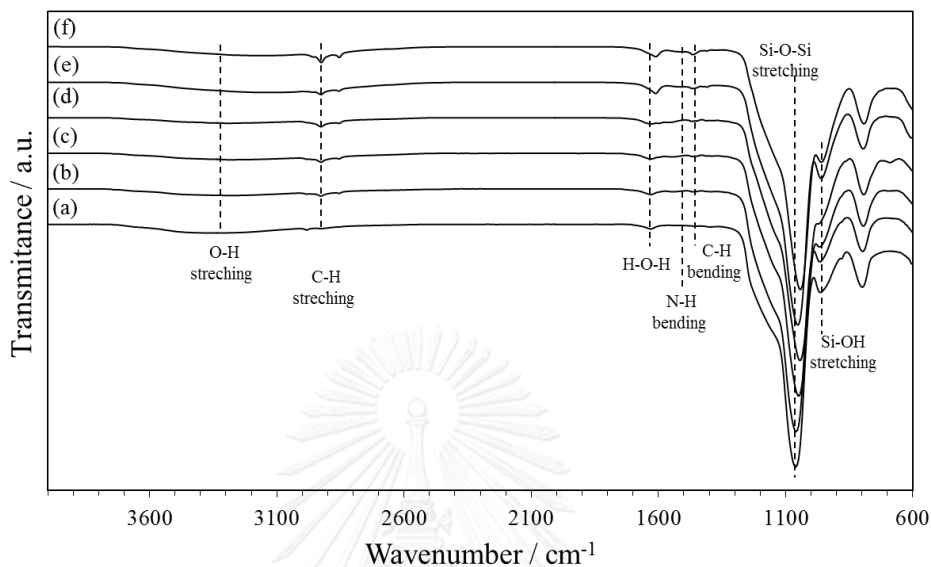
$$\begin{aligned} \text{ปริมาณของไนโตรเจนที่ได้จากการทดลอง} &= \frac{0.01 \text{ g N}}{1 \text{ g solid}} \times \frac{1 \text{ mol N}}{14 \text{ g N}} \times \frac{1000 \text{ mmol N}}{1 \text{ mol N}} \\ &= 0.71 \text{ mmol}_N \text{ g}_{\text{solid}}^{-1} \end{aligned}$$

ข 3 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงของอะมิโนไซเลน

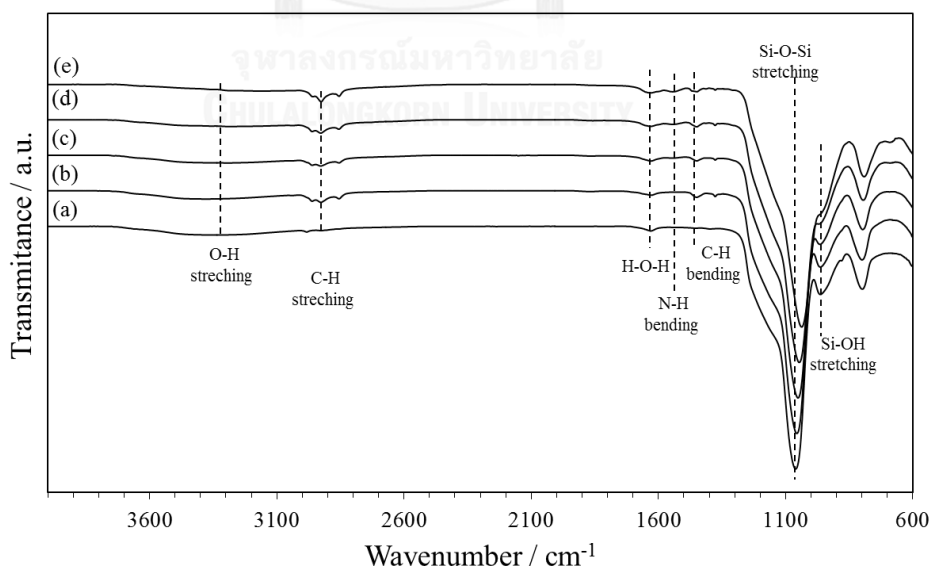
$$\begin{aligned}\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของอะมิโนไซเลน} &= \frac{\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของอะมิโนไซเลน}}{\text{ปริมาณของไนโตรเจนที่ได้ตามทฤษฎี}} \times 100 \\ &= \frac{0.71}{0.81} \times 100 = 88\end{aligned}$$



ภาคผนวก ค
สเปกตรัม FTIR



รูปที่ ค.1 สเปกตรัม FTIR ของ (a) HMS (b) HMS-1N-0.05 (c) HMS-1N-0.10 (d) HMS-1N-0.15 (e) HMS-2N-0.05 และ (f) HMS-3N-0.05 ที่ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ ค.2 สเปกตรัม FTIR ของ (a) HMS (b) NR/HMS-1N-0.05 (c) HMS-1N-0.10 (d) HMS-1N-0.15 (e) HMS-2N-0.05 และ (f) HMS-3N-0.05 ที่ภาวะการบ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสาธิต อยู่สฤติย์ เกิดวันที่ 5 เมษายน พ.ศ.2534 ที่จังหวัดสงขลา สำเร็จการศึกษา ระดับปริญญาตรีหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ จาก คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2556 และ สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโทหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค จากคณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2559 และได้มีโอกาสนำเสนอผลงานวิชาการ ที่งานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ คือ The 6th International Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Science Conference (ITICHE2016) วันที่ 26-28 ตุลาคม พ.ศ. 2559 ชื่อผลงานที่นำเสนอคือ One-pot synthesis of hexagonal mesoporous silica with a high loading of aminopropyl group

