



การสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ของเอททิลีน
ออกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์: P123 ร่วมกับ F127 เป็นแม่แบบ
**Synthesis of Mesoporous Silica using Ethylene Oxide/Propylene Oxide
Block copolymer: P123 combined with F127 as Templates**

ศศินันท์ ทองมาก
Sasinan Thongmark

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Polymer Science and Technology
Prince of Songkla University**

2551

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ของ
เอททิลีนออกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์: P123 ร่วมกับ F127 เป็น
แม่แบบ

ผู้เขียน นางสาวศศิพันธ์ ทองมาก

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิราภรณ์ ไชยบัญญัติษฐ์) (ดร.วัชนิดา ชินผา)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิราภรณ์ ไชยบัญญัติษฐ์)

.....กรรมการ
(ดร.สอาด รียะจันทร์)

.....กรรมการ
(ดร.พลพัฒน์ รวมเจริญ)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์
และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกริกชัย ทองหนู)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ของเอททิลีนออกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์: P123 ร่วมกับ F127 เป็นแม่แบบ
ผู้เขียน	นางสาวศศินันท์ ทองมาก
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
ปีการศึกษา	2550

บทคัดย่อ

ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซ (mesoporous silica) ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ เอททิลีนออกไซด์/โพรพิลีนออกไซด์ บล็อกโคพอลิเมอร์ คือ EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123) และ EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆ (F127) เป็นแม่แบบและใช้ tetraethyl orthosilicate (TEOS) เป็นแหล่งให้ซิลิกา โดยทำการศึกษาถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อลักษณะของซิลิกา เช่น อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 ความเข้มข้นของกรด ชนิดและความเข้มข้นของเกลืออนินทรีย์ ชนิดและความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวร่วม ความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วม เวลาที่ใช้ในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C ซึ่งทำการวิเคราะห์ลักษณะของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 เพิ่มขึ้นจาก 1/9 เป็น 3/7 มีผลให้ค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกาเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 เพิ่มขึ้นอีกจาก 3/7 เป็น 7/3 รัศมีรูพรุนของซิลิกามีค่าลดลง ซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.3M HCl มีค่ารัศมีของรูพรุนที่มากกว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.5M HCl แต่ซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.3M HCl มีรูปร่างที่ไม่เป็นทรงกลมมากกว่าที่ 0.5M HCl ซิลิกาที่ไม่เติมเกลืออนินทรีย์มีค่ารัศมีของรูพรุนที่มากกว่าซิลิกาที่เติมเกลืออนินทรีย์ ส่วนซิลิกาที่เติม KCl มีค่ารัศมีของรูพรุนที่มากกว่าซิลิกาที่เติมเกลือ Na₂SO₄ และเมื่อความเข้มข้นของเกลือเพิ่มขึ้นทำให้รัศมีรูพรุนของซิลิกาลดลง ซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติมเกลือ Na₂SO₄ มีรูพรุนที่มีการจัดเรียงตัวที่สม่ำเสมอกว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม KCl และซิลิกาที่ไม่มีการเติมเกลืออนินทรีย์ ซิลิกาที่มีการเติม sodium dodecyl sulfate (SDS) หรือ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) มีรัศมีของรูพรุนที่น้อยกว่าซิลิกาที่ไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวร่วม เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ SDS (หรือ CTAB)/(P123+F127) เพิ่มขึ้น ค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกา ปริมาตรรูพรุนรวมและปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซลดลง แต่ปริมาตรรูพรุนขนาดไมโครมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น นอกจากนี้เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ SDS (หรือ CTAB)/(P123+F127) เพิ่มขึ้นการจัดเรียงตัวที่สม่ำเสมอของรูพรุนของซิลิกาลดลงด้วย ซิลิกาที่มีการเติม ethanol (EtOH) เมื่ออัตราส่วนของ EtOH/H₂O เพิ่มขึ้น ค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกาลดลงและการ

จัดเรียงตัวที่สม่ำเสมอของรูพรุนของซิลิกาตกลงด้วย เมื่อเวลาในการอบเพิ่มขึ้นค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกาเพิ่มขึ้นแต่ไม่มีผลต่อการจัดเรียงตัวที่สม่ำเสมอของรูพรุนของซิลิกา นอกจากนี้ยังพบว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม EtOH ทุกอัตราส่วนรวมทั้งซิลิกาที่ใช้เวลาในการอบที่อุณหภูมิ 100°C ต่างๆ กันมีรูปร่างเป็นทรงกลม

Thesis Title Synthesis of Mesoporous Silica using Ethylene Oxide/Propylene Oxide Block Copolymers: P123 combined with F127 as Templates

Author Miss Sasinan Thongmark

Major Program Polymer Science and Technology

Academic Year 2007

ABSTRACT

Mesoporous silica was synthesized using nonionic surfactant ethylene oxide/propylene oxide block copolymers P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) and F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆) as templates. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) was used as silica source. Various factors affect the silica morphologies and silica mesostructures such as molar ratios of P123/F127, concentration of hydrochloric acid, kind and concentration of inorganic salts, cosurfactant, cosolvent ethanol and hydrothermal treatment time. Silica structures and silica morphologies were characterized by x-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption analysis and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the mesoporous radius increased when the molar ratios of P123/F127 increased from 1/9 to 3/7 but the mesoporous radius decreased when the molar ratios of P123/F127 increased from 3/7 to 7/3. The mesoporous radius of mesoporous silica synthesized using 0.3M HCl were higher than that synthesized using 0.5M HCl but amorphous silica were increased when concentration of HCl decreased from 0.5M to 0.3M. The radius of mesoporous silica synthesized by addition of inorganic salts was higher than that synthesized without inorganic salts. The radius of mesoporous silica synthesized by addition of KCl was higher than that synthesized by addition of Na₂SO₄. The mesoporous radius decreased when the concentration of inorganic salts increased. The structural ordering of mesoporous silica synthesized by addition of Na₂SO₄ was higher than that synthesized by addition of KCl and without inorganic salts. The radius of mesoporous silica synthesized by addition of sodium dodecyl sulfate (SDS) or cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) were lower than that synthesized without cosurfactant. The mesoporous radius, pore volume, mesopore volume and structural ordering of mesoporous silica decreased when the molar ratios of SDS (or CTAB)/

(P123+F127) increased but micropore volume increased. The radius and structural ordering of mesoporous silica decreased when the molar ratios of EtOH/H₂O increased. The mesoporous radius increased when the hydrothermal treatment time increased but no effect on the structural ordering. The spherical particles of mesoporous silicates were obtained using all molar ratios of EtOH/H₂O and all hydrothermal treatment times.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงได้ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.จิราภรณ์ ไชยบัญญัติ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์เป็นอย่างสูงที่ได้กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ แนวทางการทำวิจัย การเขียนและการตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์เป็นอย่างดีตลอดมา ขอขอบพระคุณ ดร.วัชนิดา ชินผา ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำและตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ขอขอบพระคุณ ดร.สอาด ริยะจันทร์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัยและตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณ ดร.พลพัฒน์ รวมเจริญ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์จากมหาวิทยาลัยราชภัฏสงขลา ซึ่งให้คำแนะนำและตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้ถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ทุนอุดหนุนในการทำวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณ สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เตาเผาอุณหภูมิสูง และภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องวัดพื้นที่ผิว Counter SA 3100

ขอขอบคุณ คุณจรรยา อินทมณี คุณพรพจน์ หนูทอง และ คุณแก้วตา แก้วตาทิพย์ ที่ให้ความช่วยเหลือ คำปรึกษาและกำลังใจตลอดระยะเวลาในการทำวิจัย

ขอขอบคุณ คณาจารย์ และเจ้าหน้าที่ทุกๆ ท่าน ในสาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ และขอขอบคุณ เพื่อนๆ ทุกคนที่ให้ความช่วยเหลือรวมทั้งคอยให้กำลังใจตลอดมา

ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ที่ให้ทุนการศึกษา และเป็นกำลังใจที่สำคัญที่สุดในการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ศศินันท์ ทองมาก

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(8)
รายการตาราง	(11)
รายการภาพประกอบ	(15)
รายการตารางภาคผนวก	(22)
รายการภาพประกอบภาคผนวก	(23)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(25)
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 ตรวจสอบเอกสาร	7
1.2.1 โคพอลิเมอร์และไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ $EO_nPO_mEO_n$	7
1.2.2 สารลดแรงตึงผิว (surfactant)	11
1.2.3 ชนิดของการดูดซับ	15
1.2.4 ไอโซเทอร์มการดูดซับ	16
1.2.5 ขนาดของรูพรุน	21
1.2.6 การคำนวณรัศมีของรูพรุน (mesoporous radius)	21
1.2.7 สมการแบรกก์ (The Bragg equation)	22
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	24
1.4 วัตถุประสงค์การทำวิจัย	29
1.5 ขอบเขตงานวิจัย	30
2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง	31
2.1 สารเคมี	31
2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	32
2.3 วิธีการทดลอง	32
2.4 ตรวจสอบคุณสมบัติของซิลิกาที่มีรูพรุน	33

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM)	33
2.4.2 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (N_2 adsorption analysis)	33
2.4.3 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction; XRD)	33
2.5 ส่วนผสมสารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกา	34
2.5.1 การสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 และความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก	34
2.5.2 การสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นของเกลืออนินทรีย์	34
2.5.3 การสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวร่วม	35
2.5.4 การสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วม	36
2.5.5 การสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ $100^\circ C$	37
3.ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง	38
3.1 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 และความเข้มข้นของกรด HCl	38
3.2 ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์	52
3.3 ศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวร่วม (cosurfactant)	62
3.4 ศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายร่วม (cosolvent)	80
3.5 ศึกษาอิทธิพลของเวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ $100^\circ C$	88
4.สรุปผลการทดลอง	95
4.1 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 และความเข้มข้นของกรด HCl	95

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์	95
4.3 ศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวร่วม	96
4.4 ศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายร่วม	97
4.5 ศึกษาอิทธิพลของเวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C	98
บรรณานุกรม	99
ภาคผนวก	103
ก รายงานผลของเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว Coulter™ SA3100 Software Version 2.13 ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และไม่เติมเกลืออนินทรีย์	104
ข การใช้เครื่อง Surface area analyzer	113
ค การนำเสนอผลงานที่การประชุมเสนอผลงานวิจัยบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 8 วันที่ 7-8 กันยายน 2550 ณ มหาวิทยาลัยมหิดล (ศาลายา) จ.นครปฐม	124
ประวัติผู้เขียน	135

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า	
1.1	สมบัติของ Pluronic EO _n PO _m EO _n โคพอลิเมอร์ (Alexandridis <i>et al.</i> , 1995)	11
1.2	ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ (Bond., 1987)	15
2.1	ส่วนผสมสารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 และความเข้มข้นของกรด HCl	34
2.2	ส่วนผสมสารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์	35
2.3	ส่วนผสมสารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวร่วม SDS	35
2.4	ส่วนผสมสารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวร่วม CTAB	36
2.5	ส่วนผสมสารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายร่วม EtOH	36
2.6	ส่วนผสมสารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C	37
3.1	พื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและปริมาตรรูพรุนต่างๆของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 ที่แตกต่างกันเป็นแม่แบบ ใช้ 0.3M HCl (ตัวอย่างที่ 1-4) และ 0.5M HCl (ตัวอย่างที่ 5-8)	39
3.2	ค่า volume adsorped (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.3M HCl (ตัวอย่างที่ 1-4) และมีการแปรอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127	41
3.3	ค่า volume adsorped (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.3M HCl (ตัวอย่างที่ 5-8) และมีการแปรอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127	42

รายการตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า	
3.4	พื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและปริมาตรรูพรุนต่างๆของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์ อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ชนิดและความเข้มข้นของเกลืออนินทรีย์ที่แตกต่างกัน	52
3.5	ค่า volume adsorped (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์	54
3.6	ค่า intensity (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์	56
3.7	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{100} และค่า r_p ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์	56
3.8	พื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและปริมาตรรูพรุนต่างๆของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเติม SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS ต่างๆกัน ซึ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127= 3/7 ใช้ 0.5M HCl และ 0.1M Na ₂ SO ₄	62
3.9	พื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและปริมาตรรูพรุนต่างๆของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเติม CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB ต่างๆกัน ซึ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และใช้ 0.1M Na ₂ SO ₄	63
3.10	ค่า volume adsorped (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS ต่างๆกัน	65
3.11	ค่า volume adsorped (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB ต่างๆกัน	65

รายการตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า	
3.12	ค่า intensity (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS ต่างๆกัน	67
3.13	ค่า intensity (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB ต่างๆกัน	68
3.14	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{100} และค่า r_p ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na_2SO_4 และเติม SDS โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS ต่างๆกัน	68
3.15	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{100} และค่า r_p ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na_2SO_4 และเติม CTAB โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB ต่างๆกัน	69
3.16	พื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและปริมาตรรูพรุนต่างๆของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม EtOH เป็นตัวทำละลายร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2O /EtOH ต่างๆกัน ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123 /F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และใช้ 0.1M Na_2SO_4	80
3.17	ค่า volume adsorped (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม EtOH เป็นตัวทำละลายร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2O /EtOH ต่างๆ	81
3.18	ค่า intensity (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม EtOH เป็นตัวทำละลายร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2O /EtOH ต่างๆกัน	82
3.19	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{100} และค่า r_p ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5 M HCl ใช้ 0.1M Na_2SO_4 และเติม EtOH โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ H_2O /EtOH ต่างๆกัน	83

รายการตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า	
3.20	พื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและปริมาตรรูพรุนต่างๆของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมล ของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na ₂ SO ₄ และใช้เวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C ต่างๆ กัน	88
3.21	ค่า volume adsorped (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์ โดยมีการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลาต่างๆกัน	89
3.22	ค่า intensity (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการอบ สารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลาต่างๆกัน	90
3.23	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า d ₁₀₀ และค่า r _p ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตรา ส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5 M HCl ใช้ 0.1M Na ₂ SO ₄ โดย ใช้เวลาในการอบสาร ตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C ต่างๆกัน	91

รายการภาพประกอบ

รายการภาพประกอบที่	หน้า
1.1 โครงสร้างโมเลกุลของบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิด $EO_nPO_mEO_n$ (Soler-Illia <i>et al.</i> , 2003)	2
1.2 โครงสร้างของไมเซลล์ทรงกลม	3
1.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์ซิลิกาโดยเริ่มตั้งแต่เมื่อเติมแหล่งให้ซิลิกาจนกระทั่งได้ซิลิกาที่เป็นของแข็ง (Guth <i>et al.</i> , 2007)	4
1.4 โครงสร้างแบบต่าง ๆ ของไมเซลล์ (a) body-centered cubic (bcc), (b) hexagonal, (c) lamellar และ (d) bicontinuous cubic (Hamley., 2000)	5
1.5 การสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) เป็นแม่แบบ (Kresge <i>et al.</i> , 1992)	6
1.6 โคพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ (a) โคพอลิเมอร์แบบสลัป (b) โคพอลิเมอร์แบบส้อม (c) โคพอลิเมอร์แบบบล็อก	8
1.7 การสังเคราะห์ $EO_nPO_mEO_n$ บล็อกโคพอลิเมอร์	9
1.8 ตารางการเรียกชื่อ Pluronic $EO_nPO_mEO_n$ บล็อกโคพอลิเมอร์ (Alexandridis <i>et al.</i> , 1995)	10
1.9 โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว	12
1.10 แรงระหว่างโมเลกุลของไมเซลล์	13
1.11 การเกิดไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว	14
1.12 สมบัติทางฟิสิกส์ของสารละลายของสารลดแรงตึงผิว	14
1.13 กราฟที-พล็อต	18
1.14 การหาค่า $V_{0.95}$	19
1.15 ชนิดไอโซเทอร์มของการดูดซับทั้ง 5 ชนิดของ Brunauer-Emmett Teller (BET) (Brunauer <i>et al.</i> , 1945)	20
1.16 รูปหุ่นของซิลิกา (Tattershall <i>et al.</i> , 2002)	21
1.17 การหาค่า (P/P_0) step isotherm	23
1.18 แบบจำลองกฎของแบรกก์ (www.kmitl.ac.th/sisc/XRD)	23

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รายการภาพประกอบที่	หน้า
1.19 ค่า d(d-spacing), ค่า unit cell parameter และค่ารัศมีของส่วน core ของไมเซลล์ ของซิลิกาที่มีโครงสร้างแบบ hexagonal (Soni <i>et al.</i> , 2006)	24
3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกากับอัตราส่วนโดยโมลของ P123 เมื่อใช้ความเข้มข้น 0.3 และ 0.5M HCl	39
3.2 กราฟผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ P123 ที่มีผลต่อรัศมีของไมเซลล์ที่อุณหภูมิ 40°C (ดัดแปลงมาจาก Chaibundit <i>et al.</i> , 2007)	40
3.3 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นกรด HCl และอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 โดยใช้ 0.3M HCl	41
3.4 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นกรด HCl และอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 โดยใช้ 0.5M HCl	42
3.5 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้แม่แบบเพียงชนิดเดียว (A) ซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ P123 (B) ซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ F127 (Chandrasekar <i>et al.</i> , 2007)	43
3.6 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 1/9 และใช้ 0.3 M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	44
3.7 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 และใช้ 0.3M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	45
3.8 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 5/5 และใช้ 0.3M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	46
3.9 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 7/3 และใช้ 0.3M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	47

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รายการภาพประกอบที่	หน้า
3.10 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 1/9 และใช้ 0.5M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	48
3.11 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 และใช้ 0.5M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	49
3.12 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 5/5 และใช้ 0.5M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	50
3.13 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 7/3 และใช้ 0.5M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	51
3.14 (a) ไมเซลล์ที่เกิดขึ้นในสารละลายที่ไม่มี การเติมเกลืออนินทรีย์ (b) ไมเซลล์ที่เกิดขึ้นในสารละลายที่มีการเติมเกลืออนินทรีย์	53
3.15 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์	54
3.16 ผล XRD ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์	55
3.17 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และไม่เติมเกลืออนินทรีย์ (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	57
3.18 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และเติม 0.1M Na ₂ SO ₄ (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	58

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รายการภาพประกอบที่	หน้า
3.19 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และเติม 0.5M Na ₂ SO ₄ (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	59
3.20 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และเติม 0.1M KCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	60
3.21 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และเติม 0.5M KCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	61
3.22 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123/F127)/SDS ต่าง ๆ กัน	63
3.23 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม CTAB ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123/F127)/CTAB ต่าง ๆ กัน	64
3.24 ผล XRD ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม SDS	66
3.25 ผล XRD ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม CTAB	67
3.26 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS = 1/1.7 (a) ใช้กำลังขยาย 3000 (b) ใช้กำลังขยาย 4500 (c) ใช้กำลังขยาย 9000	70
3.27 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS = 1/2.0 (a) ใช้กำลังขยาย 3000 (b) ใช้กำลังขยาย 4500 ครั้งที่ 1 (c) ใช้กำลังขยาย 4500 ครั้งที่ 2	71

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รายการภาพประกอบที่	หน้า
3.28 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS = 1/2.3 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 ครั้งที่ 1 (b) ใช้กำลังขยาย 2000 ครั้งที่ 2 (c) ใช้กำลังขยาย 2000 ครั้งที่ 3	72
3.29 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS = 1/2.6 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	73
3.30 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS = 1/2.9 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	74
3.31 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และเติม CTAB ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB = 1/1.7 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	75
3.32 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และเติม CTAB ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB = 1/2.0 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	76
3.33 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และเติม CTAB ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB = 1/2.3 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	77

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รายการภาพประกอบที่	หน้า
3.34 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และเติม CTAB ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB = 1/2.6 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	78
3.35 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และเติม CTAB ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB = 1/2.9 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	79
3.36 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์ในตอนี่ 3.4 โดยมีการเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H ₂ O/EtOH ต่างๆ กัน	81
3.37 ผล XRD ของซิลิกาที่สังเคราะห์ในตอนี่ 3.4 โดยมีการเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H ₂ O/EtOH ต่างๆ กัน	82
3.38 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H ₂ O/EtOH = 1/1.9 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	84
3.39 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H ₂ O/EtOH = 1/2.2 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	85
3.40 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H ₂ O/EtOH = 1/5.5 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	86

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รายการภาพประกอบที่	หน้า
3.41 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H ₂ O/EtOH = 1/7.3 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	87
3.42 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้เวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C ต่างๆ กัน	89
3.43 ผล XRD ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้เวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C ต่างๆ กัน	90
3.44 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และใช้เวลา 3 วัน ในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	92
3.45 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และใช้เวลา 5 วัน ในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	93
3.46 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na ₂ SO ₄ และใช้เวลา 7 วัน ในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500	94

รายการตารางภาคผนวก

ตารางที่	หน้า
<p>ค1 สมบัติพื้นที่ผิวและรัศมีรูพรุนของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นกรด HCl และอัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 ที่แตกต่างกันเป็นแม่แบบ ใช้ 0.3M HCl (ตัวอย่างที่1-4) และ 0.5M HCl (ตัวอย่างที่5-8)</p>	127
<p>ค2 สมบัติพื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและค่า d-spacing ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้น และ ชนิดของเกลืออนินทรีย์ ซึ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 = 3:7 ใช้ 0.5 M HCl ใช้ชนิดและความเข้มข้นของเกลืออนินทรีย์ที่แตกต่างกัน</p>	128
<p>ค3 สมบัติพื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและค่า d-spacing ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวร่วม โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 = 3:7 ใช้ 0.5 M HCl ใช้ 0.1M Na₂SO₄และเติม CTAB ที่อัตราส่วนโดยโมลของ(P123+F127):CTAB ต่างๆกัน</p>	130
<p>ค4 สมบัติพื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและค่า d-spacing ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลความเข้มข้นของ ethanol ซึ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 = 3:7 ใช้ 0.5 M HCl ใช้ 0.1M Na₂SO₄ และเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H₂O:EtOH ต่างๆกัน</p>	130
<p>ค5 สมบัติพื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและค่า d-spacing ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 = 30:70 ใช้ 0.5 M HCl ใช้ 0.1M Na₂SO₄ และใช้เวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C ต่างๆกัน</p>	131

รายการภาพประกอบภาคผนวก

ภาพประกอบภาคผนวก	หน้า
ข.1 ภาพด้านหน้าของเครื่อง surface area analyzer	113
ข.2 ภาพด้านหลังของเครื่อง surface area analyzer	113
ข.3 การใส่แผ่นดิสก์ลงในเครื่อง	114
ข.4 ภาพหน้าจอเมนูเมื่อเครื่องเริ่มทำงาน	114
ข.5 ภาพหน้าจอ New Profile เมื่อต้องการสร้างโปรไฟล์ใหม่	115
ข.6 ภาพหน้าจอ Profile เมื่อต้องการแก้ไขโปรไฟล์ใหม่	116
ข.7 หลอดใส่สารตัวอย่างชนิดต่างๆ และส่วนประกอบของหลอด	117
ข.8 การชั่งน้ำหนักหลอดใส่สารตัวอย่างพร้อมแท่งแก้ว	118
ข.9 การเทสารตัวอย่างใส่ในหลอดใส่สารตัวอย่าง	118
ข.10 การนำหลอดใส่สารตัวอย่างต่อกับชุดอุปกรณ์สำหรับ outgas	119
ข.11 ภาพหน้าจอ outgas	119
ข.12 ภาพหน้าจอการตั้งชื่อตัวอย่าง	120
ข.13 ภาพหน้าจอการตั้งอุณหภูมิในการ Outgas	121
ข.14 ภาพหน้าจอเมนูก่อนการวิเคราะห์	122
ข.15 ภาพหน้าจอข้อมูลของตัวอย่างที่ทำการ Outgas แล้ว	122
ข.16 การเทไนโตรเจนเหลวลงในกระติก	123
ค.1 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นกรด HCl และอัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 (ก)ใช้ 0.3M HCl (ข)ใช้ 0.5M HCl	127
ค.2 ภาพ SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123:F12 = 10:90 (ก)ใช้ 0.3M HCl (ข)ใช้ 0.5M HCl	128

รายการภาพประกอบภาคผนวก (ต่อ)

ภาพประกอบภาคผนวก	หน้า
ค.3 ผล XRD ของ (ก) ซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์ (ข) ซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลความเข้มข้นของ CTAB (ค) ซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลความเข้มข้นของ ethanol (ง) ซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C	129
ค.4 ภาพ SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์ (ก) ตัวอย่างที่ 9 ซึ่งไม่มีการเติมเกลืออนินทรีย์ (ข) ตัวอย่างที่ 11 เติม 0.5M Na ₂ SO ₄ (ค) ตัวอย่างที่ 13 เติม 0.5M KCl	130

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

สัญลักษณ์และ ตัวย่อ	ชื่อภาษาอังกฤษ	ชื่อภาษาไทย
APEO	alkylphenol polyethylene glycol ether	อัลคิลฟีนอลโพลีเอทิลีนไกล- คอลอีเทอร์
AS	sodium alkyl sulphate	โซเดียมอัลคิลซัลเฟต
bcc	body-centered cubic	โครงสร้างที่เป็นสี่เหลี่ยมทรง ลูกบาศก์และมีอนุภาคทรง กลมอยู่ใจกลางของลูกบาศก์ 1 อนุภาค
BET	Brunauer-Emmett-Teller	ไอโซเทอมการดูดซับชนิด หนึ่ง
cgc	critical gel concentration	ค่าความเข้มข้นวิกฤตของการ เกิดเจล
cmc	critical micelle concentration	ค่าความเข้มข้นวิกฤตของการ เกิดไมเซลล์
CTAB	cetyltrimethylammonium bromide	เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์
CuK α	copper K alpha	คอปเปอร์เคแอลฟา
EO	ethylene oxide	เอทิลีนออกไซด์
EtOH	ethanol	เอทานอล
fcc	face-centered cubic	โครงสร้างที่เป็นสี่เหลี่ยมทรง ลูกบาศก์และมีอนุภาคทรง กลม 1 อนุภาคอยู่ตรงกลาง แต่ละหน้าของสี่เหลี่ยม
HCl	hydrochloric acid	กรดไฮโดรคลอริก
HPLC	high performance liquid chromatography	เครื่องแยกของเหลวสมรรถนะ สูง
KCl	potassium chlori de	โพแทสเซียมคลอไรด์
LAS	Alkylbenzenesulphonate	อัลคิลเบนซีนซัลโฟเนต

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ (ต่อ)

สัญลักษณ์และ ตัวย่อ	ชื่อภาษาอังกฤษ	ชื่อภาษาไทย
Na ₂ SO ₄	sodium sulphate	โซเดียมซัลเฟต
n, m	number of repeating unit	จำนวนของหน่วยที่ซ้ำกัน
Pluronic F127	EO ₁₀₆ PO ₇₀ EO ₁₀₆	ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของเอททิลีนออกไซด์กับโพรพิลีนออกไซด์ชนิดหนึ่ง
Pluronic P123	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของเอททิลีนออกไซด์กับโพรพิลีนออกไซด์ชนิดหนึ่ง
SAS	alkanesulphonate	อัลเคนซัลโฟเนต
SBA	Santa Barbara Amorphous	ชื่อตระกูลหนึ่งของซิลิกา
SDS	sodium dodecyl sulfate	โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต
SEM	scanning electron microscopy	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
TMOS	tetramethyl orthosilicate	เตตระเมททิลออร์โธซิลิเกต
TEOS	tetraethyl orthosilicate	เตตระเอททิลออร์โธซิลิเกต
TPOS	tetrapropyl orthosilicate	เตตระโพรพิลออร์โธซิลิเกต
TBOS	tetrabutyl orthosilicate	เตตระบิวทิลออร์โธซิลิเกต
XRD	X-ray diffraction	เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์
°C	degree Celsius	องศาเซลเซียส
cm ³ /g	centimeter cubic per gram	ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม
nm	nanometer	นาโนเมตร
m ² /g	meter square per gram	ตารางเมตรต่อกรัม

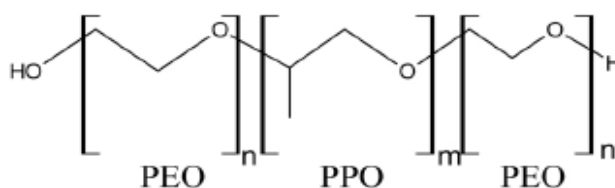
บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซ คือ ซิลิกาที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนอยู่ในช่วง 2-50 nm (ระบบ IUPAC) สังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกในปี 1992 โดยบริษัท Mobile Oil (Kresge *et al.*, 1992) ซึ่งได้ใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุบวก (cationic surfactant) คือ cetyltrimethyl ammonium bromide ($[C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3] Br^-$, CTAB) เป็นแม่แบบ ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้นี้จัดอยู่ในตระกูลของซิลิกาที่มีรูพรุนซึ่งมีชื่อเรียกว่า M41S หลังจากที่มีการค้นพบในครั้งนี้ทำให้ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซได้รับความสนใจมากขึ้นเนื่องจากสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น ในด้านการแยก (separation) ใช้เป็นเฟสอยู่กับที่ (stationary phase) ในเครื่องแยกของเหลวสมรรถนะสูง (high performance liquid chromatography, HPLC) (Ma *et al.*, 2003) ด้านตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts) ใช้เป็นสารสำหรับให้ตัวเร่งปฏิกิริยายึดเกาะเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น (James, 2003) ใช้เป็นสารแม่แบบในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Shin *et al.*, 2001) ด้านการแพทย์ใช้เป็นวัสดุควบคุมการปล่อยยาเข้าสู่ร่างกายผู้ป่วย (Xue *et al.*, 2004) งานด้านตรวจจับแก๊สพิษหรือความชื้น (Bearzotti *et al.*, 2004) และงานด้านไฟฟ้าเนื่องจากซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซมีค่า dielectric constant ต่ำ (Yu *et al.*, 2004) เป็นต้น จากประโยชน์ที่มีมากมายนี้ทำให้มีการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซกันอย่างแพร่หลายโดยมีการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดอื่นมาเป็นแม่แบบ เช่น สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ส่วนหัวมีประจุลบ (anionic surfactant) เช่น sodium dodecyl (lauryl) sulfate ($CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^- Na^+$, SDS) สารลดแรงตึงผิวประเภทเอมีนที่เป็นกลาง สารลดแรงตึงผิวพอลิเอทิลีนออกไซด์ที่ไม่มีขั้ว และสารลดแรงตึงผิวที่เป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ ซึ่งทำให้ได้ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซที่มีคุณลักษณะที่แตกต่างกันมากมายและเกิดเป็นตระกูลของซิลิกาชั้นอีกหลายตระกูล เช่น MSU, FDU, JLU, FSM และ KIT ซึ่ง SBA (Santa Barbara Amorphous) เป็นชื่อตระกูลของซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซตระกูลหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจเป็นอย่างมาก โดย SBA จะมีขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง 2-30 nm ความหนาของผนังรูพรุนอยู่ในช่วง 1.5-8 nm ซิลิกาในตระกูล SBA สามารถใช้ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดที่ไม่มีประจุ (nonionic surfactant) poly(ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide) ($EO_nPO_mEO_n$) เป็นแม่แบบในการสังเคราะห์ได้ ภายใต้สภาวะการสังเคราะห์ที่เป็นกรด บล็อกโคพอลิเมอร์นี้ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยบริษัท Wyandotte Chemicals ในปี 1991 และรู้จักกันในชื่อ Pluronic บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิด $EO_nPO_mEO_n$ นี้มีสมบัติเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มี

ประจุ เป็นการรวมตัวกันของส่วนที่ละลายน้ำได้ (hydrophilic part) คือ poly(ethylene oxide) $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ ซึ่งสามารถเขียนแทนด้วย EO_n กับส่วนที่ไม่ละลายน้ำ (hydrophobic part) คือ poly(propylene oxide) $(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_m$ เขียนแทนด้วย PO_m เมื่อ m และ n คือ หน่วยที่ซ้ำกัน (repeating unit) โครงสร้างโมเลกุลของบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิด $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ แสดงในภาพประกอบที่ 1.1 ซึ่งในภาพ PEO คือ poly(ethylene oxide) และ PPO คือ poly(propylene oxide)

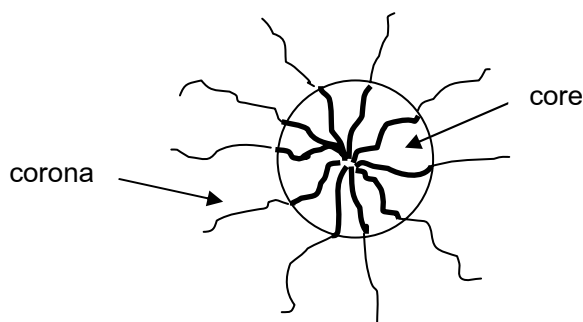


ภาพประกอบที่ 1.1 โครงสร้างโมเลกุลของบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิด $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$
(Soler-Illia *et al.*, 2003)

SBA-15 และ SBA-16 เป็นซิลิกาที่ในตระกูล SBA โดย SBA-15 มีโครงสร้างภายในเป็นแบบ hexagonal ส่วน SBA-16 มีโครงสร้างภายในเป็นแบบ cubic ซึ่ง SBA-15 สามารถใช้ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123) เป็นแม่แบบ ส่วน SBA-16 สามารถใช้ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ (F127) เป็นแม่แบบ

ในการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซนิยมนำสารลดแรงตึงผิวมาเป็นแม่แบบในการสังเคราะห์ เนื่องจากมีผลต่อโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซิลิกา ในช่วงแรกเมื่อสารลดแรงตึงผิวละลายน้ำความเข้มข้นยังน้อยอยู่สารละลายจึงยังคงมีสมบัติเช่นเดียวกับสารละลายของตัวถูกละลายทั่วไป แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายมากขึ้นจนกระทั่งเท่ากับหรือมากกว่าค่าความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ (Critical micelle concentration, cmc) โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะรวมตัวกันเกิดเป็นไมเซลล์ ซึ่งไมเซลล์จะประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนใจกลาง (core) ของไมเซลล์ เป็นส่วนที่ไม่ละลายน้ำ และส่วนรอบนอก (corona) ของไมเซลล์ เป็นส่วนที่ละลายน้ำได้ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.2

นอกจากนี้ในการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซจะต้องมีสารที่เป็นแหล่งให้ซิลิกาซึ่งมีอยู่หลายชนิด เช่น tetramethyl orthosilicate (TMOS) tetraethyl orthosilicate (TEOS) tetrapropyl orthosilicate (TPOS) tetrabutyl orthosilicate (TBOS) และ sodium meta silicate $(\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ เป็นต้น สำหรับในงานวิจัยนี้ได้ใช้ TEOS เป็นแหล่งให้ซิลิกา ซึ่งสูตรโมเลกุลของ TEOS คือ $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$



ภาพประกอบที่ 1.2 โครงสร้างของไมเซลล์ทรงกลม

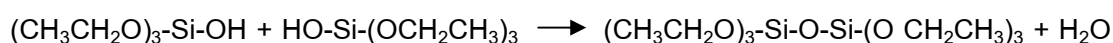
ภาพประกอบที่ 1.3 แสดงขั้นตอนในการสังเคราะห์ซิลิกาโดยเริ่มตั้งแต่เมื่อทำการเติมแหล่งให้ซิลิกาเข้าไปจนกระทั่งได้ซิลิกาที่เป็นของแข็ง ในขั้นตอนที่ 1 เมื่อเติม TEOS ซึ่งเป็นแหล่งให้ซิลิกาเข้าไปในสารละลายที่มีสารลดแรงตึงผิวที่เกิดการรวมตัวเป็นไมเซลล์อยู่ TEOS จะถูกดูดซับเข้าไปในไมเซลล์ และเกิดการไฮโดรไลซิส ดังแสดงในปฏิกิริยาต่อไปนี้

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

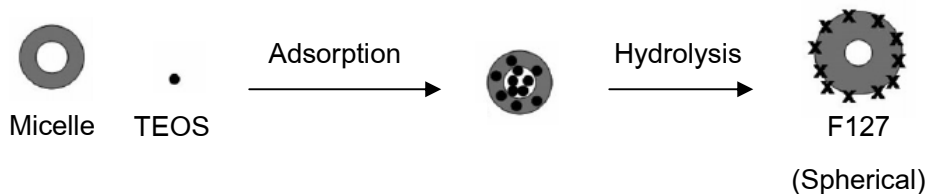


เมื่อ TEOS เกิดการไฮโดรไลซิสแล้วจะอยู่ที่ส่วนของ corona ของไมเซลล์ ต่อมาในขั้นตอนที่ 2 เมื่อทำการให้ความร้อนแก่สารละลายทำให้เกิดการระเหยทำให้ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น และเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจนถึงค่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดเจล (Critical gel concentration, cgc) ไมเซลล์ที่อยู่เดี่ยวๆ อย่างไม่เป็นระเบียบจะรวมกลุ่มกันอย่างเป็นระเบียบ ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างของไมเซลล์แบบต่างๆ ขึ้นอยู่กับค่า m และ n เช่น P123 มีสูตรโมเลกุลเป็น $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ มีค่า $n=20$ และ $m=70$ ไมเซลล์ที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างเป็นแบบ hexagonal ส่วน F127 มีสูตรโมเลกุลเป็น $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ มีค่า $n=106$ และ $m=70$ ไมเซลล์ที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างเป็นแบบ face-centered cubic (fcc) นอกจากนี้ยังมีโครงสร้างของไมเซลล์แบบอื่นๆ เช่น body-centered cubic (bcc), bicontinuous cubic และ lamellar ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.4 และในขั้นตอนที่ 3 เมื่อไมเซลล์เกิดการรวมกลุ่มกันส่วนของ corona จะเข้ามาอยู่ติดกันทำให้เกิดการควบแน่นของซิลิกาและเกิดเป็นซิลิกาที่เป็นของแข็ง ดังแสดงในปฏิกิริยาต่อไปนี้

ปฏิกิริยาควบแน่น

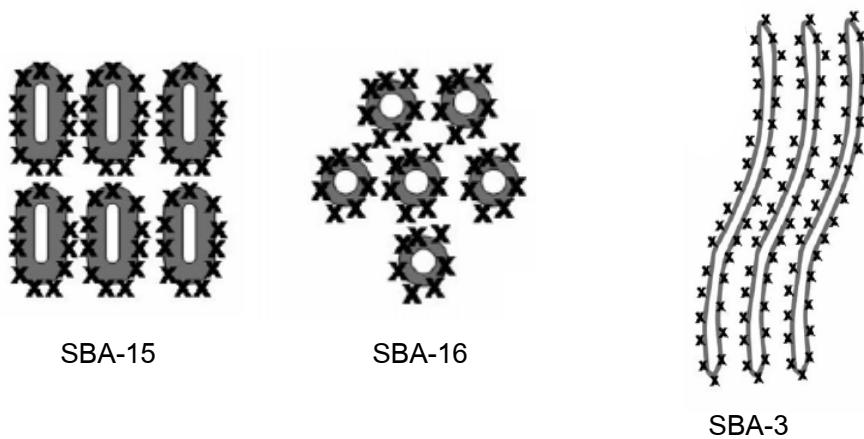


ขั้นตอนที่ 1 TEOS ถูกดูดซับเข้าไปในไมเซลล์และเกิดการไฮโดรไลซิส แล้วอยู่ที่ส่วนของ corona ของไมเซลล์



x คือ TEOS ที่เกิดการไฮโดรไลซิสแล้ว

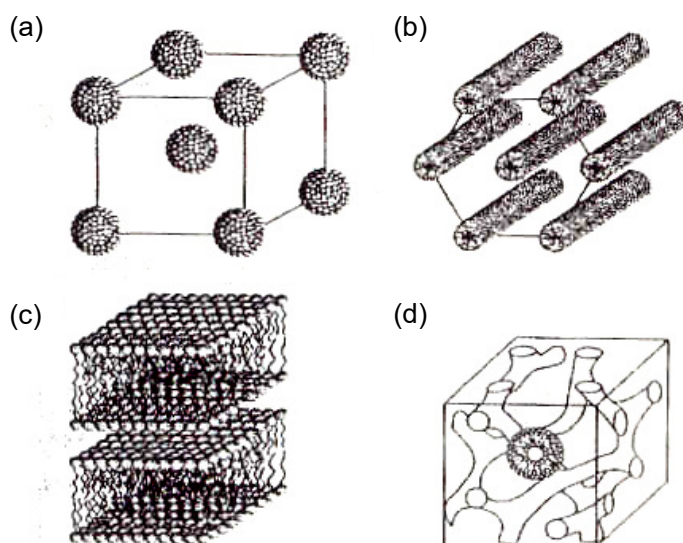
ขั้นตอนที่ 2 ไมเซลล์เกิดการรวมกลุ่มกัน



ขั้นตอนที่ 3 ไมเซลล์เกิดการรวมกลุ่มกันส่วนของ corona จะเข้ามาอยู่ติดกันทำให้เกิดการควบแน่นของซิลิกาและเกิดเป็นซิลิกาที่เป็นของแข็ง



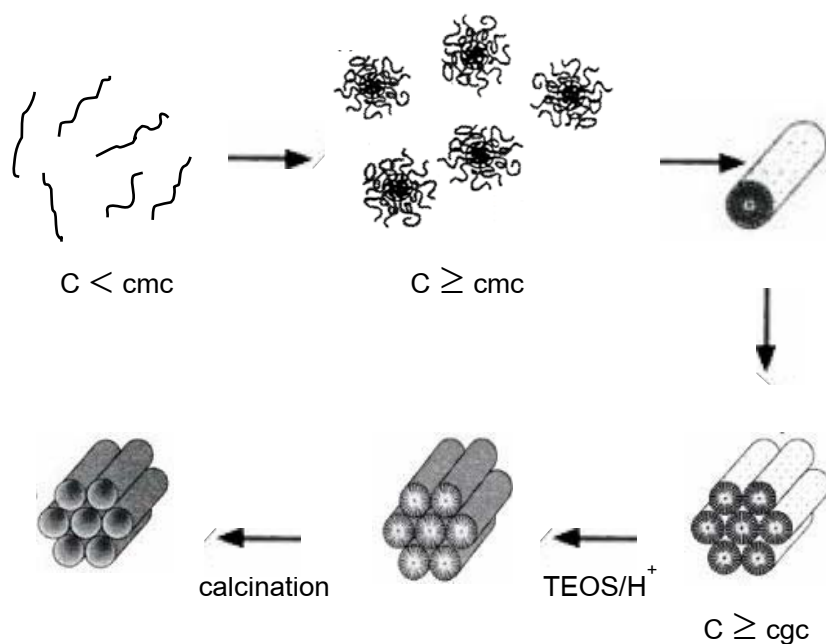
ภาพประกอบที่ 1.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์ซิลิกาโดยเริ่มตั้งแต่เมื่อเติมแหล่งให้ซิลิกาจนกระทั่งได้ซิลิกาที่เป็นของแข็ง (Guth *et al.*, 2007)



ภาพประกอบที่ 1.4 โครงสร้างแบบต่างๆ ของไมเซลล์ (a) body-centered cubic (bcc), (b) hexagonal, (c) lamellar และ (d) bicontinuous cubic (Hamley., 2000)

เมื่อซิลิกาเกิดเป็นของแข็งแล้ว นำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcinations) สารลดแรงตึงผิวจะถูกเผาไหม้ไปเหลือเพียงซิลิกาที่มีรูพรุนเกิดขึ้น โดยซิลิกาที่ได้จะมีลักษณะโครงสร้างคล้ายกับโครงสร้างของไมเซลล์

ภาพประกอบที่ 1.5 เป็นตัวอย่างการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้ P123 เป็นแม่แบบ เริ่มแรกสารละลายประกอบด้วยโมเลกุลของ P123 ที่มีความเข้มข้นน้อยกว่าค่า cmc โมเลกุลของ P123 อยู่เป็นโมเลกุลเดี่ยวๆ โดยมีลักษณะเป็นขด (coil) แต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มสูงขึ้นจนกระทั่งมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่า cmc โมเลกุลของ P123 เกิดการรวมตัวกันเป็นไมเซลล์ทรงกลมและในขั้นตอนนี้ TEOS ถูกดูดซับเข้าไปในไมเซลล์และเกิดการไฮโดรไลซิส เมื่อความเข้มข้นของสารละลายสูงขึ้น ไมเซลล์เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเป็นแบบแท่งและเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นอีกจนกระทั่งถึงความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดเจล (cgc) ไมเซลล์ที่มีรูปร่างเป็นแบบแท่งเกิดการรวมตัวกันเป็นโครงสร้างแบบ hexagonal ในขั้นตอนนี้ส่วนของ corona เข้ามาอยู่ชิดกันทำให้เกิดการควมแน่นของซิลิกาและเกิดเป็นซิลิกาที่เป็นของแข็ง โครงสร้างของซิลิกาที่ได้เป็นแบบ hexagonal คล้ายกับโครงสร้างของไมเซลล์ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อกำจัดเอา P123 ออก ทำให้ได้ซิลิกาที่มีรูพรุนซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบ hexagonal เกิดขึ้น



C คือ ค่าความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว

ภาพประกอบที่ 1.5 การสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) เป็นแม่แบบ
(Kresge *et al.*, 1992)

นอกจากชนิดของสารลดแรงตึงผิวแล้วยังมีปัจจัยอื่นๆ อีกที่มีผลต่อโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซิลิกา เช่น อัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้เป็นแม่แบบ ความเข้มข้นของกรดที่ใช้ในการสังเคราะห์ ชนิดและความเข้มข้นของเกลือของเกลืออนินทรีย์ ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วม การสังเคราะห์ในสภาวะที่มีการกวนกับไม่กวนสารละลาย เวลาในการกวนสารละลาย อุณหภูมิและเวลาในการให้ความร้อนแก่สารละลายและชนิดของแหล่งให้ซิลิกา เป็นต้น

Kim และคณะ (Kim *et al.*, 2004) ทำการสังเคราะห์วัสดุ SBA-16 โดยใช้ F127 เป็นแม่แบบร่วมกับ P123 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $F127/P123 = 1/0, 1/0.2, 1/0.4$ และ $1/0.7$ ภายใต้สภาวะที่เป็นกรดและใช้ TEOS เป็นแหล่งให้ซิลิกา โดยทำการศึกษาอิทธิพลที่มีผลทำให้วัสดุ SBA-16 มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ในการสังเคราะห์มีการให้ความร้อน 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $35^{\circ}C$ เป็นเวลา 24 h สารละลายที่ได้นำมาให้ความร้อนในขั้นตอนที่ 2 ที่อุณหภูมิ 333, 353, 373 หรือ 403 K ซึ่งทำให้รูพรุนของซิลิกามีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่วน EO_n บล็อกของพอลิเมอร์เกิดพันธะไฮโดรเจนได้น้อยลง

ซึ่งเป็นการเพิ่มส่วนไม่ชอบน้ำในไมเซลล์ ทำให้ core ของไมเซลล์มีขนาดใหญ่ขึ้น (Voort *et al.*, 2002)

(แก้วตา, 2005) ทำการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้ P123 ร่วมกับ F127 เป็นแม่แบบและใช้เกลือในการสังเคราะห์ เนื่องจากเกลือทำให้ค่า cmc ลดลง ดังนั้นพอลิเมอร์จึงสามารถรวมตัวกันเกิดเป็นไมเซลล์ได้ดีขึ้นและทำให้โครงสร้างรูพรุนที่ได้มีความเป็นระเบียบมากขึ้นแต่อย่างไรก็ตามยังไม่มีการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้ P123 ร่วมกับ F127 เป็นแม่แบบ และศึกษาถึงอิทธิพลของความเข้มข้นของเกลืออนินทรีย์ การเติมสารลดแรงตึงผิวร่วมและการเติมตัวทำละลายร่วม

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้ poly(ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide) ($EO_nPO_mEO_n$) เป็นแม่แบบในการสังเคราะห์ซึ่งบล็อกโคพอลิเมอร์ของเอททิลีนออกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์ที่ใช้ คือ Pluronic P123 และ Pluronic F127 โดยในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 ที่มีผลต่อลักษณะต่างๆ ของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ นอกจากนี้ยังศึกษาถึงผลของการเติมเกลืออนินทรีย์ คือ Na_2SO_4 และ KCl ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน ศึกษาผลของการเติมสารลดแรงตึงผิวร่วม (cosurfactant) คือ CTAB และ SDS ที่อัตราส่วนต่างๆกัน ผลของการเติมตัวทำละลายร่วม (cosolvent) คือ ethanol (EtOH) ที่อัตราส่วนต่างๆกันและผลของเวลาที่ใช้ในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ $100^\circ C$ ต่างๆกัน จากนั้นนำซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบลักษณะโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (surface area analyzer) และเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

1.2 ตรวจเอกสาร

1.2.1 โคพอลิเมอร์และไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ $EO_nPO_mEO_n$

โคพอลิเมอร์ คือ พอลิเมอร์ที่ในสายโซ่โมเลกุลประกอบด้วยหน่วยที่ซ้ำกัน (repeating unit) ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป โดยสามารถแบ่งเป็นแบบต่างๆได้อีก เช่น โคพอลิเมอร์แบบสลับ (alternating copolymer) ซึ่งในสายโซ่โมเลกุลจะประกอบด้วยหน่วยที่ซ้ำกันสองชนิดเรียงสลับกันไปมาอย่างเป็นระเบียบ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.6(a) โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (random copolymer) ในสายโซ่โมเลกุลจะมีหน่วยที่ซ้ำกันสองชนิดปะปนกันไปอย่างไม่เป็นระเบียบดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.6(b) และโคพอลิเมอร์แบบบล็อก (block copolymer) ในสายโซ่โมเลกุลจะมีหน่วยที่ซ้ำกันสองชนิดแต่ละชนิดจะอยู่กันเป็นกลุ่มๆ และเรียงสลับกันเป็นบล็อกๆ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.6(c) โดยแต่ละบล็อกมีส่วนที่ซ้ำกันแตกต่างกันนั้นจึงมี

สมบัติที่แตกต่างกัน ในกรณีของบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีทั้งส่วนที่มีขั้วและไม่มีขั้ว เมื่อนำไปละลายน้ำจนถึงความเข้มข้นค่าหนึ่งจะสามารถเกิดเป็นไมเซลล์ได้



(a)



(b)



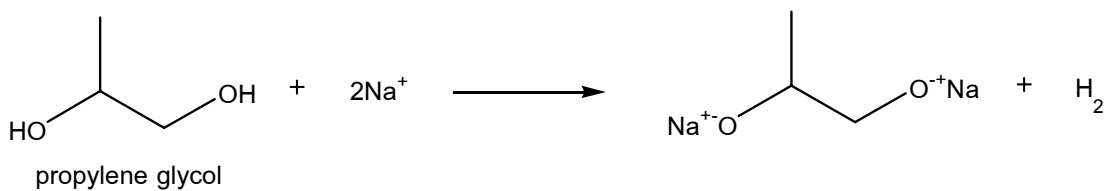
(c)

ภาพประกอบที่ 1.6 โคพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ (a) โคพอลิเมอร์แบบสลับ
(b) โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (c) โคพอลิเมอร์แบบบล็อก

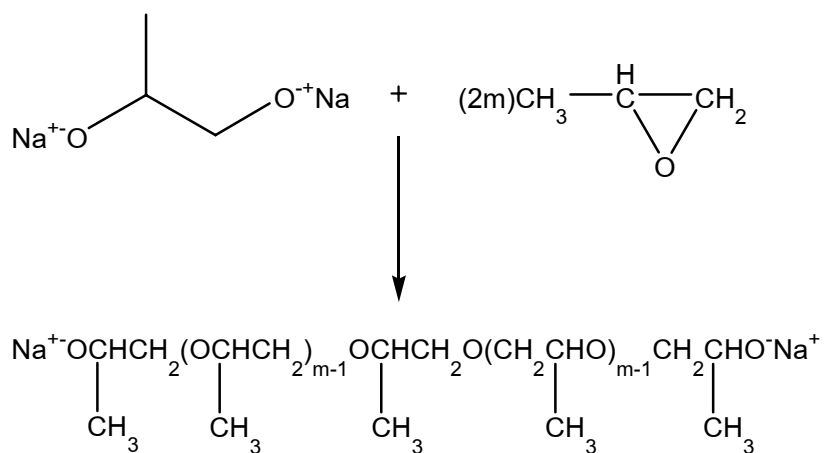
ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของ poly(ethylene oxide) (EO_n) และ poly(propylene oxide) (PO_m) เป็นสารลดแรงตึงผิวโดยมีสูตรโมเลกุลคือ $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ เมื่อมีการแปรอัตราส่วนและน้ำหนักโมเลกุลของ PO/EO ในการสังเคราะห์จะเป็นการทำให้บล็อกโคพอลิเมอร์มีสมบัติที่แตกต่างกันออกไป เพื่อให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งานในด้านต่างๆ เช่น ใช้เป็นสารซักล้าง ใช้ในด้านการทำให้เกิดโฟม ใช้ในทันตศัลยกรรมเครื่องสำอาง ในด้านเภสัชกรรม ช่วยในการลำเลียงยาเพิ่มการละลายของยาให้มากขึ้น เป็นต้น

$\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์สามารถสังเคราะห์ได้โดยการเกิดปฏิกิริยาแบบ anionic polymerization โดยใช้ propylene glycol เป็น initiator และใช้ sodium หรือ potassium hydroxide เป็น catalyst แล้วเติม propylene oxide (PO) มอนอเมอร์ลงไป ทำให้เกิดเป็น poly(propylene oxide) หลังจากนั้นเติม ethylene oxide (EO) มอนอเมอร์ลงไปต่อกับ poly(propylene oxide) การสังเคราะห์ $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์แสดงดังภาพประกอบที่ 1.7

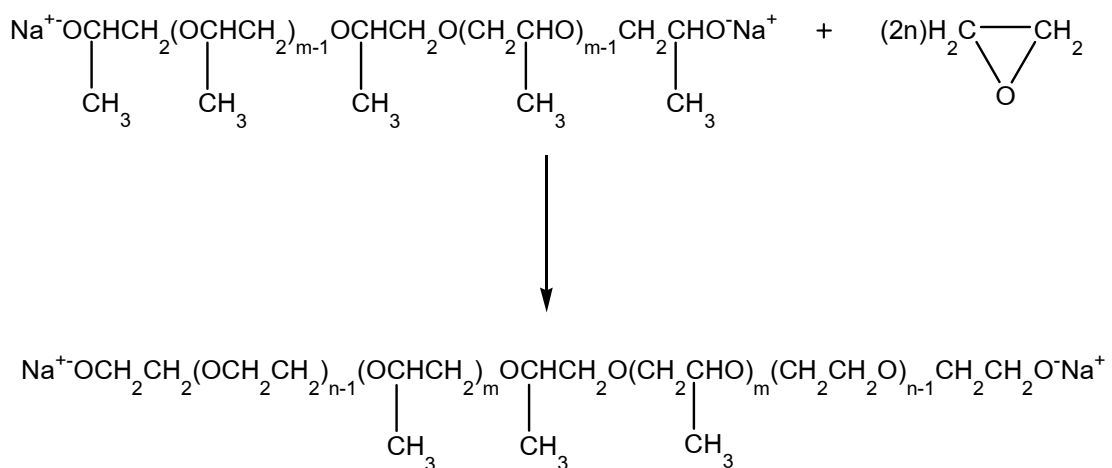
ขั้นที่ 1 ใช้ propylene glycol เป็น initiator และโลหะโซเดียมเป็น catalyst



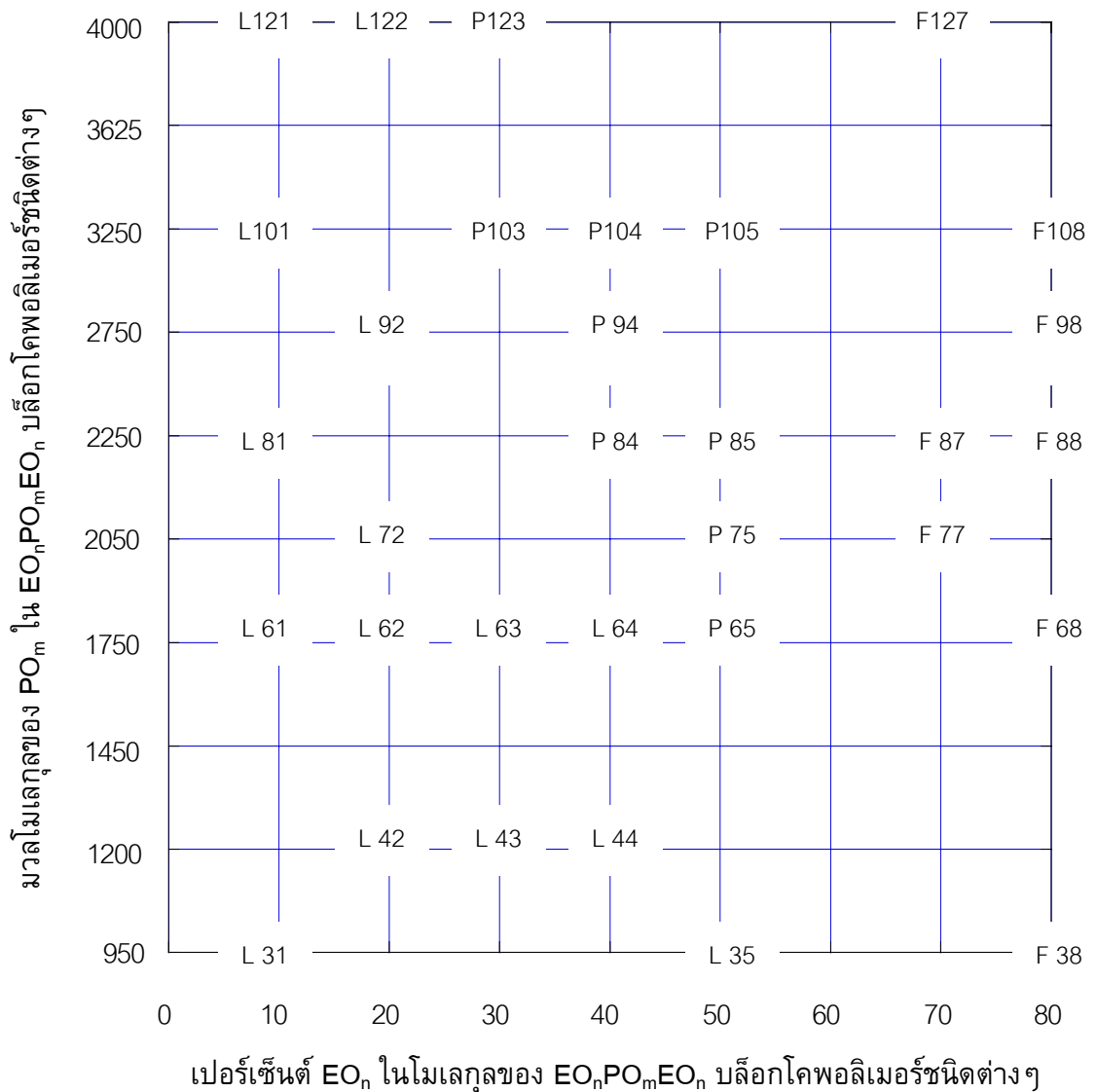
ขั้นที่ 2 เติม propylene oxide (PO) มอนอเมอร์เพื่อให้เกิดเป็น poly(propylene oxide)



ขั้นที่ 3 เติม ethylene oxide (EO) มอนอเมอร์ลงไปต่อกับ poly(propylene oxide)



ภาพประกอบที่ 1.7 การสังเคราะห์ EO_nPO_mEO_n บล็อกโคพอลิเมอร์



ภาพประกอบที่ 1.8 ตารางการเรียกชื่อ Pluronic $EO_nPO_mEO_n$ บล็อกโคพอลิเมอร์
(Alexandridis *et al.*, 1 [5])

Pluronic $EO_nPO_mEO_n$ บล็อกโคพอลิเมอร์มีการเรียกชื่อตามน้ำหนักโมเลกุลและอัตราส่วนของ PO_m/EO_n ซึ่งแสดงในภาพประกอบที่ 1.8 โดยโคพอลิเมอร์ที่อยู่บนเส้นแนวนอนเดียวกันมีมวลโมเลกุลของ PO_m ใน $EO_nPO_mEO_n$ บล็อกโคพอลิเมอร์เท่ากัน ส่วนบล็อกโคพอลิเมอร์ที่อยู่บนเส้นแนวตั้งเดียวกันมีเปอร์เซ็นต์ของ EO_n ในโมเลกุลของ $EO_nPO_mEO_n$ ที่เท่ากัน สำหรับชื่อของบล็อกโคพอลิเมอร์นั้นถ้าเริ่มต้นด้วยตัว L แทนบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็น liquid เริ่มต้นด้วยตัว P สำหรับบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็น paste หรือเริ่มต้นด้วยตัว F สำหรับบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็น flakes ส่วนตัวเลขตัวแรกหรือตัวที่

สองที่ตามมาคือ ลำดับของบล็อกโคพอลิเมอร์ในตารางซึ่งเรียกว่า Pluronic grid (ภาพประกอบที่ 1.8) โดยบอกถึงน้ำหนักโมเลกุลของ PO_m บล็อกในบล็อกโคพอลิเมอร์ และตัวเลขตัวสุดท้ายบอกถึงเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ EO_n บล็อก ในบล็อกโคพอลิเมอร์ เช่น P123 ตัวแรกขึ้นต้นด้วยตัว P เนื่องจากเป็นสารที่มีลักษณะเป็น paste ตัวเลข 12 นั้นบอกถึงว่า P123 อยู่ในลำดับที่ 12 ในแนวตั้งของตารางซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลของ PO_m บล็อก = 4000 ส่วนเลข 3 นั้นบอกถึงว่า P123 มีเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ EO_n บล็อก = 30%

สมบัติทางกายภาพ เช่น น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย จุดหลอมเหลว ความหนืด ความตึงผิว เป็นต้น ของ Pluronic $EO_nPO_mEO_n$ บล็อกโคพอลิเมอร์ แสดงดังตารางที่ 1.1

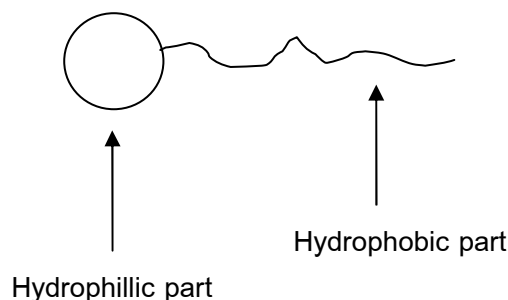
ตารางที่ 1.1 สมบัติของ Pluronic $EO_nPO_mEO_n$ โคพอลิเมอร์ (Alexandridis *et al.*, 1995)

copolymer	average molecular weight	EO_n wt. %	melting point (°C)	viscosity ^a	surface tension at 0.1%, 25°C (dyn cm ⁻¹).
L35	1000	50	7	375	40
F38	4700	80	48	260	52
L43	1850	30	-1	310	47
L44	2200	40	16	440	45
P65	3400	50	27	180	46
F68	8400	80	52	1000	50
P105	6500	50	35	750	30
F108	14600	80	57	2800	41
L122	5000	20	20	1750	33
P123	5750	30	31	350	34
F127	12600	70	56	3100	41

^a viscosity (Brookfield) (cps; liquids at 25°C, pastes at 60°C, solids at 77°C).

1.2.2 สารลดแรงตึงผิว (surfactant)

สารลดแรงตึงผิวหรือที่เรียกว่า surfactant หรือ surface active agent หรือ amphiphile ซึ่งโดยนิยามหมายถึง สารใดๆที่มักจะไปรวมตัวที่รอยต่อระหว่างผิว(interface) แล้วทำให้สมบัติเชิงผิวของสารนั้นเปลี่ยนไป ในทางเคมีโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนหัว(hydrophilic part)ซึ่งเป็นส่วนที่มีขั้ว สามารถรวมตัวได้ดีกับน้ำ และส่วนหาง (hydrophobic part)เป็นส่วนที่ไม่มีขั้ว ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.1



ภาพประกอบที่ 1.9 โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว

ด้วยโครงสร้างนี้จึงทำให้สารลดแรงตึงผิวมีสมบัติที่สำคัญคือ สารลดแรงตึงผิวสามารถจัดเรียงตัวอยู่ที่บริเวณรอยต่อระหว่างผิว โดยหันส่วนหัวเข้าสู่ส่วนของเฟสที่มีขี้และหันส่วนหางเข้าสู่เฟสที่ไม่มีขี้ และเมื่อโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจัดเรียงตัวอยู่บริเวณรอยต่อระหว่างผิวจนเต็มแล้ว ทำให้ส่วนที่เหลือจัดรวมตัวกันเป็นไมเซลล์ (Micelle) โดยหันส่วนของโมเลกุลที่เหมือนกันเข้าหากัน เช่น เมื่อละลายอยู่ในน้ำก็จะหันส่วนหางที่ไม่มีขี้เข้าหากันและหันส่วนที่มีขี้ออกสู่น้ำ สำหรับส่วนที่ไม่ชอบน้ำนั้นอาจเป็นสายไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัวหรือไม่อิ่มตัว เช่น วงแหวนชนิด heterocyclic หรือ aromatic ในขณะที่ส่วนที่ชอบน้ำอาจมีประจุบวกประจุลบหรือไม่มีประจุ ซึ่งสามารถจัดแบ่งประเภทของสารลดแรงตึงผิวตามโครงสร้างของส่วนที่ชอบน้ำ ได้เป็น 4 ประเภท คือ

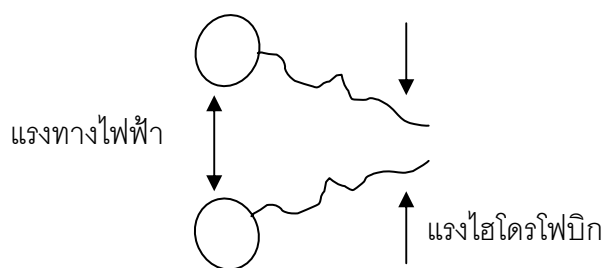
1.2.2.1 สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ส่วนหัวมีประจุลบ (Anionic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ประจุไฟฟ้าบน hydrophilic มีประจุลบ ส่วนมากอยู่ในรูป carboxylate, sulfate, sulfonate หรือ phosphate เช่น อัลคิลเบนซีนซัลโฟเนต (Alkylbenzenesulphonate, LAS) อัลเคนซัลโฟเนต (Alkanesulphonate, SAS) โซเดียมลอริลซัลเฟต (Sodium lauryl sulphate, SLS) และโซเดียมอัลคิลซัลเฟต (Sodium alkyl sulphate, AS) เป็นต้น

1.2.2.2 สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ส่วนหัวมีประจุบวก (Cationic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ประจุไฟฟ้าบน hydrophilic มีประจุบวก ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบของ ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (Quaternary ammonium) หรือไพริดีเนียม (Pyridinium) เช่น Hexadecyl trimethyl ammonium bromide, Dodecyl pyridinium iodide และ Cetyltrimethylammonium bromide เป็นต้น

1.2.2.3 สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (Nonionic surfactant) สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ต่างจากสารลดแรงตึงผิวประเภท anionic และ cationic คือเป็นโมเลกุลที่ไม่มีประจุ แต่สามารถละลายน้ำได้เนื่องจากมีส่วนที่มีความเป็นขี้สูง ซึ่งอาจเป็นพวก polyhydroxyl หรือ polyether ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ เช่น อัลคิลฟีนอลโพลีเอทิลีนไกลคอลอีเทอร์ (Alkylphenol polyethylene glycol ether, APEO) อัลคิลแอลกอฮอล์ โพลีเอทิลีนไกลคอลอีเทอร์

(Alkyl alcohol polyethyleneglycol ether) และ ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide triblock copolymer เป็นต้น

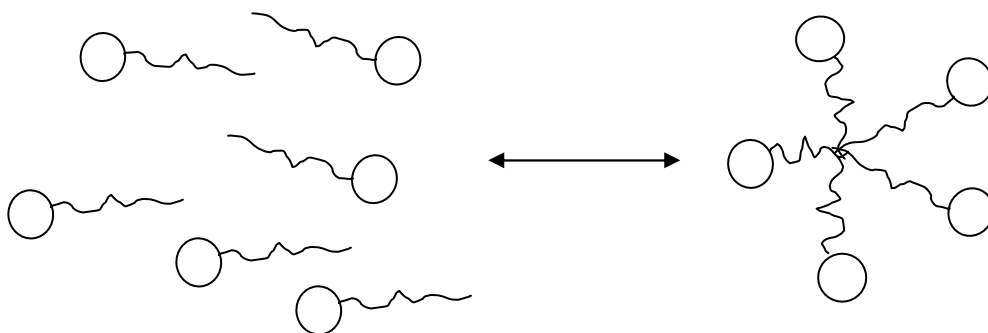
1.2.2.4 สารลดแรงตึงผิวที่เป็นทั้งประจุลบและประจุบวก (switterionic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ประจุไฟฟ้าบน hydrophilic สามารถเป็นได้ทั้งประจุบวกและลบ ขึ้นอยู่กับสภาพความเป็นกรด-ด่างของสภาวะแวดล้อม ถ้าเป็นด่าง ($\text{pH} > 7$) ประจุไฟฟ้าบน hydrophilic เป็นประจุลบ ถ้าสภาวะแวดล้อมเป็นกรด ($\text{pH} < 7$) ประจุไฟฟ้าบน hydrophilic เป็นประจุบวก และในสภาวะที่เป็นกลางจะไม่มีประจุบน hydrophilic สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้มีโครงสร้างทางเคมีที่มีทั้งขั้วบวกและลบในโมเลกุลอย่างน้อยอย่างละ 1 กลุ่ม ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ เช่น อัลคิลบีเทน (Alkylbetaines) และอัลคิลซัลโฟบีเทน (Alkylsulphobetaines) เป็นต้น



ภาพประกอบที่ 1.10 แรงระหว่างโมเลกุลของไมเซลล์

ดังที่กล่าวมาแล้วเมื่อสารละลายของสารลดแรงตึงผิวมีความเข้มข้นสูงถึงค่าความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ (cmc) โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่ม เรียกว่าไมเซลล์ (micelle) จำนวนของสารลดแรงตึงผิวที่รวมตัวกันในแต่ละไมเซลล์ เรียกว่า aggregation number ปัจจัยที่มีผลทำให้สารลดแรงตึงผิวเกิดการรวมตัวกันเป็นไมเซลล์ได้แก่ แรงทางไฟฟ้า (electrostatic force) และแรงไฮโดรโฟบิก (hydrophobic force) แรงทางไฟฟ้านั้นจะเกิดขึ้นที่ส่วนหัวของสารลดแรงตึงผิว ซึ่งจะเกิดแรงผลัก (repulsion) เนื่องจากส่วนหัวของสารลดแรงตึงผิวมีประจุเหมือนกัน ถ้าส่วนหัวมีความเป็นขั้วมากทำให้เกิดไมเซลล์ยากขึ้นด้วย ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.10 ดังนั้นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุจึงเกิดไมเซลล์ได้ง่ายกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุ ส่วนแรงไฮโดรโฟบิกเกิดขึ้นที่ส่วนหางของสารลดแรงตึงผิวเป็นแรงดึงดูดกัน (attractive force) การเกิดการดึงส่วนหางเข้าหากันนั้นซับซ้อนมาก เกิดจากเอนโทรปีและเอนทาลปีที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อสารลดแรงตึงผิวละลายน้ำ

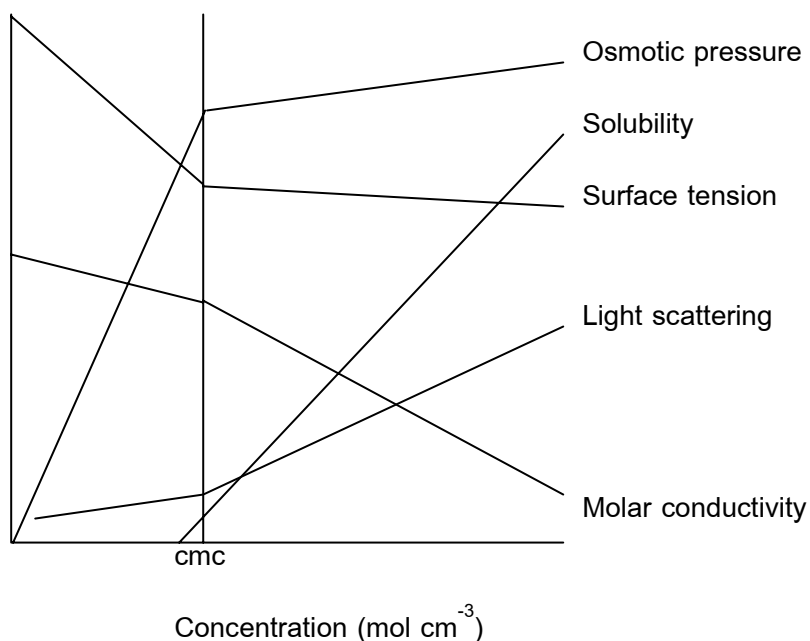
ส่วนหางซึ่งไม่ชอบน้ำจึงพยายามที่มารวมกันโดยหันส่วนไม่ชอบน้ำเข้าข้างใน ส่วนหัวซึ่งชอบน้ำจะอยู่ด้านนอก ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.11



ภาพประกอบที่ 1.11 การเกิดไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว

เมื่อสารละลายของสารลดแรงตึงผิวมีความเข้มข้นสูงถึงค่าความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์และโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะเกิดการรวมตัวกันเป็นไมเซลล์แล้ว มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางฟิสิกส์ของสารละลาย เช่น ความดันออสโมติก (osmotic pressure) ความขุ่น (turbidity) และความตึงผิว (surface tension) เป็นต้น ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.12

Physical property



ภาพประกอบที่ 1.12 สมบัติทางฟิสิกส์ของสารละลายของสารลดแรงตึงผิว

1.2.3 ชนิดของการดูดซับ

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน สามารถวิเคราะห์ได้หลายวิธี การใช้การดูดซับด้วยแก๊สเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยใช้แก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สเฉื่อยอื่น ๆ ที่ทราบสมบัติทางกายภาพ เช่น โครงสร้างและขนาดของโมเลกุล

ในกระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการที่โมเลกุลของแก๊สถูกดูดซับเข้าไปบนพื้นที่ผิวของตัวอย่างที่เป็นของแข็ง โดยพบว่าแรงที่ทำให้เกิดการดูดซับไม่เหมือนกันทุกกรณี ดังนั้นการดูดซับจึงแบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ

1.2.3.1 การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับเป็นแบบแวนเดอร์วาลส์และมีค่าความร้อนของการดูดซับ (heat of adsorption) ต่ำ และไม่เกิดปฏิกิริยาใดๆระหว่างแก๊สกับสารตัวอย่าง เช่น การดูดซับแก๊สต่างๆ บนผงถ่าน

1.2.3.2 การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะทำปฏิกิริยากับผิวของตัวอย่างโดยมีการสร้างและทำลายพันธะและมีค่าความร้อนของการดูดซับสูง เช่น การดูดซับออกซิเจนบนทังสเตน

ตารางที่ 1.2 ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ (Bond., 1 [87])

ค่าการเปลี่ยนแปลง	การดูดซับทางเคมี	การดูดซับทางกายภาพ
เอนทัลปีการดูดซับ ($-\Delta H_{\text{ads}}$)	40-800 kJmol ⁻¹	8-20 kJmol ⁻¹
พลังงานกระตุ้น (E_a)	ปกติจะมีค่าน้อย	ศูนย์
จำนวนชั้นที่เกิดการดูดซับ	ไม่มากกว่า 1 ชั้น	มากกว่า 1 ชั้นเป็นไปได้
กระบวนการดูดซับ	ไม่ผันกลับ	ผันกลับได้

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน โดยใช้หลักการวิเคราะห์แบบใช้ก๊าซ ไนโตรเจนเป็นสารดูดซับ (adsorbate) ควบคุมอุณหภูมิจนถึงจุดที่แก๊สไนโตรเจนเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลว เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ ส่วนสารที่แก๊สไนโตรเจนเข้าไปดูดซับบนผิวเรียกว่า ตัวดูดซับ (adsorbent) ทำการวัดความดันของแก๊สไนโตรเจนในหลอดอ้างอิง (Reference tube, P_0) และวัดความดันของแก๊สไนโตรเจนในหลอดตัวอย่าง (Sample tube, P) และบันทึกค่าความดันดังกล่าวจากปริมาตรที่ดูดซับหน่วยเป็น cm³/g ที่ STP จะนำมาสร้างตารางไอโซเทอร์มและวาดกราฟระหว่างปริมาตรที่ดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P_0) โดยจากตารางไอโซเทอร์มสามารถนำมาคำนวณค่าพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนได้ ซึ่งผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงในภาคผนวก ก

1.2.4 ไอโซเทอร์มการดูดซับ

การวิเคราะห์ระบบการดูดซับได้ถูกวิเคราะห์โดยใช้สมการทางคณิตศาสตร์เพื่อให้ได้รูปแบบของสมการอย่างง่ายแล้วนำสมการมาเขียนกราฟเพื่อสามารถวิเคราะห์หาค่าคงที่ต่างๆได้ ซึ่งเป็นแนวทางที่นำมาใช้ในการคำนวณออกแบบระบบดูดซับ การวิเคราะห์ระบบดูดซับได้มีผู้วิเคราะห์ไว้อยู่ 3 กลุ่มคือ Freundlich, Langmuir และ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

1.2.4.1 ไอโซเทอร์มการดูดซับของฟรอนลิช (Freundlich) สมการนี้เป็นสมการการดูดซับสมการแรกที่ถูกเสนอขึ้นมา อย่างไรก็ตามไอโซเทอร์มของ Freundlich นี้นิยมใช้กันมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งใช้กับสารละลายที่ค่อนข้างเจือจางและมีความเข้มข้นค่อนข้างต่ำ แต่ไม่ประสบความสำเร็จถ้าความเข้มข้น (หรือความดัน) ของตัวถูกดูดซับมีค่าสูงมากๆ (Adamson and Gast, 1 [7])

1.2.4.2 ไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir) พิจารณาการดูดซับก๊าซโดยผิวของของแข็ง (สามารถประยุกต์ใช้กับการดูดซับสารละลาย) โดยมีเงื่อนไขดังนี้

1. เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวเท่านั้น (monolayer adsorption)
2. ของแข็งมีผิวสม่ำเสมอเหมือนกันตลอด นั่นคือไม่มีการเปลี่ยนแปลงของความร้อนของการดูดซับบนผิวที่ถูกปกคลุม
3. ไม่มีอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (ข้อ 2 และ 3 ไม่เกิดขึ้นในสภาพที่เป็นจริง) (Adamson and Gast, 1 [7])

1.2.4.3 ไอโซเทอร์มการดูดซับของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer et al., 1 [38]) ไอโซเทอร์มการดูดซับของ BET นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในการหาค่าพื้นที่ผิวของวัสดุที่เป็นของแข็ง สมการของ BET เป็นดังนี้

$$\frac{1}{W((P_0/P) - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1.1)$$

เมื่อ W_m = ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับเมื่อผิวของของแข็งทั้งหมดถูกปกคลุมด้วยชั้นของแก๊สที่เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว

W = ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับที่ความดัน P

P = ความดันในหลอดตัวอย่าง

P_0 = ความดันในหลอดอ้างอิง

C = ค่าคงที่

จากสมการที่ 1.1 ในการคำนวณจะให้ค่า PIP_0 อยู่ในช่วง 0.05-0.35 และวาดกราฟระหว่าง $\frac{1}{W((P_0 - P) - 1)}$ กับ PIP_0 ได้กราฟเส้นตรงที่มีค่าความชันเท่ากับ $\frac{C-1}{W_m C}$ และจุดตัดแกน y เท่ากับ $\frac{1}{W_m C}$ สามารถหาค่าปริมาตรของการดูดซับแบบชั้นเดียวได้ดังนี้

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (1.2)$$

สามารถคำนวณค่าพื้นที่ผิวรวม (total surface area) ได้จากสมการที่ 1.3

$$S_t = \frac{W_m \times N \times A_{cs}}{M} \quad (1.3)$$

- เมื่อ S_t คือ ค่าพื้นที่ผิวรวม
 N คือ เลขอวกาโด (มีค่าเท่ากับ 6.023×10^{23})
 A_{cs} คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ
 M คือ ปริมาตรกรัมโมเลกุลของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ

สามารถคำนวณค่าพื้นที่ผิวเฉพาะ (specific surface area) ได้จากสมการที่ 1.4

$$S = \frac{S_t}{G} \quad (1.4)$$

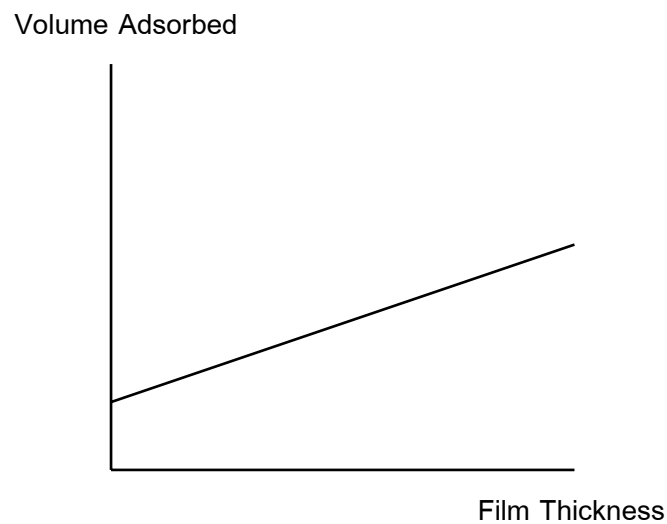
- เมื่อ S คือ ค่าพื้นที่ผิวเฉพาะ
 G คือ ค่าน้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์

และจากค่าปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับสามารถนำมาวาดกราฟกับความหนาของฟิล์มของแก๊สนั้น เรียกกราฟดังกล่าวว่า ที-พล็อต (t-plot) ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.13 ค่าความหนาของฟิล์มสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1.5

$$t = \left[\frac{13.99}{\log \frac{P}{P_0} + 0.034} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

จุดตัดแกน y ที่ได้จากกราฟ ที-พล็อต สามารถใช้ในการคำนวณค่าปริมาตรรูพรุนขนาดไมโครได้จากสมการที่ 1.6

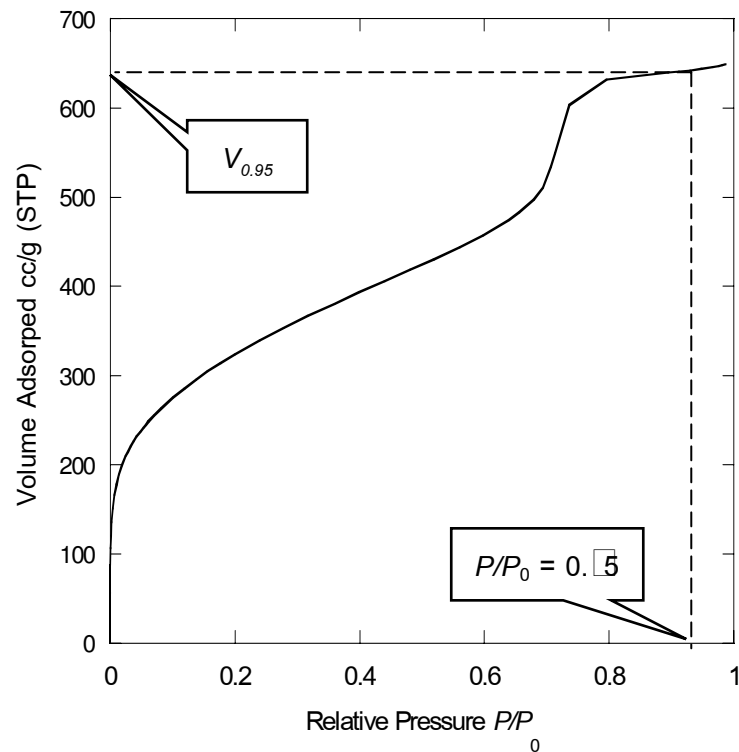
$$V_{micro} = 0.001547 \times \text{จุดตัดแกน } y \quad (1.6)$$



ภาพประกอบที่ 1.13 กราฟที-พล็อต

ค่าเปอร์เซ็นต์ปริมาตรรูพรุนขนาดไมโคร ($\%V_{micro}$) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1.7

$$\%V_{micro} = \frac{V_{micro}}{V_{pore}} \times 100 \quad (1.7)$$



ภาพประกอบที่ 1.14 การหาค่า $V_{0.95}$

ค่าปริมาตรรูพรุนรวม (total pore volume, V_{pore}) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1.8

$$V_{pore} = V_{0.15} \times 0.001547 \quad (1.8)$$

เมื่อ V_{pore} คือ ปริมาตรรูพรุนรวม
 $V_{0.15}$ คือ ปริมาตรที่ $P/P_0 = 0.15$

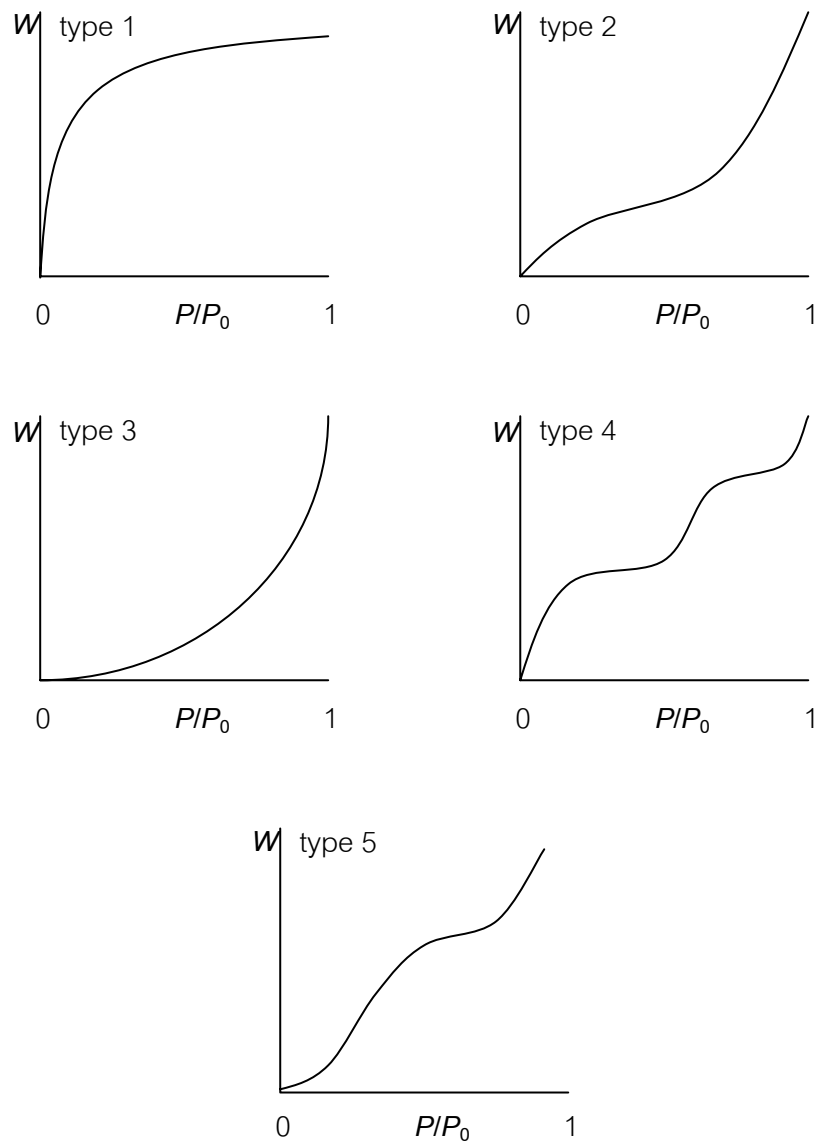
ค่า $V_{0.15}$ หาได้จากกราฟ adsorption isotherms ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.14 โดยลากเส้นตรงตั้งฉากกับแกน x ตรงจุดที่ค่า $P/P_0 = 0.15$ ไปตัดกับกราฟ adsorption isotherms แล้วลากเส้นตรงจากจุดตัดไปตัดกับแกน y ที่จุดนั้นก็คือ ค่า $V_{0.15}$

ค่าปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ (mesopore volume, V_{meso}) คำนวณได้จากสมการที่ 1.9

$$V_{pore} = V_{meso} + V_{micro} \quad (1.9)$$

รูปแบบการดูดซับแบบ Brunauer-Emmett-Teller (BET) สามารถจำแนกรูปแบบของกราฟไอโซเทอรั่มได้ 5 ชนิด ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.15

เมื่อ W คือ Volume Adsorped cc/g (STP)



ภาพประกอบที่ 1.15 ชนิดไอโซเทอรั่มของการดูดซับทั้ง 5 ชนิดของ Brunauer-Emmett Teller (BET) (Brunauer *et al.*, 1945)

การดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นในไอโซเทอร์มชนิดที่ 1 เท่านั้นส่วนการดูดซับทางฟิสิกส์เกิดขึ้นทั้ง 5 แบบ ไอโซเทอร์มชนิดที่ 1 เป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดไมโครน เช่น ซีโอไลต์ เป็นต้น ไอโซเทอร์มชนิดที่ 2 เป็นลักษณะของตัวอย่างที่ไม่มีรูพรุน ไอโซเทอร์มชนิดที่ 3 เป็นไอโซเทอร์มที่ไม่พบบ่อย ซึ่งเป็นลักษณะของการดูดซับไอน้ำของคาร์บอนที่ไม่มีรูพรุน ไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 เป็นของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซ ส่วนไอโซเทอร์มชนิดที่ 5 เป็นลักษณะของไอโซเทอร์มที่ไม่ปกติและไม่พบบ่อยเหมือนชนิดที่ 3 แต่รูพรุนที่ได้มีขนาดอยู่ในช่วงมีโซ

1.2.5 ขนาดของรูพรุน

รูพรุนสามารถแบ่งตามขนาดได้เป็น 3 กลุ่มตามระบบ IUPAC คือ

1. รูพรุนขนาดไมโคร (micropore) มีขนาดเล็กกว่า 2 nm
2. รูพรุนขนาดมีโซ (mesopore) มีขนาด 2-50 nm
3. รูพรุนขนาดแมคโคร (macropore) มีขนาดใหญ่กว่า 50 nm

1.2.6 การคำนวณรัศมีของรูพรุน (mesoporous radius)

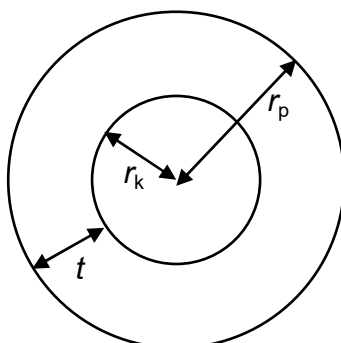
รัศมีรูพรุนของซิลิกาสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1.10

$$r_p = r_k + t \quad (1.10)$$

เมื่อ r_p คือ รัศมีรูพรุนของซิลิกา (mesoporous radius)

t คือ ความหนาของผนังของรูพรุน (wall thickness) คำนวณได้จากสมการที่ 1.11

r_k คือ รัศมีส่วนใจกลาง (core) ของรูพรุน คำนวณได้จากสมการเคลวิน (Kelvin equation) ดังแสดงในสมการที่ 1.12



ภาพประกอบที่ 1.16 รูพรุนของซิลิกา (Tattershall *et al.*, 2002)

$$t = 0.1 \left[\frac{60.65}{0.03071 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0.3968} \quad (1.11)$$

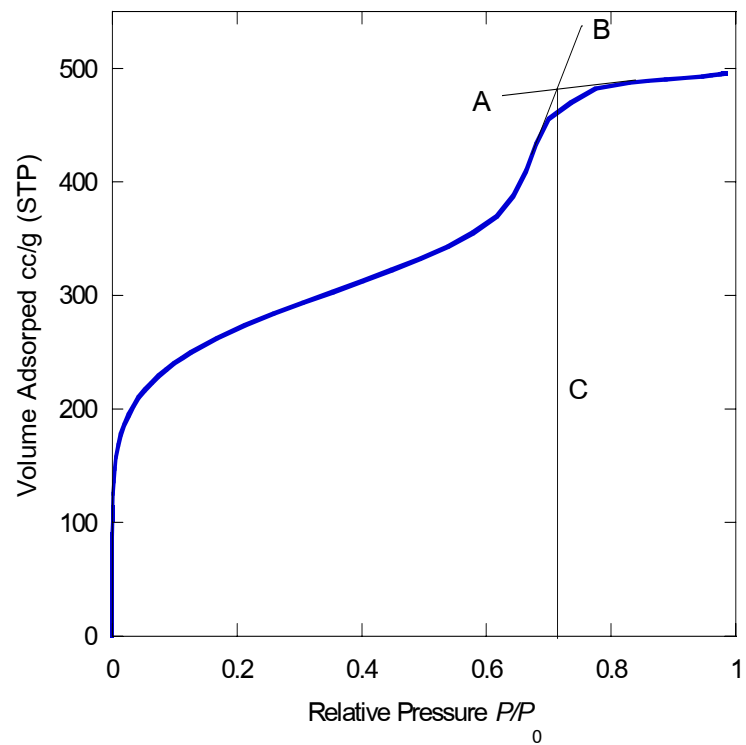
$$r_k = - \left[\frac{2\gamma V_L}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right] \quad (1.12)$$

- เมื่อ γ คือ ค่าแรงตึงผิวของไนโตรเจน (surface tension of nitrogen) = 8.855 mN m^{-1}
 V_L คือ ค่าปริมาตรต่อโมล (molar volume) = $34.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
 R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) = $8.31 \text{ Nm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 T คือ จุดเดือดของแก๊สไนโตรเจน (boiling point of N_2) = 77.3 K
 PIP_0 คือ จุดหักที่เกิดการเปลี่ยนแปลงความชันในกราฟไอโซเทอร์ม (step isotherm)

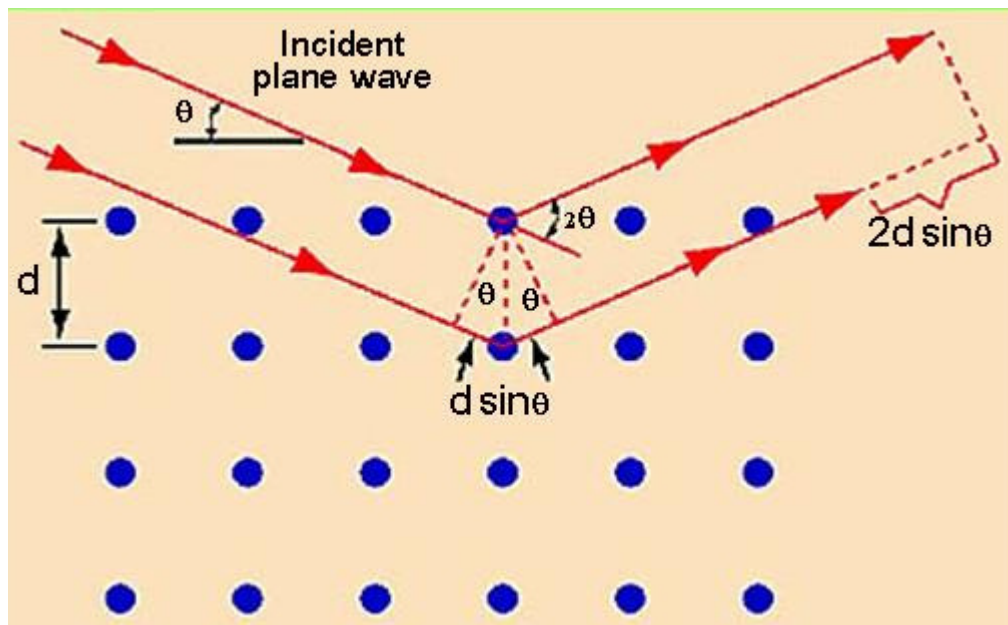
ค่า $(PIP_0)_{\text{step}}$ หาได้จากกราฟ adsorption isotherms แสดงในภาพประกอบที่ 1.17 เริ่มจากการหาจุดเปลี่ยนความชันของกราฟโดยลากเส้น A และ B มาตัดกัน จากจุดตัดของเส้น A และ B ทำการลากเส้น C ลงมาตั้งฉากกับแกน x ที่จุดนั้นคือค่า $(PIP_0)_{\text{step}}$ ซึ่งใช้แทนค่า PIP_0 ในสมการที่ 1.11 และ 1.12

1.2.7 สมการแบรกก์ (The Bragg equation)

W.H.Bragg และ W.L.Bragg ได้เสนอแนวคิดในการมองผลึกว่าประกอบด้วย “ชั้น (layer)” หรือ “ระนาบ (plane)” ของอะตอมซึ่งสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยมุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้ลำคลื่นที่ “สะท้อน” ออกไปจากระนาบต่างๆ ดังกล่าวมีความเข้มสูง ถ้าหากความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (path difference) ของคลื่นที่สะท้อนจากระนาบที่อยู่ข้างเคียงกันมีค่าเป็นจำนวนเท่า ของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ ดังภาพประกอบที่ 1.18



ภาพประกอบที่ 1.17 การหาค่า (P/P_0) step isotherm

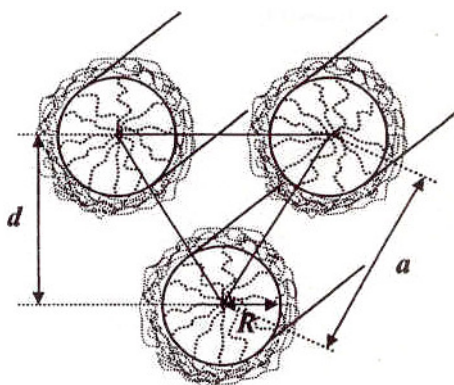


ภาพประกอบที่ 1.18 แบบจำลองของแบรกก์ (www.kmitl.ac.th/sisc/XRD)

แม้ว่า แบบจำลองที่กล่าวมานี้จะไม่ถูกต้องในทางกายภาพ เนื่องจากแท้จริงแล้วระนาบของอะตอมไม่ได้สะท้อนคลื่น แต่วิธีคิดแบบนี้ก็ใช้ได้ทางเรขาคณิตและทำให้ได้สมการที่ดูง่ายและถูกต้องในการศึกษาผลึกดังนี้

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.13)$$

เมื่อ λ เป็นความยาวคลื่น, n เป็นลำดับของการสะท้อน, θ เป็นมุมตกกระทบ และมุมสะท้อนเมื่อวัดจากแนวที่กำลังพิจารณา, d (d -spacing) เป็นระยะห่างระหว่างระนาบดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.1 นอกจากค่า d (d -spacing) แล้วในภาพยังประกอบไปด้วยค่า a ซึ่งคือค่า unit cell parameter และค่า R คือค่ารัศมีของส่วน core ของไมเซลล์ โดยซิลิกาในภาพประกอบนี้มีโครงสร้างแบบ hexagonal



ภาพประกอบที่ 1.19 ค่า d (d -spacing), ค่า unit cell parameter และค่ารัศมีของส่วน core ของไมเซลล์ ของซิลิกาที่มีโครงสร้างแบบ hexagonal (Soni *et al.*, 2006)

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Li และคณะ (2000) ศึกษาขนาดของไมเซลล์ในสารละลายของ F127 โดยมี การเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมลต่าง ๆ กัน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Light Scattering พบว่า ในช่วงแรงที่อัตราส่วนโดยโมลของ SDS/F127 ยังอยู่ในช่วง 0/1-0.125/1 ขนาดของไมเซลล์ ลดลงอย่างช้า ๆ จนกระทั่งเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ SDS/F127 เพิ่มขึ้นในช่วง 0.125/1-2.5/1 ขนาดของไมเซลล์จะลดลงอย่างรวดเร็ว

Zhao และคณะ (2000) รายงานการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบสูง โดยใช้ P123 เป็นแม่แบบและการควบคุมรูปร่างโดยการเปลี่ยนแปลงสถานะในการสังเคราะห์ เช่น ใช้สารลดแรงตึงผิวร่วม (cosurfactant) เช่น CTAB ตัวทำละลายร่วม (cosolvent) เช่น N,N-dimethyl formamide (DMF) หรือเติมเกลือ เช่น Na_2SO_4 และ MgSO_4 เป็นต้น โดยรูปร่างที่ได้คือ รูปร่างแบบทรงกลมขนาดไมโครเมตร (micrometer-sized hard sphere-like) รูปร่างแบบเส้นใย (fiber-like) และรูปร่างแบบโดนัท (doughnut-like) เป็นต้น รูปร่างแบบเส้นใยเตรียมได้โดยใช้ tetramethoxysilane (TMOS) เป็นแหล่งให้ซิลิกา ภายใต้สภาวะที่เป็นกรดซึ่งรูปร่างแบบเส้นใยมีความยาวประมาณ 100 μm และมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 μm รูปร่างแบบโดนัทเตรียมโดยใช้ DMF เป็นตัวทำละลายร่วม ซึ่งได้ซิลิกาที่มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่คือ 100 nm และมีปริมาตรรูพรุนมากคือ 1.45 cm^3/g รูปร่างแบบทรงกลมขนาดไมโครเมตรเตรียมโดยใช้ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมดังนั้นสรุปได้ว่าการควบคุมรูปร่างของซิลิกาที่มีรูพรุนขึ้นอยู่กับสภาวะในการสังเคราะห์

Yamada และคณะ (2002) ทำการสังเคราะห์ SBA-15 และ SBA-16 โดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบตามลำดับ ในสภาวะที่เป็นกรดซึ่งสังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิของสารละลาย (Ts) ต่าง ๆ กันตั้งแต่ 30-60°C และใช้ TEOS เป็นแหล่งให้ซิลิกา อัตราส่วนโดยโมลของสารเคมีต่าง ๆ คือ 1TEOS/0.017P123(หรือ 0.0034F127)/5.7HCl/1 \times 3H₂O และวิเคราะห์สารตัวอย่างที่ได้โดยใช้เครื่อง XRD, TEM และ nitrogen adsorption-desorption isotherm พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายขนาดของรูพรุนก็เพิ่มขึ้นด้วย ตาม $R_c \sim (\text{Ts} - \text{Tc})^{0.2}$ เมื่อ R_c คือรัศมีของไมเซลล์ในส่วนของ core ซึ่งเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ Ts คือ อุณหภูมิของสารละลายและ Tc คือ อุณหภูมิวิกฤตของการเกิดเป็นไมเซลล์ ซึ่งขึ้นกับจำนวนหน่วยซ้ำของส่วนที่ชอบน้ำ (n) และจำนวนหน่วยซ้ำของส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (m) ในบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ใช้ $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ และ Tc ยังขึ้นกับความเข้มข้นของบล็อกโคพอลิเมอร์ด้วย ซึ่งค่า Tc ของ P123 นั้นอยู่ที่ 13.75°C เมื่อความเข้มข้นของ P123 เป็น 4.1 mM และค่า Tc ของ F127 นั้นอยู่ที่ 23.55°C เมื่อความเข้มข้นของ F127 เป็น 0.8 mM ซึ่งเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจำนวนบล็อกโคพอลิเมอร์ในไมเซลล์เพิ่มขึ้น ความไม่ชอบน้ำของ EO-block เพิ่มขึ้นซึ่งเป็นการเพิ่มส่วนที่ไม่ชอบน้ำในไมเซลล์ให้มากขึ้น ทำให้ส่วน core ของไมเซลล์มีขนาดเพิ่มขึ้นเพราะขนาด core ของไมเซลล์ขึ้นกับจำนวนของส่วนที่ไม่ชอบน้ำและเมื่อขนาดของ core เพิ่มขึ้นทำให้ขนาดของรูพรุนเพิ่มขึ้นด้วย ในกรณีของ SBA-15 นั้น เป็นไปตาม $R_c \sim (\text{Ts} - \text{Tc})^{0.2}$ มากกว่า SBA-16 คือเมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มขึ้น ขนาดรูพรุนของ SBA-15 เพิ่มขึ้นมากกว่าขนาดรูพรุนของ SBA-16 เพราะ SBA-16 มีโครงสร้างเป็นแบบ cubic ที่ซับซ้อนและเป็น three dimension และนอกจากนี้ยังเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่แคบจะเห็นได้ว่าการเพิ่มขนาดของไมเซลล์ถูกจำกัดโดยโครงสร้างที่เกิดขึ้นด้วย

Mesa และคณะ (2003) ศึกษาสภาวะในการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนเพื่อให้ได้อนุภาคที่มีลักษณะกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 3 μm และมีขนาดรูพรุนอยู่ระหว่าง 5-10 nm เพื่อใช้เป็นเฟสอยู่กับที่ใน HPLC ใช้ P123 เป็นแม่แบบ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วม และใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้น ทำการสังเคราะห์ 2 วิธี คือ ขั้นตอนที่ 1 จะให้ความร้อนที่ 40°C และ 0°C เป็นเวลา 3-5 วัน และขั้นตอนที่ 2 จะให้ความร้อนที่ 40°C เป็นเวลา 2 วัน และขั้นที่ 2 ให้ความร้อนที่ 0°C เป็นเวลา 4 วัน และนอกจากนี้ยังทำการเปลี่ยนแปลงสภาวะในการสังเคราะห์ เช่น ความเข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิและความเป็นกรด จากการศึกษพบว่าสภาวะที่ดีที่สุดจะได้อนุภาคที่มีลักษณะกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 3 μm และมีขนาดรูพรุนระหว่าง 5-10 nm คือ (1) สารละลายมีความเข้มข้นสูงโดยใช้อัตราส่วน $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ มากกว่า 245 (2) ความเป็นกรดต่ำโดยใช้อัตราส่วน $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.014 (3) อุณหภูมิสูง (5°C) (4) วิธีการให้ความร้อน 1 ขั้นตอน

Kim และคณะ (2004) ทำการศึกษาโครงสร้างของซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซชนิด SBA-16 โดยใช้ P123 ผสมกับ F127 เพื่อเป็นแม่แบบ และทำการควบคุมอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ P123/F127 ให้แตกต่างกัน 4 อัตราส่วนคือ 0g/0.0040g, 0.00084g/0.0038g, 0.0016g/0.0037g และ 0.0025g/0.0034 g ใช้ TEOS เป็นแหล่งให้ซิลิกา สังเคราะห์ในสภาวะที่เป็นกรดใช้ 2M HCl ให้ความร้อนในขั้นตอนแรก 35°C เป็นเวลา 24 h และให้ความร้อนในขั้นที่สอง 100°C เป็นเวลา 24 h ผลการตรวจสอบโครงสร้างของซิลิกาที่ได้พบว่าในทุกอัตราส่วนจะมีโครงสร้างเป็นแบบ body-centered cubic (bcc) แต่เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของ P123 เพิ่มขึ้นและความหนาของผนังรูพรุนลดลงด้วย นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังทำการศึกษาเกี่ยวกับอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ที่จะมีผลต่อลักษณะโครงสร้างของซิลิกาด้วย โดยเลือกอัตราส่วนที่ 3 คือ P123/F127 = 0.0016 g/0.0037 g มาใช้ในการทดสอบและใช้สภาวะในการทดลองอื่นๆคงที่เว้นแต่ทำการเปลี่ยนอุณหภูมิในการให้ความร้อนในขั้นตอนที่ 2 เป็น 60, 80 และ 130°C ตามลำดับ ผลการศึกษาโครงสร้างพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเพิ่มขึ้นด้วย และทำการศึกษาเกี่ยวกับเวลาโดยควบคุมให้สภาวะการสังเคราะห์เช่นเดียวกับการทดลองเกี่ยวกับอุณหภูมิแต่อุณหภูมิในการให้ความร้อนในขั้นที่ 2 เป็น 100°C เพียงค่าเดียวและทำการควบคุมเวลาที่วางทิ้งไว้ให้แตกต่างกันคือ 1, 3, 12, 72 และ 168 h พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนก็จะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลามากขึ้น ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอัตราส่วนของ P123/F127 อุณหภูมิและเวลาในการทดลองมีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนของซิลิกาที่ได้

Yu และคณะ (2004) ศึกษาสภาวะในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อรูปร่างของซิลิกา เช่น อุณหภูมิ การกวน ความเป็นกรดและอัตราส่วนของสารตั้งต้นพบว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ P123 เป็นแม่แบบที่อุณหภูมิ 38°C โดยใช้อัตราส่วนดังนี้ P123/KCl/2.0M HCl/ $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ = 0.02/1.5/6/166/1 ในสภาวะที่มีการกวนสารละลายตลอดเวลาจะได้อุรูปทรงที่เป็นเส้นใย (fiber-

like) แต่เมื่อทำการสังเคราะห์ในสภาวะคงที่โดยไม่มีการกวนสารละลาย รูปร่างที่ได้เป็นแบบแท่ง (rod-like) ที่อัตราส่วนดังกล่าวและสภาวะคงที่ได้ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆดังนี้คือ 20, 30, 38 และ 40°C พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อุณหภูมิที่ไม่สูง โดยอยู่ระหว่าง 20-38°C เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงรูปร่างที่ได้จะไม่เสถียร นอกจากนี้ยังทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้อัตราส่วน $P123/KCl/2 M HCl/TEOS = 2/2.2/60/4.2$ รูปร่างที่ได้เป็นแบบแท่งแต่เมื่อเปลี่ยนอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ silica/P123 = 4.2/2 เป็น 6.3/2 โครงสร้างเปลี่ยนจากแบบแท่งเป็นทรงกลม (spherical) ที่อัตราส่วนเดียวกันศึกษาผลของความเป็นกรดโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของ 2M HCl เป็น 0.5M HCl พบว่ารูปร่างที่ได้เป็นแบบแท่งที่มีลักษณะโค้งเล็กน้อยและศึกษาผลของ ionic strength โดยเปลี่ยนชนิดของเกลือจาก KCl เป็นเกลือชนิดอื่น เช่น Na_2SO_4 และ K_2SO_4 พบว่ารูปร่างที่ได้มีลักษณะตรงและยาวขึ้น ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าตัวแปรที่ทำให้เวลาการรวมตัว (induction time) ของไมเซลล์สั้นลง เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้นของกรด และ ionic strength ที่สูง ส่งผลให้ซิลิกาที่ได้มีรูปร่างที่ตรงและยาวขึ้น จากผลดังกล่าวจึงศึกษาผลของเวลาการรวมตัวของไมเซลล์โดยใช้อัตราส่วน $P123/KCl/2M HCl/H_2O/TEOS = 0.02/1.5/6/166/1$ อุณหภูมิที่ใช้คือ 45, 38, 30 และ 20°C เวลาที่ใช้ คือ □, 15, 24 และ 35 min ตามลำดับ จากสภาวะดังกล่าวทำให้รูปร่างเปลี่ยนจากแท่งตรงค่อยๆกลมขึ้นและโครงสร้างสุดท้ายที่ได้มีลักษณะกลม ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าสภาวะในการสังเคราะห์ เช่น อุณหภูมิ การกวน ionic strength ความเป็นกรดและอัตราส่วนของสารตั้งต้น มีผลต่อโครงสร้างของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้โดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดไม่มีขั้วเป็นแม่แบบ

แก้วตา แก้วตาทิพย์ (2005) ทำการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้ P123 ร่วมกับ F127 เป็นแม่แบบและมีการแปรอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 เป็น 1/□, 3/7, 5/5, 7/3 และ □/1 ใช้ TEOS เป็นแหล่งให้ซิลิกา ทำการศึกษาผลของเกลือ 2 ชนิด คือ KCl และ Na_2SO_4 โดยความเข้มข้นของเกลือ 2 ชนิดที่ใช้คือ 0.15M พบว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ Na_2SO_4 มีค่าปริมาตรรูพรุนขนาดไมโครและเปอร์เซ็นต์ปริมาตรรูพรุนขนาด ไมโครลดลง แต่ปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนของ P123 มากขึ้น นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของกรด HCl ที่ใช้ในการสังเคราะห์ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของกรด HCl ลดลงจาก 2M เป็น 0.6M รูปร่างของซิลิกาที่ได้มีลักษณะที่ดีขึ้น

Fulvio และคณะ (2005) สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนชนิด SBA-15 โดยใช้ P123 เป็นแม่แบบและใช้แหล่งให้ซิลิกาที่แตกต่างกันคือ $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$ และ TEOS โดยลักษณะของ SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นทั้ง 2 มีความเป็นระเบียบสูงและมีค่าพื้นที่ผิวใกล้เคียงกัน แต่ค่าปริมาตรของรูพรุนที่ใช้ TEOS เป็นแหล่งให้ซิลิกาจะมีค่ามากกว่าใช้ sodium metasilicate เล็กน้อย แต่อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$ มีปริมาตรรูพรุนขนาดไมโครและความหนาของผนังรูพรุน (pore wall) มากกว่านอกจากนี้ได้ทำการเปลี่ยนแปลงเวลาในการสังเคราะห์ให้น้อย

ลงจาก 24 h เป็น 2 h โดยพบว่าวัสดุ SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้ ยังคงมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบสูงไม่แตกต่างจากการสังเคราะห์ที่ 24 h

Kang และคณะ (2005) สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนชนิด SBA-15 โดยใช้ P123 เป็นแม่แบบและใช้แหล่งให้ซิลิกาที่แตกต่างกัน 4 ชนิด คือ TMOS, TEOS, TPOS และ TBOS เพื่อศึกษาอิทธิพลของแหล่งให้ซิลิกาที่มีผลต่อโครงสร้างของซิลิกาที่ทำการสังเคราะห์ได้ซิลิกาทั้ง 4 ชนิดมีส่วนของ alkoxide ที่แตกต่างกันและใช้อัตราส่วนในการสังเคราะห์ TMOS/P123/H₂O=0.07/1/7.2/6.1 และสำหรับ TEOS, TPOS และ TBOS ใช้อัตราส่วนเดียวกันสำหรับตัวอย่างที่ใช้ TMOS เป็นแหล่งให้ซิลิกาเขียนแทนด้วย TM-SBA-15 ส่วน TEOS, TPOS และ TBOS คือ TE-SBA-15, TP-SBA-15 และ TB-SBA-15 ตามลำดับ ผลการทดลองที่ได้จาก XRD, SEM และ TEM พบว่า TM-SBA-15, TE-SBA-15 และ TP-SBA-15 มีโครงสร้างแบบ hexagonal ที่มีความเป็นระเบียบสูงแต่ TB-SBA-15 มีรูปร่างแบบตัวหนอน นอกจากนี้พบว่า TB-SBA-15 มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่า TM-SBA-15, TE-SBA-15 และ TP-SBA-15 เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของน้ำกับ TBOS ได้บิวทานอลเกิดขึ้น ซึ่งบิวทานอลที่เกิดขึ้นนี้ไม่มีขั้วจึงไม่รวมตัวกับน้ำแต่ไปแทรกอยู่ภายในไมเซลล์ทำให้ TB-SBA-15 มีขนาดของรูพรุนที่ใหญ่กว่า TM-SBA-15, TE-SBA-15 และ TP-SBA-15 ดังนั้นชนิดของแหล่งให้ซิลิกามีอิทธิพลอย่างมากต่อโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้

Chen และคณะ (2005) ทำการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้ nonionic block copolymer P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) และ anionic sodium dodecyl sulfate SDS เป็นแม่แบบและสังเคราะห์ในสภาวะที่เป็นกรด แล้วทำการวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างโดยใช้เทคนิค XRD, TEM และ N₂sorption ซึ่งพบว่าสารตัวอย่างมีโครงสร้างภายในเป็น bicontinuous cubic ที่มีความเป็นระเบียบสูง มีพื้นที่ผิวมาก (ประมาณ 770 m²/g) มีปริมาตรของรูพรุนที่ใหญ่ (ประมาณ 1.5 cm³/g) และมีขนาดของรูพรุนที่สม่ำเสมอ (ประมาณ 10 nm) ซึ่งในการทดลองนี้พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนของ SDS/P123 ระหว่าง 2.1-2.5 และใช้อัตราส่วนของซิลิกาต่อ P123 ในช่วง 40-75 ทำให้ได้ซิลิกาที่มีความเป็นระเบียบสูง การเพิ่มเวลาในการให้ความร้อนในการสังเคราะห์แทบไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง cell parameter ถึงแม้ว่าขนาดของรูพรุนและปริมาตรของรูพรุนเพิ่มขึ้นก็ตาม แสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างที่ได้มีความเสถียรทางความร้อนและมีความเสถียรในสภาวะไนโตรเจนมากกว่าในอากาศ นอกจากนี้ในการสังเคราะห์ยังได้มีการเติมเกลือ Na₂SO₄ ลงไปด้วย ซึ่งทำให้ได้ซิลิกาที่มีลักษณะเป็นเหมือนหินปะการังและกลีบดอกไม้

Ganguly และคณะ (2006) ศึกษาไมเซลล์ที่เกิดจากการผสมกันของบล็อกโคพอลิเมอร์ P123 กับ SDS ซึ่งทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค small-angle neutron scattering (SANS) และการหาค่าความหนืด พบว่าจำนวนของ P123 ในไมเซลล์ลดลงเมื่ออัตราส่วนของ SDS เพิ่มขึ้นและพร้อมกันนั้นความชอบน้ำของไมเซลล์ก็เพิ่มขึ้นด้วยและเมื่อความชอบน้ำของ

ไมเซลล์เพิ่มขึ้นทำให้สภาวะของสารละลายที่เป็นเจลมีความเสถียรเพิ่มขึ้นและถูกทำลายลงเมื่อความเข้มข้นของ SDS เพิ่มขึ้นมากๆ ไมเซลล์ที่เกิดจากการผสมของบล็อกโคพอลิเมอร์กับ SDS ที่ความเข้มข้นของ SDS น้อยๆ มีความเสถียรมาก จึงทำให้สภาวะที่เป็นเจลสามารถอยู่ได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่าไมเซลล์ที่เกิดจากบล็อกโคพอลิเมอร์เพียงอย่างเดียว

Zhang และคณะ (2006) ศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อขนาดของรูพรุนของ SBA-15 โดยใช้ P123 (EO₂₀ PO₇₀ EO₂₀) เป็นแม่แบบในสภาวะที่เป็นกรดโดยมีการเติมสารลดแรงตึงผิวร่วมคือ cetyltrimethyl ammonium bromide, CTAB ในอัตราส่วนโดยโมลของ P123/CTAB เป็น 1/0, 1/1, 1/2, 1/3 และ 1/4 เติม NH₄F ในอัตราส่วนโดยโมลของ NH₄F ต่อแหล่งให้ซิลิกา เป็น 0.00 และ 0.03 เติม KCl ความเข้มข้น 1M, 2M และ 3M ซึ่งทำการวิเคราะห์ตัวอย่างโดยใช้เทคนิค XRD, N₂ sorption และ TEM พบว่าเมื่ออัตราส่วนของ CTAB เพิ่มขึ้น ขนาดรูพรุนของ SBA-15 ลดลงจาก 8.4 nm ไปเป็น 4.78 nm และความเป็นระเบียบของโครงสร้างก็ลดลงด้วย สำหรับ NH₄F นั้นทำให้โครงสร้างมีความเป็นระเบียบมากขึ้นและรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่วน KCl ทำให้โครงสร้างมีความเป็นระเบียบมากขึ้นแต่ไม่มีผลต่อขนาดของรูพรุน

Chaibundit และคณะ (2007) ได้ทำการศึกษาค่ารัศมีของไมเซลล์ที่เกิดจากสารละลายผสมของ P123 และ F127 ที่อุณหภูมิ 40°C โดยมีการแปรเศษส่วนโดยโมลของ P123 เป็น 0, 0.48, 0.68, 0.83 และ 1 ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Light Scattering พบว่าเมื่อเศษส่วนของ P123 เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.48 ค่ารัศมีของไมเซลล์จะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 12.5 nm เป็น 14.6 nm แต่เมื่อเศษส่วนของ P123 เพิ่มขึ้นอีกจาก 0.48-1 ค่ารัศมีของไมเซลล์มีค่าลดลงจาก 14.6 nm เป็น 8.6 nm

1.4 วัตถุประสงค์การทำวิจัย

1. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์และทำการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ของเอทิลีนออกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์ เช่น P123 ผสมกับ F127 เป็นแม่แบบ
2. ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อลักษณะของซิลิกา เช่น สารลดแรงตึงผิวร่วม (cosurfactant) สารอินทรีย์พวกเกลือชนิดต่างๆ ตัวทำละลายร่วม (cosolvent) และความเข้มข้นของกรดในการสังเคราะห์
3. ศึกษาลักษณะของซิลิกาที่มีรูพรุนที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (surface area analyzer) และเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

1.5 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ของเอททิลีนออกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์ เช่น P123 ผสมกับ F127 เป็นแม่แบบ และเติมปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อลักษณะของซิลิกา เช่น สารลดแรงตึงผิวร่วม (cosurfactant) สารอินทรีย์พวกเกลือชนิดต่างๆ ตัวทำละลายร่วม (cosolvent) และความเข้มข้นกรดในการสังเคราะห์
- 2.วิเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) และเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (surface area analyzer)

บทที่ 2

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธี การทดลอง

2.1 สารเคมี

2.1.1 สารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในงานวิจัยมี 3 ชนิด คือ

- สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ คือ ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของออกซิเอทิลีน และออกซิโพรพิลีน ได้แก่ Pluronic P123 (Mw=5750) ของบริษัท LDRICH และ Pluronic F127 (Mw=12600) ของบริษัท SIGMA
- สารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุบวก คือ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, assay > 98%) ของบริษัท Fluka
- สารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุลบ คือ sodium dodecyl sulfate (SDS, assay > 98%) ของบริษัท Fluka

2.1.2 แหล่ง ให้ ซิลิกา (silica source)

- Tetraethyl orthosilicate (TEOS, assay \geq 99.0%) จำหน่ายโดยบริษัท Fluka

2.1.3 เกลือ

- โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride; KCl, R.) จำหน่ายโดยบริษัท Univar
- โซเดียมซัลเฟต (Sodium sulphate; Na₂SO₄, R.) จำหน่ายโดยบริษัท Univar

2.1.4 สารเคมี อื่น ๆ

- กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl, R., 37%) ของบริษัท Lab-Scan
- เอทานอล (Ethanol; EtOH, R., 99.7-100%) ของบริษัท BDH Laboratory
- น้ำกลั่น

2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- เครื่องแก้ว
- Hot plate
- ตู้อบ (MemmertTM)
- ชุดแยกสารกรวยบุชเนอร์
- ถ้วยเซรามิกทนความร้อน (crucible)
- ขวดเทฟลอน
- เครื่องชั่งแบบดิจิทัล 4 ตำแหน่ง (Mettler ToledoTM B204)
- เตาเผาอุณหภูมิสูง (Mate Sci 1,250°C)
- เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction/XRD) (BrukerTM D8discover)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM) (JEOLTM JSM-5800LV)
- เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area analyzer) (CoulterTM S3100 Software Version 2.13)

2.3 วิธี การทดลอง

2.3.1 ชั่งสารลดแรงตึงผิว (P123 และ F127) เกลืออนินทรีย์ (Na_2SO_4 หรือ KCl) และ สารลดแรงตึงผิวร่วม (SDS หรือ C₁₂B) ตามปริมาณที่แสดงไว้ในตารางที่ 2.1-2.6 แล้วนำไป ละลายในน้ำกลั่น 13 g และกรด 0.3M HCl (ตัวอย่างที่ 1-4) หรือ 0.5M HCl (ตัวอย่างที่ 5-30) 30 g ส่วนในการศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายร่วม (ตัวอย่างที่ 24-27) มีการเติม EtOH ลงไป ด้วยตามปริมาณที่แสดงไว้ในตารางที่ 2.5 จากนั้นทำการกวนสารละลายจนเป็นเนื้อเดียวกัน

2.3.2 เติม EOS โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ EOS/(P123+F127) = 4/1 แล้ว กวนสารละลายเป็นเวลา 15 min

2.3.3 นำสารละลายไปอบที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 24 h จากนั้นนำสารละลายที่ได้ใส่ ในขวดเทฟลอนแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 h ส่วนในการศึกษาอิทธิพลของ เวลาที่ใช้ในการอบสาร (ตัวอย่างที่ 28-30) ได้ทำการอบสารไว้ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลาต่างๆ กันดังแสดงในตารางที่ 2.6

2.3.4 นำขวดเทฟลอนมาวางไว้ให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องแล้วกรองตะกอนที่ได้และเก็บ ตะกอนไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 h

2.3.5 นำตะกอนไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 h ทำการเผาตะกอนที่ อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 6 h โดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิเป็น 2°C/min และให้อากาศ ผ่านตลอดเวลา จากนั้นนำซิลิกาที่ได้ไปตรวจสอบลักษณะด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ต่อไป

2.4 การตรวจสอบลักษณะของซิลิกา

2.4.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM-5800LV ของ JEOL ในการวิเคราะห์โครงสร้างภายนอกของซิลิกาที่มีรูพรุน โดยตัวอย่างที่ต้องการทดสอบจะถูกติดบนสตัปทองเหลืองและเคลือบตัวอย่างด้วยชั้นทองบางๆ เพื่อให้ตัวอย่างสามารถนำไฟฟ้าได้ จากนั้นนำตัวอย่างที่เคลือบด้วยชั้นทองแล้วไปดูโครงสร้างภายนอกโดยใช้กระแสไฟฟ้า 10 kV

2.4.2 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (adsorption analysis)

เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน รุ่น S₃100 ของ Coulter ในการวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของซิลิกา โดยทำการชั่งน้ำหนักซิลิกาใส่ในหลอดใส่สารตัวอย่างประมาณ 0.04 g แล้วทำการไล่แก๊ส (degas) ที่ 150°C เป็นเวลา 1 h จากนั้นชั่งน้ำหนักของซิลิกาหลังไล่แก๊ส (น้ำหนักของหลอดทดสอบที่มีสารอยู่ – น้ำหนักหลอดทดสอบเปล่า) เพื่อหาน้ำหนักที่แท้จริงของสารตัวอย่างซึ่งใช้ในการคำนวณหาค่าพื้นที่ผิว จากนั้นนำหลอดใส่สารตัวอย่างมาใส่สปริงสแตนเลสหุ้มไว้แล้วเสียบเข้าไปในเครื่องโดยมีการเปรียบเทียบกับหลอดอ้างอิงซึ่งเป็นหลอดตัวอย่างเปล่าที่หุ้มสปริงสแตนเลสไว้แล้ว จากนั้นเติมไนโตรเจนเหลวเข้าไปในกระติก (dewar) แล้วทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้แก๊สไนโตรเจนในการวิเคราะห์ เมื่อวิเคราะห์เสร็จแล้วเครื่องจะทำการอ่านค่าต่างๆของสารตัวอย่าง เช่น ค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ โดยในภาคผนวก ค แสดงวิธีการใช้เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว

2.4.3 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction; XRD)

เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ รุ่น D8discover ของ Bruker ในการวิเคราะห์โครงสร้างของซิลิกาที่มีรูพรุน โดยใช้ CuK α เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ซึ่งมีค่าความยาวคลื่น (λ) = 0.154 nm ตัวอย่างจะถูกอัดในเบ้าทรงกระบอก ใช้แผ่นสไลด์กดบนตัวอย่างเพื่อให้ผิวหน้าตัวอย่างเรียบแล้ววางเบ้าที่บรรจุตัวอย่างตรงตำแหน่งวางตัวอย่างในเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และใช้ค่า 2θ อยู่ในช่วงระหว่าง 0.3° ถึง 5°

2.5 ส่วนผสมสารเคมี สำหรับการสังเคราะห์ซิลิกา

2.5.1 การสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 และความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก

การศึกษอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 และความเข้มข้นของกรด HCl นี้ได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 1/9, 3/7, 5/5 และ 7/3 ใช้ 0.3M HCl (ตัวอย่างที่ 1-4) และ 0.5M HCl (ตัวอย่างที่ 5-8) ใช้ 0.3M Na₂SO₄ และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ \square EOS/(P123+F127) = 4/1

ตารางที่ 2 ส่วนผสมสารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 และความเข้มข้นของกรด HCl

Sample No.	Molar ratio P123/F127	P123 (g)	F127 (g)	Na ₂ SO ₄ (g)	H ₂ O (g)	0.3M HCl (g)	0.5M HCl (g)	\square EOS (g)
1	1/9	0.058	1.134	1.818	13	30	-	4.769
2	3/7	0.174	0.882	1.818	13	30	-	4.224
3	5/5	0.290	0.630	1.818	13	30	-	3.680
4	7/3	0.406	0.378	1.818	13	30	-	3.136
5	1/9	0.058	1.134	1.818	13	-	30	4.769
6	3/7	0.174	0.882	1.818	13	-	30	4.224
7	5/5	0.290	0.630	1.818	13	-	30	3.680
8	7/3	0.406	0.378	1.818	13	-	30	3.136

2.5.2 การสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นของเกลือ อนินทรีย์

การศึกษอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์นี้ได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na₂SO₄ (ตัวอย่างที่ 10) 0.5M Na₂SO₄ (ตัวอย่างที่ 11) 0.1M KCl (ตัวอย่างที่ 12) และ 0.5M KCl (ตัวอย่างที่ 13) ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ \square EOS/(P123+F127) = 4/1

ตารางที่ 2.2 ส่วนผสมสารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์

Sample No.	Kind and concentration of inorganic salts	P123 (g)	F127 (g)	KCl (g)	Na ₂ SO ₄ (g)	0.5M HCl (g)	EOS (g)
9	-	0.174	0.882	-	-	30	4.224
10	0.1M Na ₂ SO ₄	0.174	0.882	-	0.602	30	4.224
11	0.5M Na ₂ SO ₄	0.174	0.882	-	3.014	30	4.224
12	0.1M KCl	0.174	0.882	0.316	-	30	4.224
13	0.5M KCl	0.174	0.882	1.582	-	30	4.224

2.5.3 การสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวร่วม

การศึกษอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวร่วม (cosurfactant) นี้ได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกา โดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl, 0.1M Na₂SO₄ และเติมสารลดแรงตึงผิวร่วม SDS (ตัวอย่างที่ 14-18) หรือ C₁₂B (ตัวอย่างที่ 19-23) โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/cosurfactant ต่างๆ กันดังแสดงในตารางที่ 2.3-2.4 และใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ EOS/(P123+F127) = 4/1

ตารางที่ 2.3 ส่วนผสมสารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวร่วม SDS

Sample No.	Molar ratio (P123+F127) / SDS	P123 (g)	F127 (g)	SDS (g)	Na ₂ SO ₄ (g)	H ₂ O (g)	0.5M HCl (g)	EOS (g)
14	1/1.7	0.174	0.882	0.0489	0.6029	13	30	4.224
15	1/2.0	0.174	0.882	0.0576	0.6029	13	30	4.224
16	1/2.3	0.174	0.882	0.0662	0.6029	13	30	4.224
17	1/2.6	0.174	0.882	0.0748	0.6029	13	30	4.224
18	1/2.9	0.174	0.882	0.0835	0.6029	13	30	4.224

ตารางที่ 2.4 ส่วนผสมสารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวร่วม C₁₂B

Sample No.	Molar ratio (P123+F127) / C ₁₂ B	P123 (g)	F127 (g)	C ₁₂ B (g)	Na ₂ SO ₄ (g)	H ₂ O (g)	0.5M HCl (g)	TEOS (g)
19	1/1.7	0.174	0.882	0.0618	0.6029	13	30	4.224
20	1/2.0	0.174	0.882	0.0728	0.6029	13	30	4.224
21	1/2.3	0.174	0.882	0.0837	0.6029	13	30	4.224
22	1/2.6	0.174	0.882	0.0946	0.6029	13	30	4.224
23	1/2.9	0.174	0.882	0.1055	0.6029	13	30	4.224

2.5.4 การสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วม

การศึกษอิทธิพลของตัวทำละลายร่วม (cosolvent) นี้ได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl, 0.1M Na₂SO₄ เติม cosolvent คือ ethanol ซึ่งจะใช้อัตราส่วนโดยโมลของ H₂O/EtOH ต่างๆ กันดังแสดงในตารางที่ 2.5 และใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ TEOS/(P123+F127) = 4/1

ตารางที่ 2.5 ส่วนผสมสารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายร่วม EtOH

Sample No.	Molar ratio H ₂ O/EtOH	P123 (g)	F127 (g)	EtOH (g)	Na ₂ SO ₄ (g)	H ₂ O (g)	0.5M HCl (g)	TEOS (g)
24	1/1.9	0.174	0.882	2.105	0.6029	13	30	4.224
25	1/2.2	0.174	0.882	4.092	0.6029	13	30	4.224
26	1/5.5	0.174	0.882	6.072	0.6029	13	30	4.224
27	1/7.3	0.174	0.882	8.066	0.6029	13	30	4.224

2.5.5 การสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาในการอบตัวอย่างที่

อุณหภูมิ 100

การศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C นี้ได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl, 0.1M Na₂SO₄ ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ \square EOS/(P123+F127) = 4/1 และใช้เวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C ต่างๆ กัน ดังแสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 ส่วนผสมสารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C

Sample No.	Time for heat (days)	P123 (g)	F127 (g)	Na ₂ SO ₄ (g)	H ₂ O (g)	0.5M HCl (g)	\square EOS (g)
28	3	0.174	0.882	0.6029	13	30	4.224
29	5	0.174	0.882	0.6029	13	30	4.224
30	7	0.174	0.882	0.6029	13	30	4.224

บทที่ 3

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 และความเข้มข้นของกรด HCl

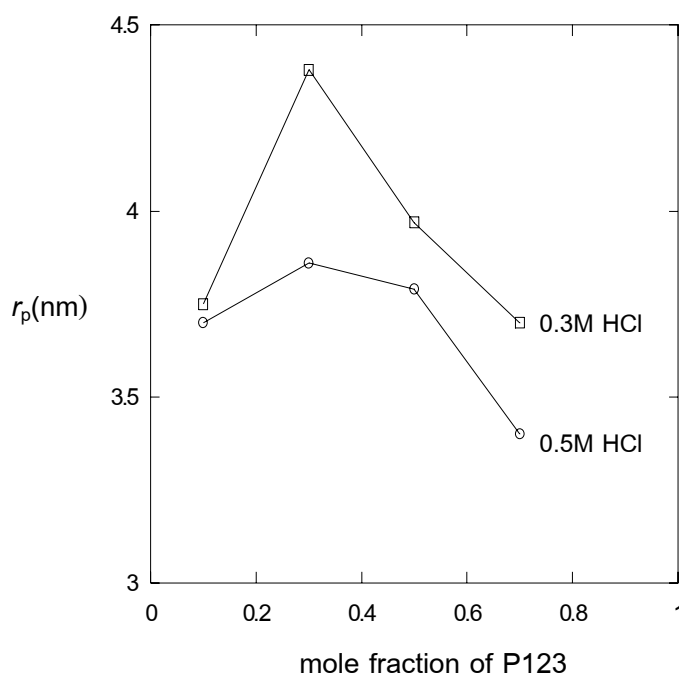
ผลการทดลองตอนที่ 3.1 เป็นผลการทดลองของตัวอย่างที่ 1-8 ซึ่งทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 1/9, 3/7, 5/5 และ 7/3 ใช้ 0.3M HCl (ตัวอย่างที่ 1-4) และ 0.5M HCl (ตัวอย่างที่ 5-8) ใช้ 0.3M Na₂SO₄ และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ TEOS/(P123+F127) = 4/1 ได้ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวดังแสดงในตารางที่ 3.1 โดยสามารถคำนวณค่าต่างๆได้ ดังนี้ ปริมาตรรูพรุนขนาดไมโคร (V_{micro}) คำนวณได้จากสมการที่ 1.6 เปอร์เซ็นต์ปริมาตรรูพรุนขนาดไมโคร ($\%V_{micro}$) คำนวณได้จากสมการที่ 1.7 ปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ (V_{meso}) คำนวณได้จากสมการที่ 1.9 ปริมาตรรูพรุนรวม (V_{pore}) คำนวณได้จากปริมาตรแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ $P/P_0 = 0.95$ ดังสมการที่ 1.8 คาร์ศมีรูพรุนของซิลิกา (r_p) คำนวณได้จากผลบวกของความหนาผนังรูพรุนของซิลิกากับรัศมีส่วนใจกลาง (core) ของรูพรุนดังสมการที่ 1.10 ค่าพื้นที่ผิวได้มีการคำนวณออกมาจากเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว

จากการวิเคราะห์ซิลิกาที่มีการสังเคราะห์โดยแปรอัตราส่วนโดยโมล (molar ratio) ของ P123/F127 เป็น 1/9, 3/7, 5/5 และ 7/3 หรือคิดเป็นเศษส่วนโดยโมล (mole fraction) ของ P123 ได้เป็น 0.1, 0.3, 0.5 และ 0.7 ตามลำดับ ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวพบว่าทั้งซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.3M HCl และ 0.5M HCl เมื่อเศษส่วนโดยโมลของ P123 เพิ่มขึ้นจาก 0.1 เป็น 0.3 มีผลให้คาร์ศมีรูพรุนของซิลิกาเพิ่มขึ้นแต่เมื่อสัดส่วนโดยโมลของ P123 เพิ่มขึ้นอีกจาก 0.3 เป็น 0.7 พบว่าคาร์ศมีรูพรุนของซิลิกาจะมีค่าลดลง นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบคาร์ศมีรูพรุนของ ซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้เศษส่วนโดยโมลของ P123 เท่ากันแต่ใช้ความเข้มข้นของกรด HCl ต่างกัน พบว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.3M HCl มีขนาดของรูพรุนที่ใหญ่กว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.5M HCl (ภาพประกอบที่ 3.1) เนื่องจากกรดทำหน้าที่เร่งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของซิลิกา เมื่อความเข้มข้นกรดลดลงปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของซิลิกาเกิดช้าลง ซิลิกาที่ไปจับกับสารลดแรงตึงผิวก็เกิดขึ้นช้าลงทำให้สารลดแรงตึงผิวมีเวลาในการรวมตัวเกิดเป็นไมเซลล์มากขึ้น ทำให้ได้ไมเซลล์ที่มีขนาดเพิ่มขึ้นรูพรุนของซิลิกาจึงมีขนาดเพิ่มขึ้นด้วย

ตารางที่ 3.1 พื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและปริมาตรรูพรุนต่างๆของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 ที่แตกต่างกันเป็นแม่แบบ ใช้ 0.3M HCl (ตัวอย่างที่ 1-4) และ 0.5M HCl (ตัวอย่างที่ 5-8)

Sample No.	Molar ratio P123/F127	A^a (m^2/g)	V_{micro}^b (cm^3/g)	V_{meso}^c (cm^3/g)	V_{pore}^d (cm^3/g)	$(P/P_0)_{step}^e$	r_p^f (nm)
1	1/9	604	0.11	0.33	0.45	0.67	3.75
2	3/7	758	0.13	0.49	0.63	0.75	4.38
3	5/5	958	0.13	0.62	0.75	0.71	3.97
4	7/3	539	0.11	0.31	0.43	0.70	3.70
5	1/9	778	0.16	0.44	0.61	0.70	3.70
6	3/7	861	0.15	0.46	0.61	0.71	3.86
7	5/5	651	0.10	0.40	0.50	0.70	3.79
8	7/3	626	0.09	0.36	0.46	0.67	3.40

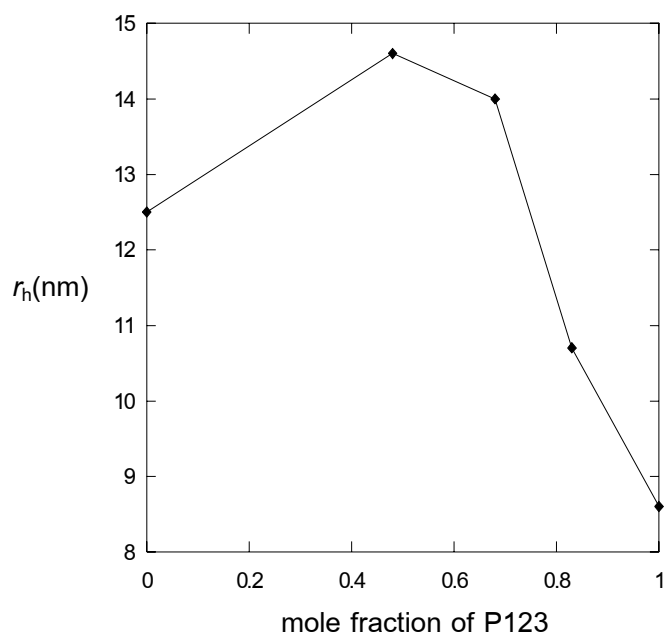
^aค่าพื้นที่ผิว ^bปริมาตรรูพรุนขนาดไมโคร ^cปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ ^dปริมาตรรูพรุนรวม ^eจุดหักเหที่เกิดการเปลี่ยนแปลงความชันในกราฟไอโซเทอร์ม ^fค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกา



ภาพประกอบที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกากับอัตราส่วนโดยโมลของ P123 เมื่อใช้ความเข้มข้น 0.3 และ 0.5M HCl

ปี 2004 งานวิจัยของ Kim และคณะ (Kim *et al.*, 2004) ได้สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซชนิด SBA-16 โดยใช้ P123 ผสมกับ F127 เป็นแม่แบบในการสังเคราะห์ โดยมีการแปรอัตราส่วนโดยโมลของ P123 เป็น 0, 1/4, 3/6 และ 4/7 หรือคิดเป็นเศษส่วนโมลของ P123 ได้เป็น 0, 0.25, 0.5 และ 0.57 ตามลำดับ และใช้ TEOS เป็นแหล่งให้ซิลิกาทำการสังเคราะห์ในสภาวะที่เป็นกรดโดยใช้ 2M HCl ให้ความร้อนในขั้นต้นแรก 35°C เป็นเวลา 24 h และให้ความร้อนในขั้นที่สอง 100°C เป็นเวลา 24 h พบว่าเมื่อเศษส่วนโดยโมลของ P123 เพิ่มขึ้น รูพรุนของซิลิกาจะมีขนาดเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ทำในครั้งนี้อยู่ในช่วงที่เศษส่วนโดยโมลของ P123 อยู่ในช่วง 0.1-0.3 คือ เมื่อสัดส่วนโดยโมลของ P123 เพิ่มขึ้นค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกาเพิ่มขึ้น

นอกจากนี้งานวิจัยของ Chai *et al.* และคณะ (Chai *et al.*, 2007) ได้ทำการศึกษาค่ารัศมีของไมเซลล์ที่เกิดจากสารละลายผสมของ P123 และ F127 ที่อุณหภูมิ 40°C โดยมีการแปรเศษส่วนโดยโมลของ P123 เป็น 0, 0.48, 0.68, 0.83 และ 1 พบว่าเมื่อเศษส่วนโมลของ P123 เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.48 ค่ารัศมีของไมเซลล์มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 12.5 nm เป็น 14.6 nm แต่เมื่อเศษส่วนโมลของ P123 เพิ่มขึ้นอีกจาก 0.48-1 ค่ารัศมีของไมเซลล์มีค่าลดลงจาก 14.6 nm เป็น 8.6 nm ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3.2 ซึ่งจากกราฟเห็นได้ว่ากราฟที่ได้จากงานวิจัยของ Chai *et al.* และคณะนี้มีลักษณะคล้ายคลึงกับกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่ารัศมี รูพรุนของซิลิกากับอัตราส่วนโดยโมลของ P123 ที่ได้จากงานวิจัยในครั้งนี้อยู่ (ภาพประกอบที่ 3.1)

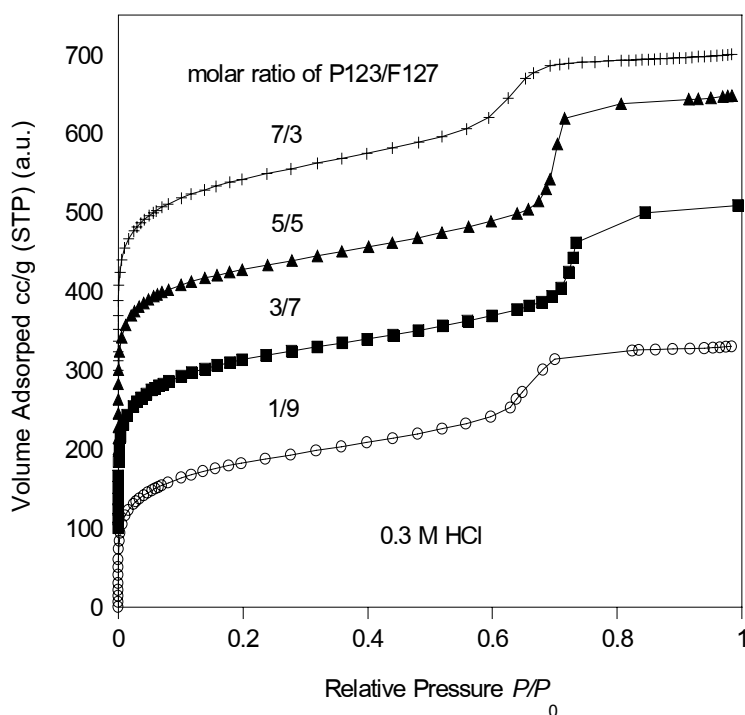


ภาพประกอบที่ 3.2 กราฟผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ P123 ที่มีผลต่อรัศมีของไมเซลล์ที่อุณหภูมิ 40°C (ดัดแปลงมาจาก Chai *et al.*, 2007)

กราฟ adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ในตอนที่ 3.1 เป็นกราฟไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซ โดยในภาพประกอบที่ 3.3 เป็นการนำกราฟ adsorption isotherms ของตัวอย่างที่ 1-4 ซึ่งทำการสังเคราะห์โดยใช้ 0.3M HCl และมีการแปรอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 เป็น 1/9, 3/7, 5/5 และ 7/3 ตามลำดับมาเปรียบเทียบในกราฟเดียวกัน โดยตัวอย่างที่ 2-4 ต้องมีการบวกค่า volume adsorped (แกน y) เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.2 เพื่อไม่ให้กราฟซ้อนทับกัน ส่วนค่า relative pressure P/P_0 (แกน x) ยังคงเหมือนเดิม

ตารางที่ 3.2 ค่า volume adsorped (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.3M HCl (ตัวอย่างที่1-4) และมีการแปรอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127

Sample No.	Molar ratio of P123/F127	+volume adsorped (cc/g)
1	1/9	0
2	3/7	150
3	5/5	250
4	7/3	420

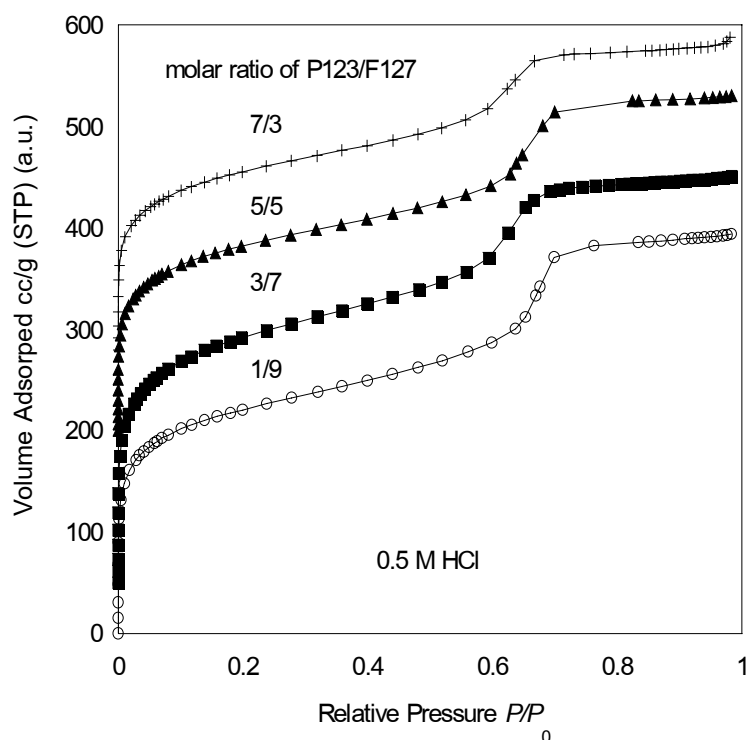


ภาพประกอบที่ 3.3 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นกรด HCl และอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 โดยใช้ 0.3M HCl

ภาพประกอบที่ 3.4 เป็นการนำกราฟ adsorption isotherms ของตัวอย่างที่ 5-8 ซึ่งทำการสังเคราะห์โดยใช้ 0.5M HCl และมีการแปรอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 เป็น 1/9, 3/7, 5/5 และ 7/3 ตามลำดับ มาเปรียบเทียบในกราฟเดียวกัน โดยตัวอย่างที่ 6-8 ต้องมีการบวกค่า volume adsorped (แกน y) เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.3 เพื่อไม่ให้กราฟซ้อนทับกัน ส่วนค่า relative pressure P/P_0 (แกน x) ยังคงเหมือนเดิม

ตารางที่ 3.3 ค่า volume adsorped (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.3M HCl (ตัวอย่างที่ 5-8) และมีการแปรอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127

Sample No.	Molar ratio of P123/F127	+volume adsorped (cc/g)
5	1/9	0
6	3/7	100
7	5/5	300
8	7/3	500

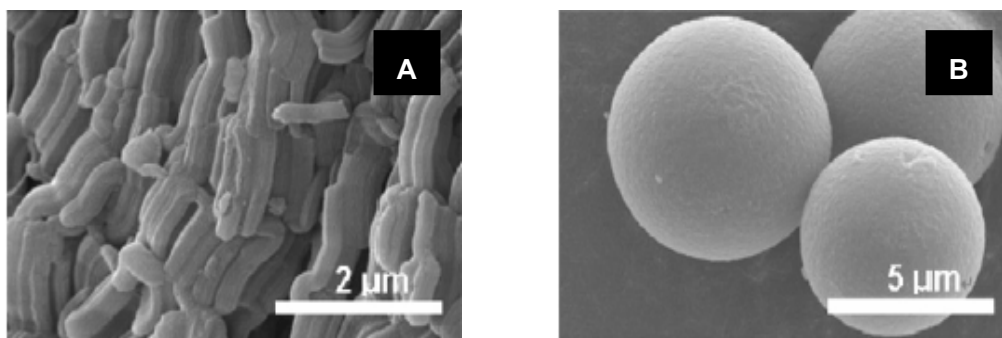


ภาพประกอบที่ 3.4 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นกรด HCl และอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 โดยใช้ 0.5M HCl

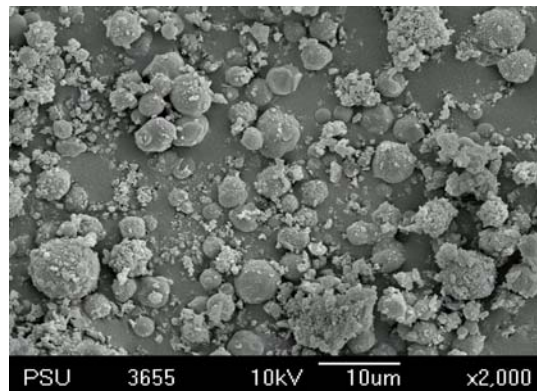
ภาพประกอบที่ 3.5 แสดงภาพของซิลิกา SBA-15 ที่สังเคราะห์โดยใช้ P123 เพียงอย่างเดียวได้รูปร่างเป็นแบบเส้นและ SBA-16 ที่สังเคราะห์โดยใช้ F127 เพียงอย่างเดียวได้รูปร่างเป็นแบบผลึก (Voort et al., 2002)

ภาพประกอบที่ 3.6-3.9 แสดงภาพที่ได้จากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.3M HCl และใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 ต่างๆ กัน พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=1/9, 3/7 และ 5/5 (ภาพประกอบที่ 3.6-3.8) ซิลิกาที่ได้มีรูปร่างเป็นทรงกลม เนื่องจากกรดที่ใช้ในการสังเคราะห์มีความเข้มข้นต่ำ ซึ่งกรดทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของซิลิกา เมื่อความเข้มข้นของกรดต่ำ ซิลิกาเกิดการไฮโดรไลซิสช้า ทำให้พอลิเมอร์ที่ใช้เป็นแม่แบบมีเวลาในการรวมตัวเกิดเป็นไมเซลล์มากขึ้นเป็นการเพิ่มความโค้งให้กับพื้นผิวทำให้เกิดเป็นรูปร่างแบบทรงกลม แต่เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 7/3 (ภาพประกอบที่ 3.9) พบว่าซิลิกาที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมที่เชื่อมต่อกันมากกว่าที่อัตราส่วนอื่นเนื่องจากได้รับอิทธิพลจาก P123 ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลอยู่ในปริมาณมาก

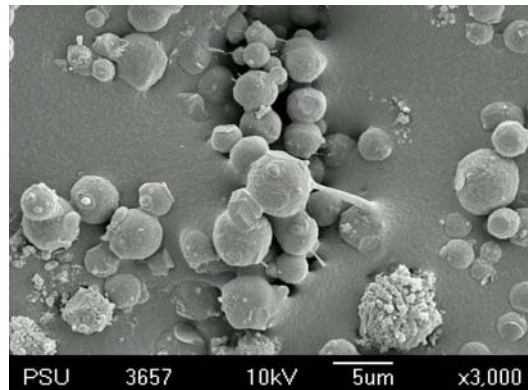
ส่วนภาพประกอบที่ 3.10-3.13 แสดงภาพที่ได้จากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.5 M HCl และใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 ต่างๆ กัน พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 1/9, 3/7 และ 5/5 (ภาพประกอบที่ 3.10-3.12) ซิลิกาที่ได้มีรูปร่างเป็นทรงกลมและเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 7/3 (ภาพประกอบที่ 3.13) พบว่าซิลิกาที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมที่เชื่อมต่อกันเช่นเดียวกับซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.3 M HCl แต่เมื่อเปรียบเทียบตัวอย่างที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 เท่ากันพบว่าที่ 0.3 M HCl มีซิลิกาที่มีรูปร่างไม่เป็นทรงกลมมากกว่าที่ 0.5 M HCl เนื่องจากเมื่อใช้ 0.3 M HCl ซิลิกาเกิดการไฮโดรไลซิสช้ากว่าเมื่อใช้ 0.5 M HCl จึงทำให้เหลือซิลิกาที่ยังไม่ได้จับกับสารลดแรงตึงผิวอยู่มากกว่า



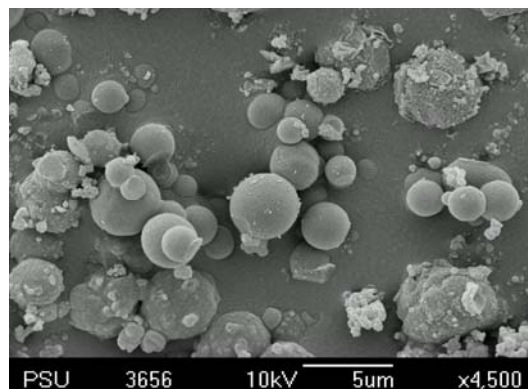
ภาพประกอบที่ 3.5 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้แม่แบบเพียงชนิดเดียว (A) ซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ P123 (B) ซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ F127 (Chandrasekar et al., 2007)



(a)

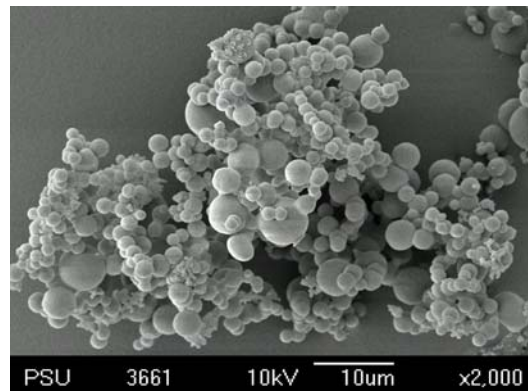


(b)

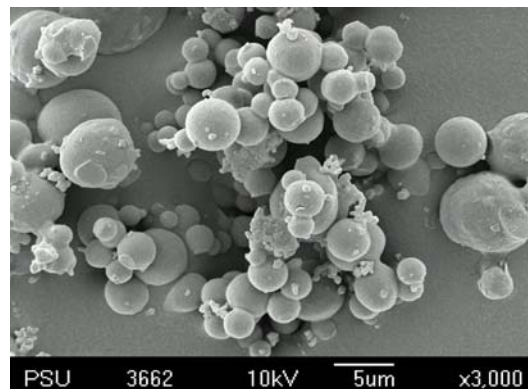


(c)

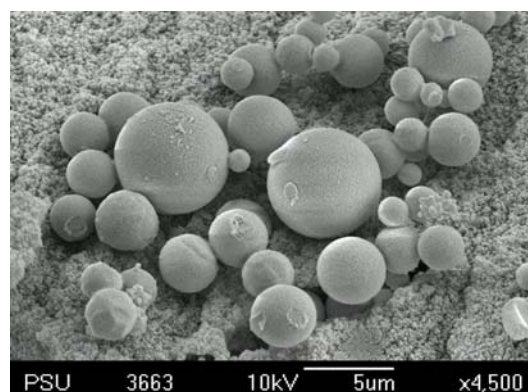
ภาพประกอบที่ 3.6 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 1/9 และใช้ 0.3 M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

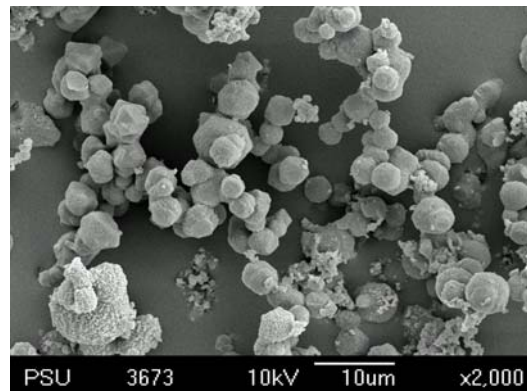


(b)



(c)

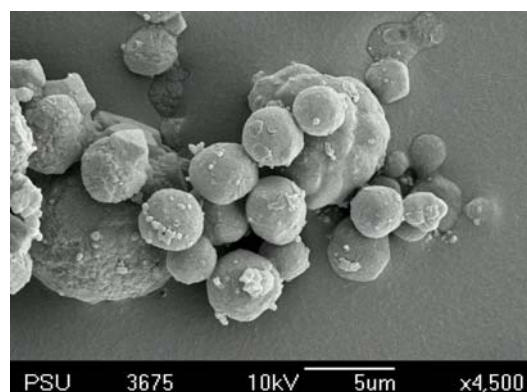
ภาพประกอบที่ 3.7 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 และใช้ 0.3M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

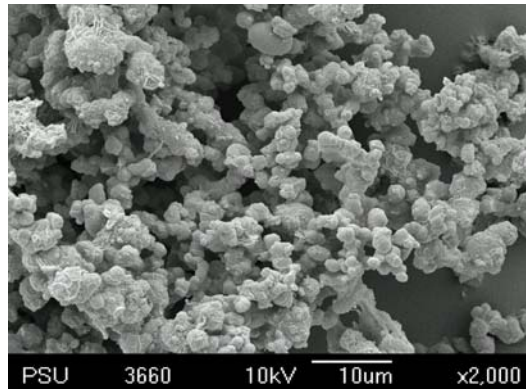


(b)

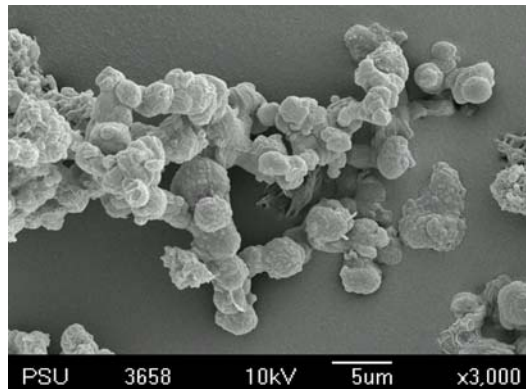


(c)

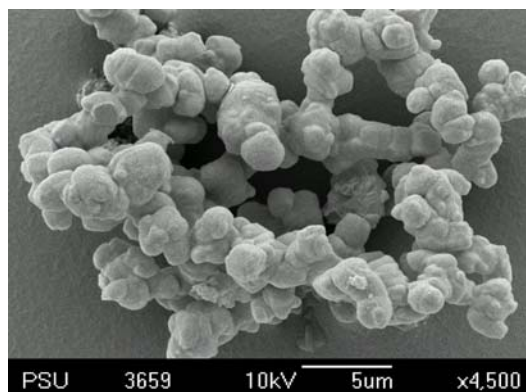
ภาพประกอบที่ 3. ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 5/5 และใช้ 0.3M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

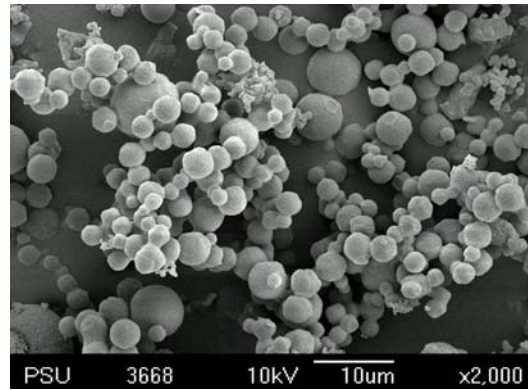


(b)

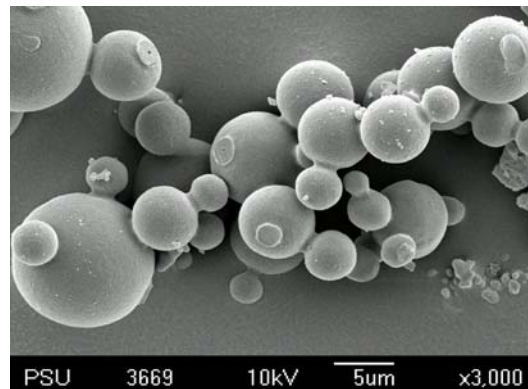


(c)

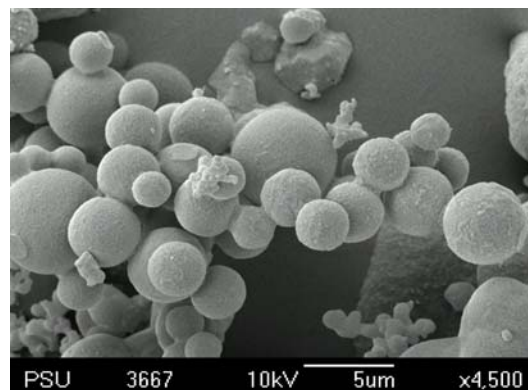
ภาพประกอบที่ 3. ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 7/3 และใช้ 0.3M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

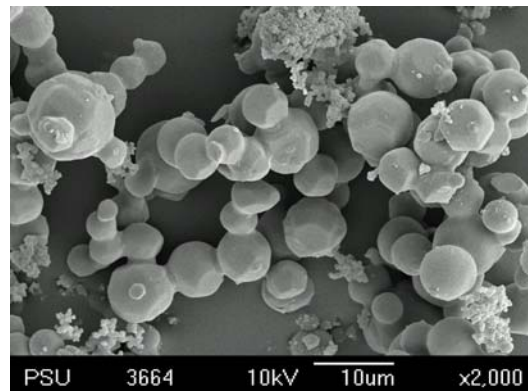


(b)

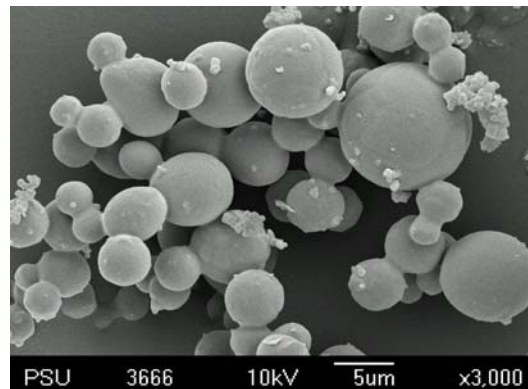


(c)

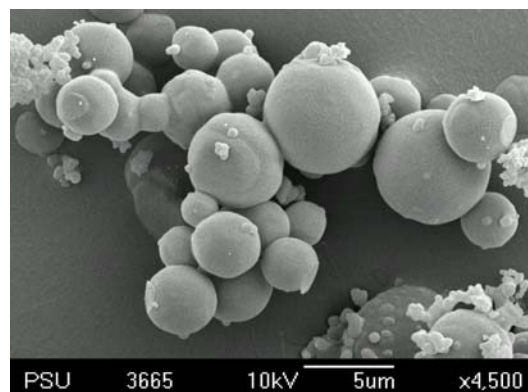
ภาพประกอบที่ 3.10 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 1/9 และใช้ 0.5M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

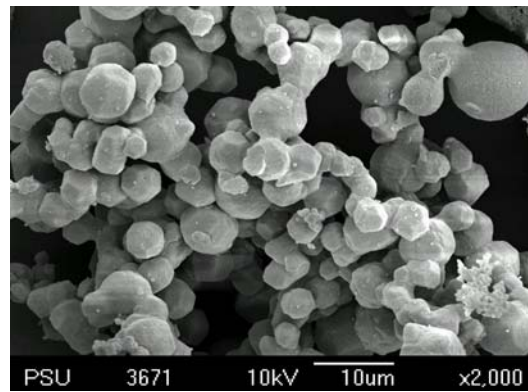


(b)

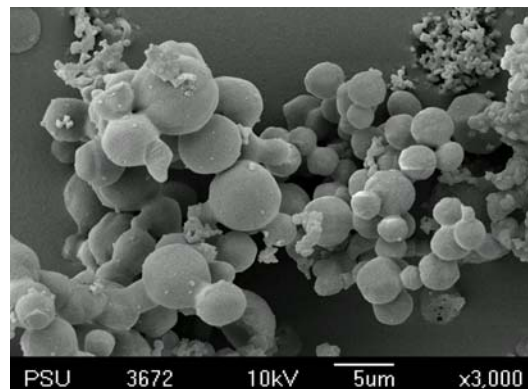


(c)

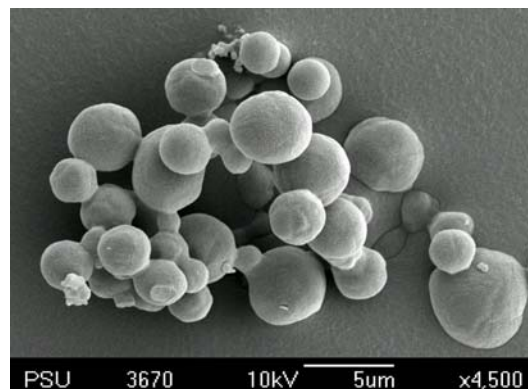
ภาพประกอบที่ 3.11 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 และใช้ 0.5M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

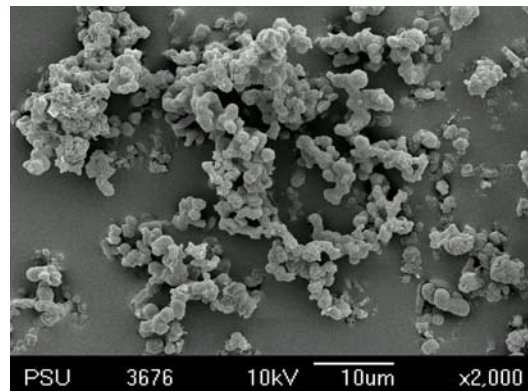


(b)

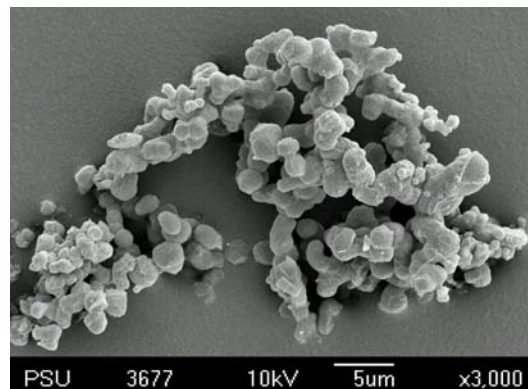


(c)

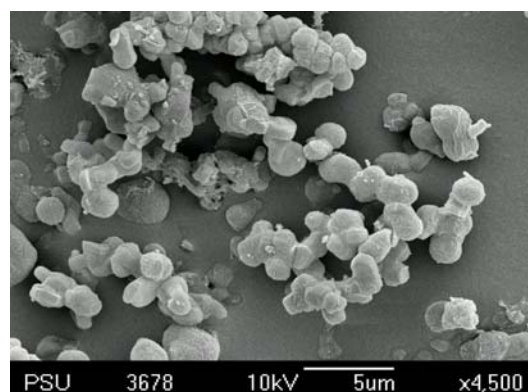
ภาพประกอบที่ 3.12 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 5/5 และใช้ 0.5M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)



(b)



(c)

ภาพประกอบที่ 3.13 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 7/3 และใช้ 0.5M HCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500

จากผลการทดลองในตอนที่ 3.1 พบว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 มีขนาดของรูพรุนที่ใหญ่กว่าอัตราส่วนอื่นๆ และซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นกรด 0.3M HCl จะมีขนาดของรูพรุนที่ใหญ่กว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นกรด 0.5M HCl แต่ซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นกรด 0.3M HCl จะมีรูปร่างไม่เป็นทรงกลมมากกว่าที่ 0.5M HCl ดังนั้นการสังเคราะห์ซิลิกาในตอนที่ 3.2-3.5 จึงเลือกใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 และใช้ความเข้มข้นกรด 0.5M HCl ในการสังเคราะห์

3.2 ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์

ผลการทดลองตอนที่ 3.2 เป็นผลการทดลองของตัวอย่างที่ 9-13 ซึ่งทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na₂SO₄ (ตัวอย่างที่ 10) 0.5M Na₂SO₄ (ตัวอย่างที่ 11) 0.1M KCl (ตัวอย่างที่ 12) 0.5M KCl (ตัวอย่างที่ 13) ส่วนตัวอย่างที่ 9 ไม่เติมเกลืออนินทรีย์ และใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ TEOS/(P123+F127) = 4/1 ได้ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวดังแสดงในตารางที่ 3.4

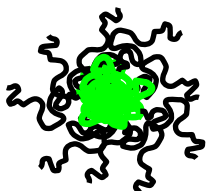
ตารางที่ 3.4 พื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและปริมาตรรูพรุนต่างๆของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์ อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ชนิดและความเข้มข้นของเกลืออนินทรีย์ที่แตกต่างกัน

Sample No.	Kind and concentration of inorganic salts	A^a (m ² /g)	V_{micro}^b (cm ³ /g)	V_{meso}^c (cm ³ /g)	V_{pore}^d (cm ³ /g)	$(P/P_0)_{step}^e$	r_p^f (nm)
9	-	566	0.10	0.38	0.48	0.77	4.81
10	0.1M Na ₂ SO ₄	802	0.16	0.52	0.68	0.72	3.92
11	0.5M Na ₂ SO ₄	975	0.13	0.63	0.76	0.71	3.81
12	0.1M KCl	1082	0.16	0.69	0.85	0.72	3.97
13	0.5M KCl	935	0.13	0.61	0.74	0.71	3.86

^aค่าพื้นที่ผิว ^bปริมาตรรูพรุนขนาดไมโคร ^cปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ ^dปริมาตรรูพรุนรวม

^eจุดหักเหที่เกิดการเปลี่ยนแปลงความชันในกราฟไอโซเทอร์ม ^fค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกา

จากตารางที่ 3.4 พบว่าตัวอย่างที่ไม่เติมเกลืออนินทรีย์มีขนาดของรูพรุน (จากค่า r_p) ที่ใหญ่กว่าตัวอย่างที่เติมเกลืออนินทรีย์และที่ความเข้มข้นเดียวกันตัวอย่างที่เติมเกลือ KCl มีขนาดของรูพรุนที่ใหญ่กว่าตัวอย่างที่เติมเกลือ Na_2SO_4 นอกจากนี้ยังพบว่าตัวอย่างที่เติมเกลือชนิดเดียวกันเมื่อความเข้มข้นของเกลือเพิ่มขึ้นทำให้ขนาดของรูพรุนเล็กลง เนื่องจากการเติมเกลือทำให้การจัดเรียงตัวของ H_2O (ซึ่งเกิด Hydrogen Bonding กับส่วนของ EO ได้มาก) เปลี่ยนไป มีผลให้ความชอบน้ำของส่วน EO Block ลดลง จึงเกิดการโค้งงอหดตัวทำให้ไมเซลล์เกิดการหดตัวเล็กลงด้วย ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3.14 เมื่อเติม Na_2SO_4 ไมเซลล์เกิดการหดตัวมากกว่าเติม KCl เนื่องจาก Na_2SO_4 แยกตัวได้ SO_4^{2-} ซึ่งมีความแรงของประจุลบมากกว่า KCl ซึ่งแยกตัวได้ Cl^- และเมื่อพิจารณาถึงค่าปริมาตรรูพรุนขนาดไมโคร (V_{micro}) พบว่าเมื่อความเข้มข้นของเกลืออนินทรีย์ทั้ง 2 ชนิดเพิ่มขึ้นค่าปริมาตรรูพรุนขนาดไมโคร (V_{micro}) มีค่าลดลง



(a)



(b)

เมื่อ  คือ ส่วนของ PO และ  คือ ส่วนของ EO

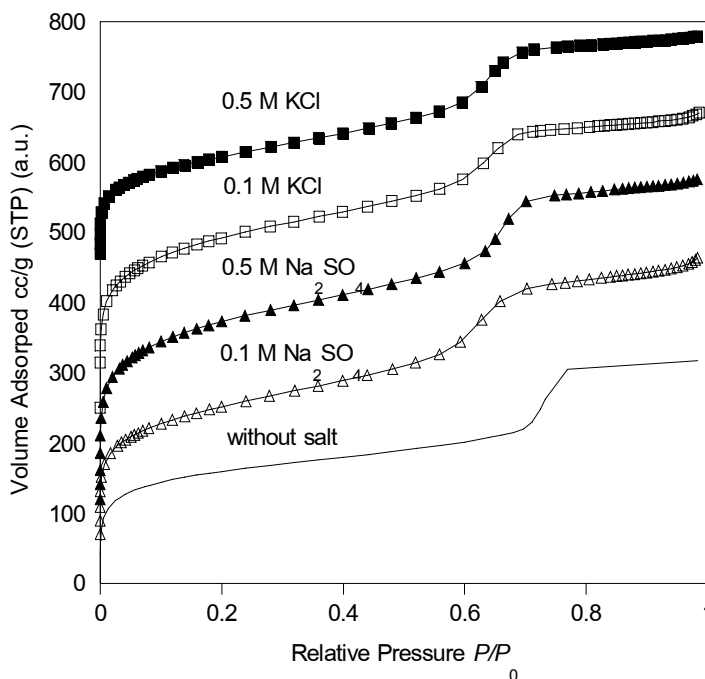
ภาพประกอบที่ 3.14 (a) ไมเซลล์ที่เกิดขึ้นในสารละลายที่ไม่มีการเติมเกลืออนินทรีย์

(b) ไมเซลล์ที่เกิดขึ้นในสารละลายที่มีการเติมเกลืออนินทรีย์

กราฟ adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ในตอนที่ 3.2 เป็นกราฟ ไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซ โดยในภาพประกอบที่ 3.15 เป็นการนำกราฟ adsorption isotherms ของตัวอย่างที่ 9-13 ซึ่งทำการสังเคราะห์สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์ มาเปรียบเทียบกับกราฟเดียวกันโดยตัวอย่างที่ 10-13 ต้องมีการบวกค่า volume adsorped (แกน y) เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.5 เพื่อไม่ให้กราฟซ้อนทับกัน ส่วนค่า relative pressure P/P_0 (แกน x) ยังคงเหมือนเดิม

ตารางที่ 3.5 ค่า volume adsorped (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์

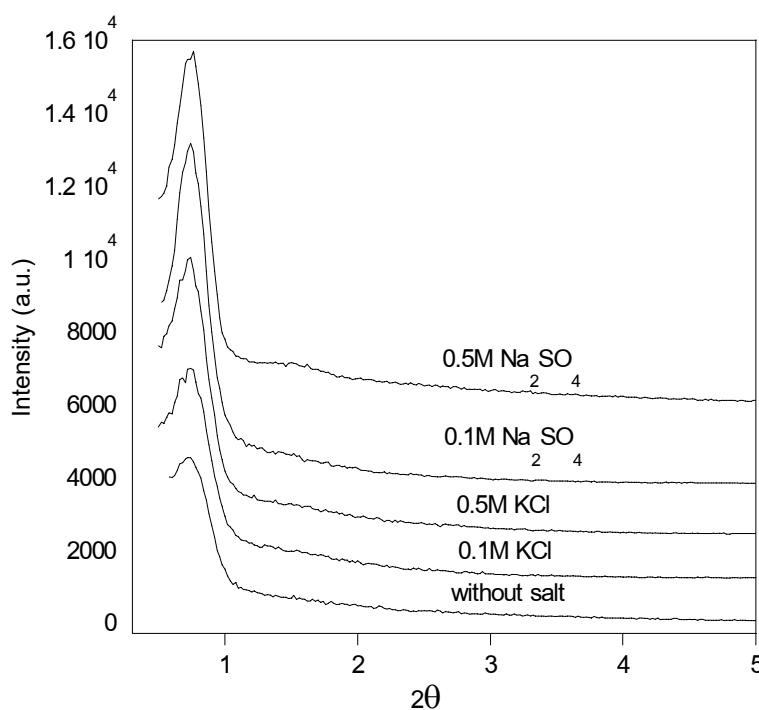
Sample No.	Kind and concentration of inorganic salts	+volume adsorped (cc/g)
9	-	0
10	0.1M Na ₂ SO ₄	50
11	0.5M Na ₂ SO ₄	100
12	0.1M KCl	150
13	0.5M KCl	220



ภาพประกอบที่ 3.15 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ได้ฟีกของสารที่สังเคราะห์ในตอนต้นที่ 3.2 ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3.16 พบว่าฟีกของตัวอย่างที่มีการเติมเกลือ Na₂SO₄ และ KCl มีฟีกที่แคบและสูงกว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเติมเกลืออนินทรีย์ แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติมเกลืออนินทรีย์นั้นมีความเป็นระเบียบสูงคือมีการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่สม่ำเสมอกว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเติมเกลืออนินทรีย์ เนื่องจากการเติมเกลือทำให้การจัดเรียงตัวของ H₂O เปลี่ยนไป การละลายของ EO และ PO ลดลง ค่า cmc ก็ลดลงด้วย (Zhang *et al.*,

2006) ทำให้พอลิเมอร์เกิดการรวมตัวเป็นไมเซลล์ได้ดีขึ้นและทำให้รูพรุนที่เกิดขึ้นการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบตัวอย่างที่มีการเติมเกลือ Na_2SO_4 กับตัวอย่างที่มีการเติมเกลือ KCl พบว่าตัวอย่างที่เติม Na_2SO_4 มีพีคที่แคบและสูงกว่าตัวอย่างที่เติมเกลือ KCl เนื่องจากเกลือ Na_2SO_4 มี ionic strength สูงกว่าเกลือ KCl ดังนั้น Na_2SO_4 มีผลต่อการจัดเรียงตัวของ H_2O มากกว่า KCl จึงทำให้ตัวอย่างที่มีการเติมเกลือ Na_2SO_4 มีรูพรุนที่มีการจัดเรียงตัวที่สม่ำเสมอกว่าตัวอย่างที่มีการเติม KCl เมื่อพิจารณาตัวอย่างที่มีการเติมเกลือชนิดเดียวกัน พบว่าตัวอย่างที่มีการเติม 0.1M และ 0.5M Na_2SO_4 มีพีคที่มีความสูงและแคบใกล้เคียงกัน ส่วนตัวอย่างที่มีการเติมเกลือ KCl พบว่าตัวอย่างที่เติม 0.5M KCl มีพีคที่แคบและสูงกว่าตัวอย่างที่เติม 0.1M KCl



ภาพประกอบที่ 3.16 ผล XRD ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์

ภาพประกอบที่ 3.16 เป็นการนำพิกจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่างที่ 9-13 ซึ่งทำการสังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์มาเปรียบเทียบในกราฟเดียวกัน โดยตัวอย่างที่ 10-13 ต้องมีการบวกค่า intensity (แกน y) เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.6 เพื่อไม่ให้กราฟซ้อนทับกัน

ตารางที่ 3.6 ค่า intensity (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์

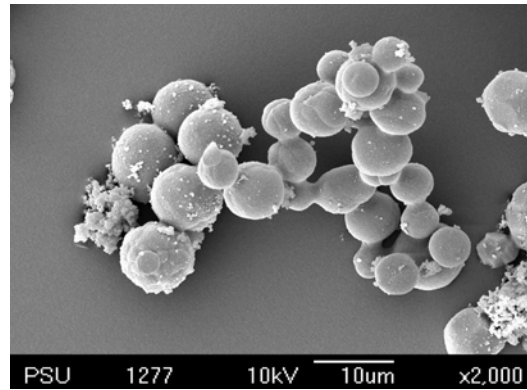
Sample No.	Kind and concentration of inorganic salts	+intensity
9	-	0
10	0.1M Na ₂ SO ₄	4700
11	0.5M Na ₂ SO ₄	5700
12	0.1M KCl	1500
13	0.5M KCl	3000

ตารางที่ 3.7 แสดงค่า d-spacing ซึ่งเป็นระยะห่างระหว่างระนาบ 100 ที่คำนวณได้จากสมการ $\lambda = 2d\sin\theta$ พบว่าตัวอย่างที่ไม่เติมเกลืออนินทรีย์มีค่า d_{100} มากกว่าตัวอย่างที่เติมเกลืออนินทรีย์และตัวอย่างที่เติม KCl มีค่า d_{100} มากกว่าตัวอย่างที่เติม Na₂SO₄ ตัวอย่างที่เติมเกลือชนิดเดียวกันเมื่อความเข้มข้นของเกลือเพิ่มขึ้นค่า d_{100} ลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับค่ารัศมีของรูพรุนพบว่าตัวอย่างที่มีค่ารัศมีของรูพรุนมาก ค่า d_{100} ก็มากไปด้วย

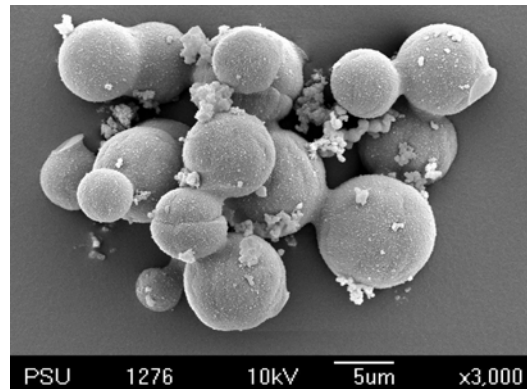
ตารางที่ 3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{100} และค่า r_p ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์

Sample No.	Kind and concentration of inorganic salts	r_p (nm)	d_{100} (nm)
9	-	4.81	12.42
10	0.1M Na ₂ SO ₄	3.92	11.76
11	0.5M Na ₂ SO ₄	3.81	11.61
12	0.1M KCl	3.97	12.08
13	0.5M KCl	3.86	11.92

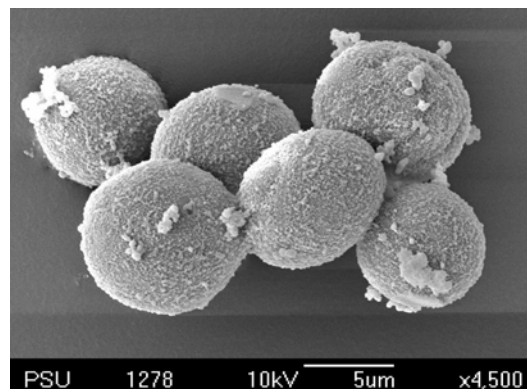
จากภาพประกอบที่ 3.17-3.21 แสดงภาพที่ได้จากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์ในตอนต้นที่ 3.2 พบว่าโดยรวมแล้วรูปร่างของซิลิกาที่ได้เป็นทรงกลม เนื่องมาจากกรดที่ใช้ในการสังเคราะห์มีความเข้มข้นต่ำและอิทธิพลของ F127 ทำให้รูปร่างของซิลิกามีลักษณะเป็นผลึก (เช่นในภาพประกอบที่ 3.21 □) ซึ่งตัวอย่างทั้ง 5 ตัวอย่างนี้ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ F127 มากกว่า P123 จึงได้รับอิทธิพลของ F127 มากกว่า



(a)

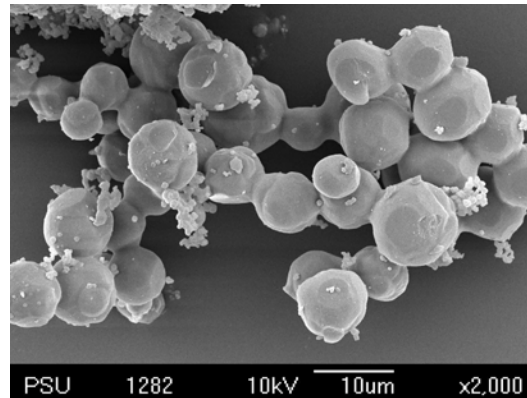


(b)

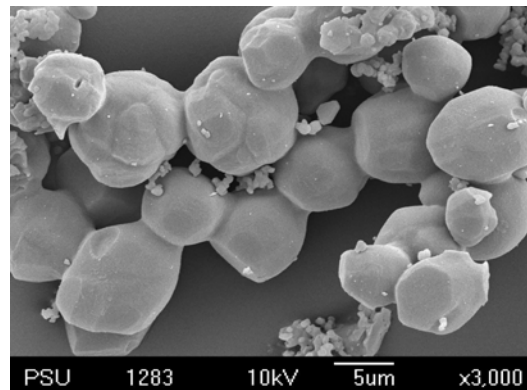


(c)

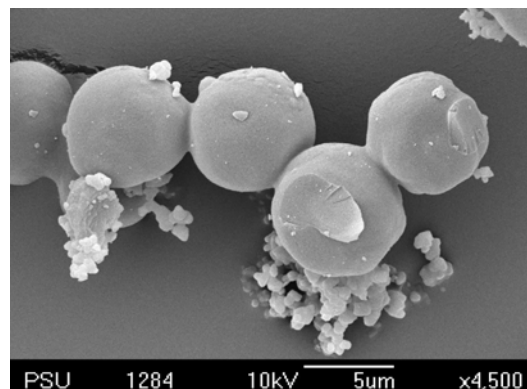
ภาพประกอบที่ 3.17 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และไม่เติมเกลืออนินทรีย์ (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

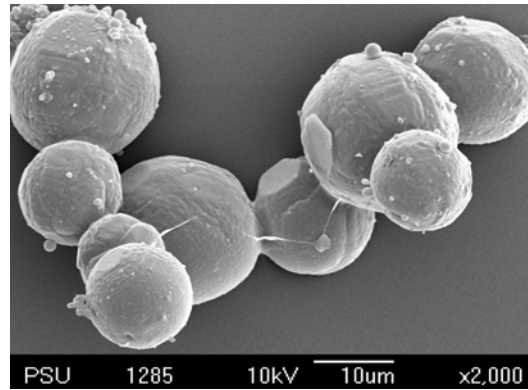


(b)

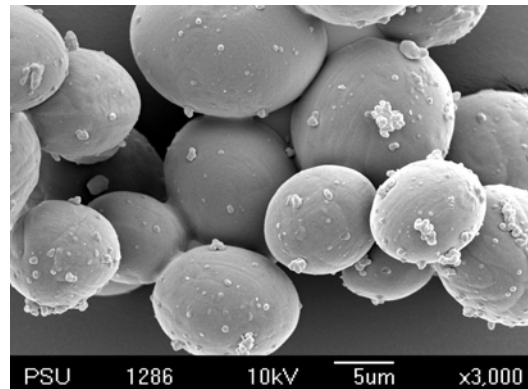


(c)

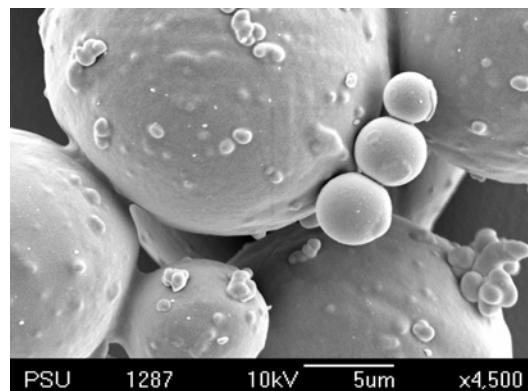
ภาพประกอบที่ 3.1 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และเติม 0.1M Na₂SO₄ (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

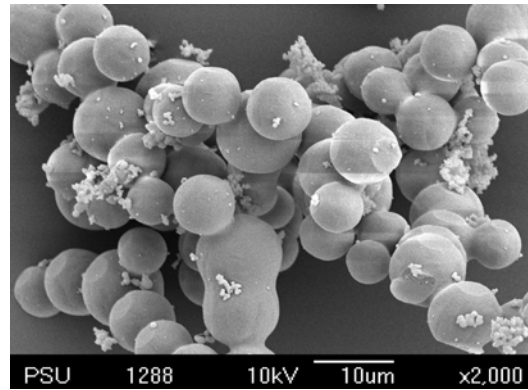


(b)

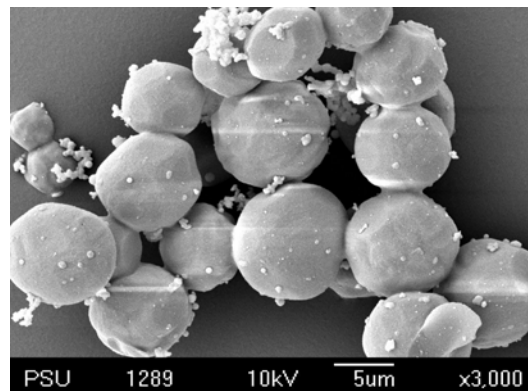


(c)

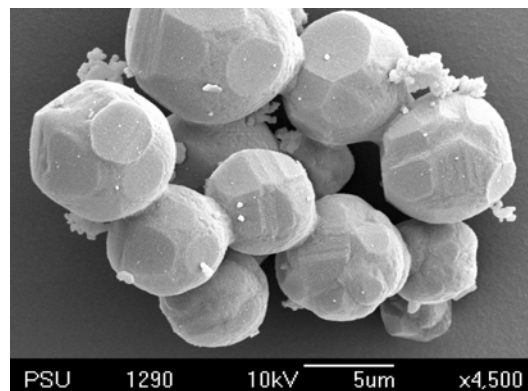
ภาพประกอบที่ 3.1 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และเติม 0.5M Na₂SO₄ (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

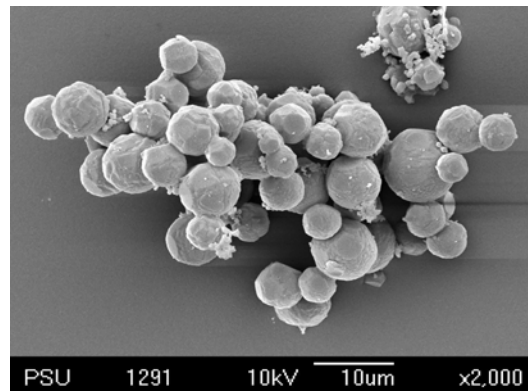


(b)

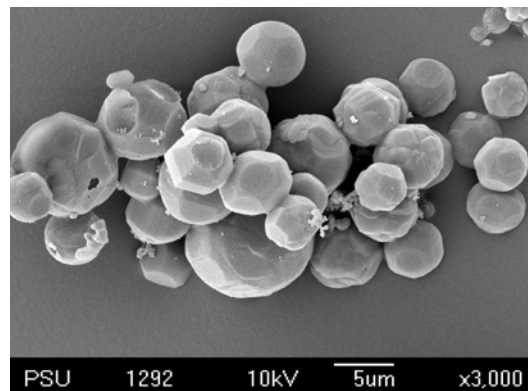


(c)

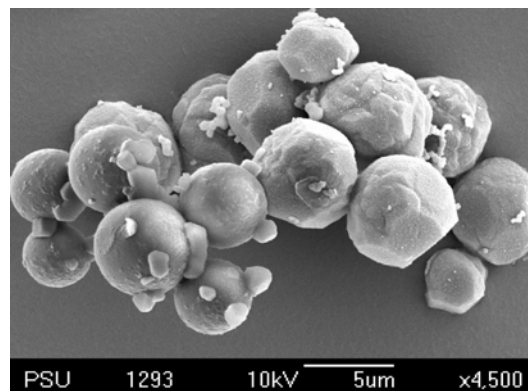
ภาพประกอบที่ 3.20 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และเติม 0.1M KCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)



(b)



(c)

ภาพประกอบที่ 3.21 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และเติม 0.5M KCl (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500

จากผลการทดลองตอนที่ 3.2 พบว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยการเติมเกลือ Na_2SO_4 มีพีค XRD ที่สูงและแคบที่สุดซึ่งแสดงว่ารูพรุนมีการจัดเรียงตัวที่สม่ำเสมอและเมื่อเปรียบเทียบกับพีค XRD ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม 0.1M Na_2SO_4 กับ 0.5M Na_2SO_4 พบว่ามีความแตกต่างกันไม่มาก ดังนั้นในการทดลองตอนที่ 3.3-3.5 จึงทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยมีการเติม 0.1M Na_2SO_4

3.3 ศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวร่วม (cosurfactant)

ผลการทดลองตอนที่ 3.3 เป็นผลการทดลองของตัวอย่างที่ 14-23 ซึ่งทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na_2SO_4 ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ TEOS/(P123+F127) = 4/1 และมีการเติมสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS = 1/1.7, 1/2.0, 1/2.3, 1/2.6 และ 1/2.9 ในตัวอย่างที่ 14-18 ตามลำดับ (P123+F127)/CTAB = 1/1.7, 1/2.0, 1/2.3, 1/2.6 และ 1/2.9 ในตัวอย่างที่ 19-23 ตามลำดับ ได้ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวดังแสดงในตารางที่ 3.8-3.9

ตารางที่ 3. □ พื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและปริมาตรรูพรุนต่างๆของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเติม SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS ต่างๆกัน ซึ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127= 3/7 ใช้ 0.5M HCl และ 0.1M Na_2SO_4

Sample No.	Molar ratio (P123+F127) /SDS	A^a (m^2/g)	V_{micro}^b (cm^3/g)	V_{meso}^c (cm^3/g)	V_{pore}^d (cm^3/g)	$(P/P_0)_{step}^e$	r_p^f (nm)
10	1/0	975	0.13	0.63	0.76	0.71	3.81
14	1/1.7	944	0.13	0.63	0.77	0.71	3.79
15	1/2.0	902	0.12	0.57	0.69	0.70	3.66
16	1/2.3	865	0.12	0.51	0.63	0.69	3.55
17	1/2.6	500	0.01	0.45	0.47	0.68	3.47
18	1/2.9	654	0.05	0.53	0.58	0.67	3.33

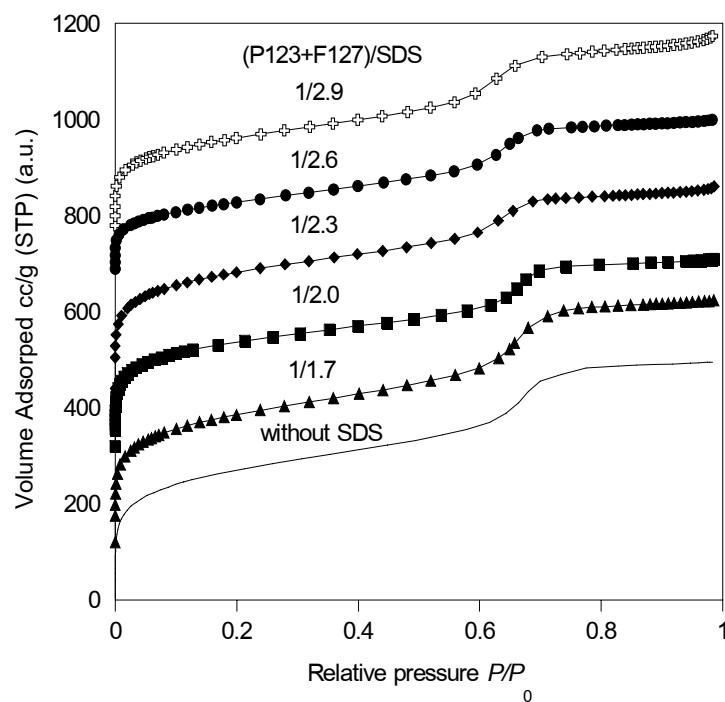
^aค่าพื้นที่ผิว ^bปริมาตรรูพรุนขนาดไมโคร ^cปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ ^dปริมาตรรูพรุนรวม

^eจุดหักเหที่เกิดการเปลี่ยนแปลงความชันในกราฟไอโซเทอร์ม ^fค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกา

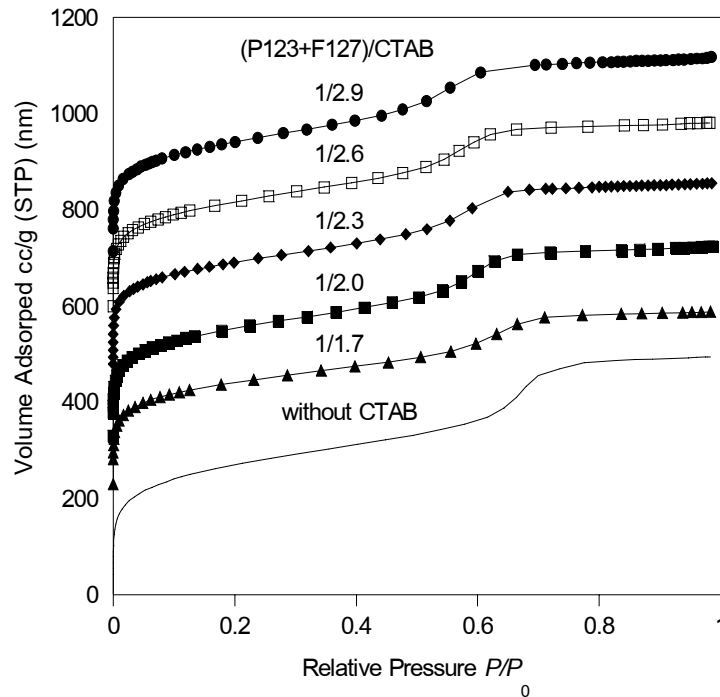
ตารางที่ 3. □ พื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและปริมาตรรูพรุนต่างๆของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเติม CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB ต่างๆกัน ซึ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และใช้ 0.1M Na₂SO₄

Sample No.	Molar ratio (P123+F127)/CTAB	A ^a (m ² /g)	V _{micro} ^b (cm ³ /g)	V _{meso} ^c (cm ³ /g)	V _{pore} ^d (cm ³ /g)	(P/P ₀) _{step} ^e	r _p ^f (nm)
10	1/0	975	0.13	0.63	0.76	0.71	3.81
19	1/1.7	757	0.11	0.43	0.55	0.69	3.66
20	1/2.0	804	0.10	0.50	0.60	0.65	3.19
21	1/2.3	755	0.08	0.48	0.57	0.64	3.11
22	1/2.6	782	0.08	0.50	0.58	0.63	2.97
23	1/2.9	809	0.08	0.52	0.61	0.62	2.89

^aค่าพื้นที่ผิว ^bปริมาตรรูพรุนขนาดไมโคร ^cปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ ^dปริมาตรรูพรุนรวม ^eจุดหักเหที่เกิดการเปลี่ยนแปลงความชันในกราฟไอโซเทอร์ม ^fค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกา



ภาพประกอบที่ 3.22 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123/F127)/SDS ต่างๆกัน



ภาพประกอบที่ 3.23 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม CTAB ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123/F127)/CTAB ต่างๆกัน

จากตารางที่ 3.8-3.9 พบว่าการเติมสารลดแรงตึงผิวรวมทั้ง 2 ตัวไม่ว่าจะเป็น SDS หรือ CTAB ทำให้รูพรุนมีขนาดเล็กกว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวรวม และเมื่อความเข้มข้นของ SDS หรือ CTAB เพิ่มขึ้นทำให้รูพรุนมีขนาดเล็กลง เนื่องจาก SDS และ CTAB มีความเป็นขั้ว เมื่อเข้าไปรวมตัวเกิดเป็นไมเซลล์รวมอยู่กับ P123 และ F127 ทำให้เกิดแรงผลัก (repulsion) เนื่องจากส่วนหัวของสารลดแรงตึงผิวมีประจุเหมือนกันทำให้ไมเซลล์แตกออกและมีขนาดเล็กลง เมื่อซิลิกามาจับกับไมเซลล์ที่มีขนาดเล็กแล้วเผาเอาสารลดแรงตึงผิวที่เป็นไมเซลล์ขนาดเล็กนั้นออกเป็นผลให้ขนาดรูพรุนของซิลิกาตกลงด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาตรรูพรุนรวม (V_{pore}) และค่าปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ (V_{meso}) มีแนวโน้มลดลง แต่ค่าปริมาตรรูพรุนขนาดไมโคร (V_{micro}) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhang และคณะ (Zhang *et al.*, 2006) ซึ่งทำการศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อขนาดของรูพรุนของ SBA-15 โดยใช้ P123 เป็นแม่แบบในสภาวะที่เป็นกรดโดยมีการเติมสารลดแรงตึงผิวรวมคือ CTAB ในอัตราส่วนโดยโมลของ P123/CTAB เป็น 1/0, 1/1, 1/2, 1/3 และ 1/4 พบว่าเมื่ออัตราส่วนของ CTAB เพิ่มขึ้น ขนาดรูพรุนของ SBA-15 ลดลงจาก 8.49 nm ไปเป็น 4.78 nm นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Li และคณะ (Li *et al.*, 2000) ศึกษาขนาดของไมเซลล์ในสารละลายของ F127 โดยมีการเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆกัน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Light Scattering พบว่าในช่วงแรงที่อัตราส่วนโดยโมลของ SDS/F127 ยังอยู่ในช่วง

0/1-0.125/1 ขนาดของไมเซลล์ลดลงอย่างช้าๆ จนกระทั่งเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ SDS/F127 เพิ่มขึ้นในช่วง 0.125/1-2.5/1 ขนาดของไมเซลล์จะลดลงอย่างรวดเร็ว

กราฟ adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ในตอนที่ 3.3 เป็นกราฟ ไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซ โดยในภาพประกอบที่ 3.22 เป็นการนำกราฟ adsorption isotherms ของตัวอย่างที่ 10,14-18 ซึ่งทำการสังเคราะห์โดยมีการเติม SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วม มาเปรียบเทียบในกราฟเดียวกัน โดยตัวอย่างที่ 14-18 ต้องมีการบวกค่า volume adsorped (แกน y) เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.10 เพื่อไม่ให้กราฟ ซ้อนทับกัน ส่วนค่า relative pressure P/P_0 (แกน x) ยังคงเหมือนเดิม

ตารางที่ 3.10 ค่า volume adsorped (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS ต่างๆกัน

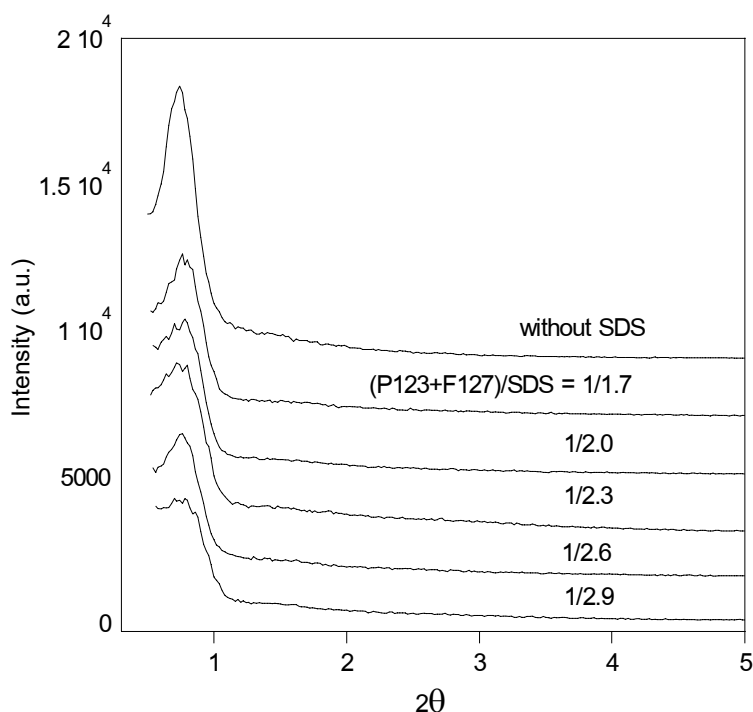
Sample No.	Molar ratio of (P123+F127) /SDS	+volume adsorped (cc/g)
10	1/0	0
14	1/1.7	100
15	1/2.0	300
16	1/2.3	400
17	1/2.6	500
18	1/2.9	600

ตารางที่ 3.11 ค่า volume adsorped (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB ต่างๆกัน

Sample No.	Molar ratio of (P123+F127) /CTAB	+volume adsorped (cc/g)
10	1/0	0
19	1/1.7	150
20	1/2.0	250
21	1/2.3	350
22	1/2.6	450
23	1/2.9	550

ภาพประกอบที่ 3.23 เป็นการนำกราฟ adsorption isotherms ของตัวอย่างที่ 10, 19-23 ซึ่งทำการสังเคราะห์โดยมีการเติม CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วม มาเปรียบเทียบในกราฟเดียวกัน โดยตัวอย่างที่ 19-23 ต้องมีการบวกค่า volume adsorped (แกน y) เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 3.11 เพื่อไม่ให้กราฟซ้อนทับกัน ส่วนค่า relative pressure P/P_0 (แกน x) ยังคงเหมือนเดิม

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ได้ฟีกของสารที่สังเคราะห์ในตอนต้นที่ 3.3 ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3.24 - 3.25 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของ SDS และ CTAB เพิ่มขึ้นฟีกมีลักษณะกว้างและต่ำลง ซึ่งแสดงว่าความสม่ำเสมอของการจัดเรียงตัวของรูพรุนของซิลิกาตกลง เนื่องจากอาจมีไมเซลล์ที่เกิดจากสารลดแรงตึงผิวที่เป็นแม่แบบแตกต่างกัน เช่น (1) ไมเซลล์ที่เกิดจากการรวมตัวกันของ (P123+F127) ในปริมาณมากกับ SDS (หรือ CTAB) ในปริมาณน้อย (2) ไมเซลล์ที่เกิดจากการรวมตัวกันของ (P123+F127) ในปริมาณน้อยกับ SDS (หรือ CTAB) ในปริมาณมาก (3) ไมเซลล์ที่เกิดจากการรวมตัวกันของ (P123+F127) เพียงอย่างเดียว (4) ไมเซลล์ที่เกิดจากการรวมตัวกันของ SDS (หรือ CTAB) เพียงอย่างเดียว (5) ไมเซลล์ที่เกิดจากการรวมตัวกันของ P123 หรือ F127 กับ SDS (หรือ CTAB) ดังนั้นจึงได้ไมเซลล์ผสมกันหลายขนาดทำให้ความสม่ำเสมอของโครงสร้างรูพรุนของซิลิกาที่ได้อลดลง

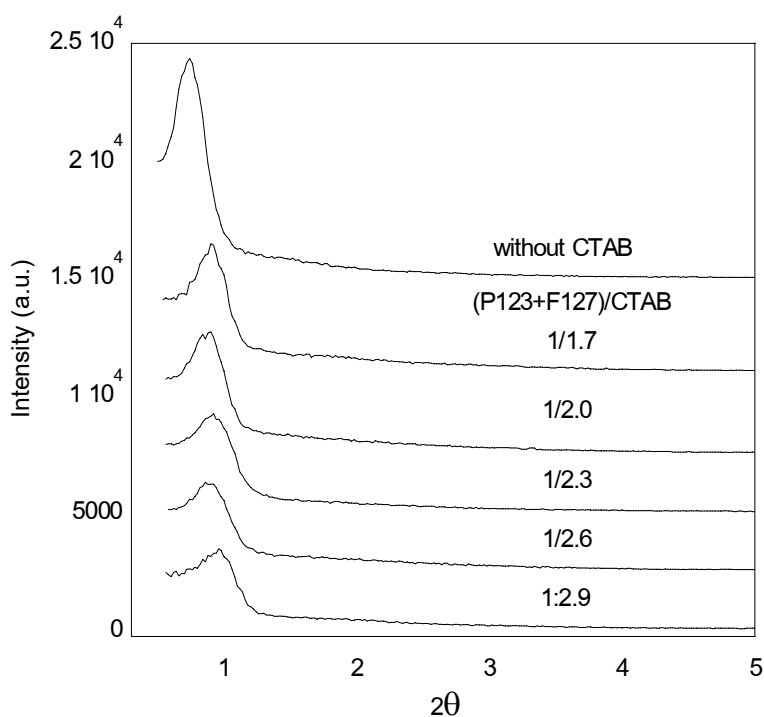


ภาพประกอบที่ 3.24 ผล XRD ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม SDS

ภาพประกอบที่ 3.24 เป็นการนำพิกจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่างที่ 10, 14-18 ซึ่งทำการสังเคราะห์โดยมีการเติม SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วม มาเปรียบเทียบในกราฟเดียวกัน โดยตัวอย่างที่ 10,14-17 ต้องมีการบวกค่า intensity (แกน y) เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.12 เพื่อไม่ให้กราฟซ้อนทับกัน

ตารางที่ 3.12 ค่า intensity (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS ต่างๆกัน

Sample No.	Molar ratio of (P123+F127) /SDS	+intensity
10	1/0	8000
14	1/1.7	5000
15	1/2.0	4000
16	1/2.3	3000
17	1/2.6	1000
18	1/2.9	0



ภาพประกอบที่ 3.25 ผล XRD ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม CTAB

ภาพประกอบที่ 3.25 เป็นการนำพิกจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่างที่ 10,19-23 ซึ่งทำการสังเคราะห์โดยมีการเติม CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วม มาเปรียบเทียบในกราฟเดียวกัน โดยตัวอย่างที่ 10,19-22 ต้องมีการบวกค่า intensity (แกน y) เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.13 เพื่อไม่ให้กราฟซ้อนทับกัน

ตารางที่ 3.13 ค่า intensity (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB ต่างๆกัน

Sample No.	Molar ratio of (P123+F127) /CTAB	+intensity
10	1/0	7000
19	1/1.7	4000
20	1/2.0	3000
21	1/2.3	2000
22	1/2.6	1000
23	1/2.9	0

ตารางที่ 3.14-3.15 แสดงค่า d_{100} พบว่าเมื่อความเข้มข้นของ SDS และ CTAB เพิ่มขึ้นค่า d_{100} จะลดลงเนื่องจากการเติม SDS และ CTAB จะมีผลทำให้ไมเซลล์มีขนาดเล็กลง ทำให้ระยะห่างระหว่างไมเซลล์น้อยลงค่า d_{100} จึงมีค่าน้อยลงด้วยซึ่งจะสอดคล้องกับค่า r_p ที่ลดลง

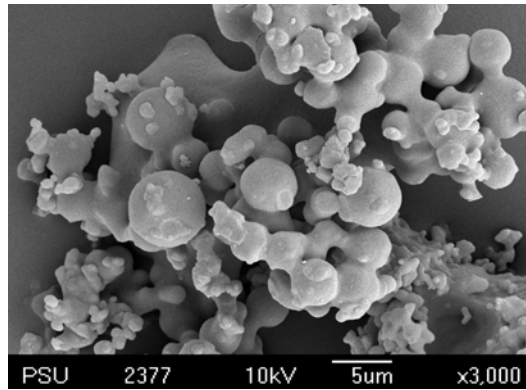
ตารางที่ 3.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{100} และค่า r_p ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมล ของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na₂SO₄ และเติม SDS โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS ต่างๆกัน

Sample No.	Molar ratio (P123+F127)/SDS	r_p (nm)	d_{100} (nm)
10	1/0.0	3.81	11.76
14	1/1.7	3.79	11.76
15	1/2.0	3.66	11.61
16	1/2.3	3.55	11.45
17	1/2.6	3.47	11.31
18	1/2.9	3.33	11.16

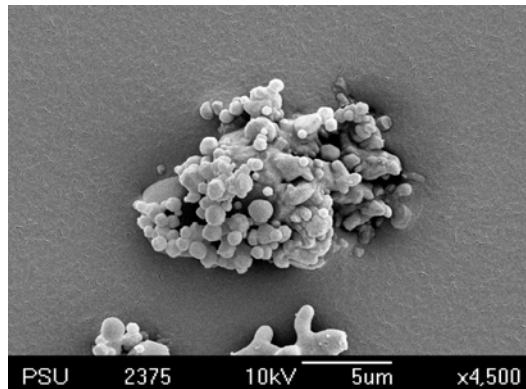
ตารางที่ 3.15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{100} และค่า r_p ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วน โดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na₂SO₄ และเติม CTAB โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB ต่าง ๆ กัน

Sample No.	Molar ratio (P123+F127)/CTAB	r_p (nm)	d_{100} (nm)
10	1/0.0	3.81	11.76
19	1/1.7	3.66	9.80
20	1/2.0	3.19	9.80
21	1/2.3	3.11	9.69
22	1/2.6	2.97	9.59
23	1/2.9	2.89	9.19

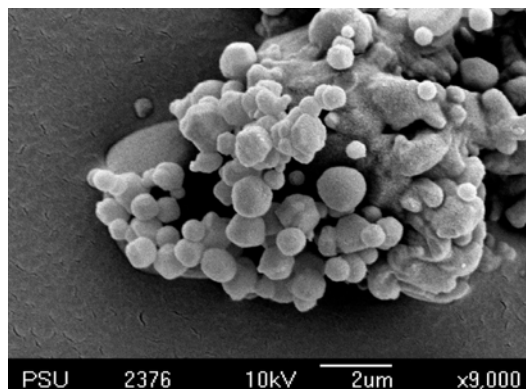
จากภาพประกอบที่ 3.26-3.35 แสดงภาพที่ได้จากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวร่วม พบว่าซิลิกาที่มีการเติม SDS (ภาพประกอบที่ 3.26-3.30) มีรูปร่างเป็นทรงกลมที่มีลักษณะที่เชื่อมต่อกันเป็นเส้นและมีขนาดอนุภาคทรงกลมที่เล็กกว่าซิลิกาที่มีการเติม CTAB (ภาพประกอบที่ 3.31-3.35) และตัวอย่างที่ไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวร่วม (ภาพประกอบที่ 3.1ค) โดยเฉพาะตัวอย่างที่มีการเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมล (P123+F127)/SDS=1/1.7 และ 1/2.0 อนุภาคทรงกลมจะมีขนาดเล็กมาก ต้องมีการเพิ่มกำลังขยายจึงเห็นอนุภาคที่เป็นทรงกลม ส่วนที่อัตราส่วนโดยโมล (P123+F127)/SDS = 1/2.3 พบว่าอนุภาคทรงกลมของซิลิกามีขนาดใหญ่ขึ้นแต่มีซิลิกาที่มีลักษณะไม่เป็นรูปร่างผสมอยู่มาก ที่อัตราส่วนโดยโมล (P123+F127)/SDS = 1/2.6 และ 1/2.9 ซิลิกามีลักษณะเป็นทรงกลมที่โตขึ้นเล็กน้อยและมีซิลิกาที่มีลักษณะไม่เป็นรูปร่างผสมอยู่ไม่มาก ซิลิกาที่มีการเติม CTAB มีลักษณะที่เป็นทรงกลมผิวเรียบไม่มีการเชื่อมต่อกันเป็นเส้น ขนาดอนุภาคทรงกลมของซิลิกามีลักษณะที่ใหญ่กว่าตัวอย่างที่เติม SDS แต่เล็กกว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวร่วม



(a)

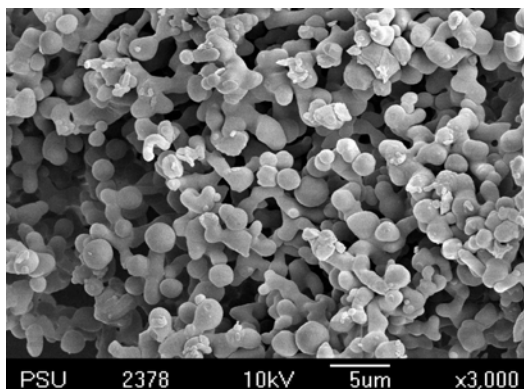


(b)

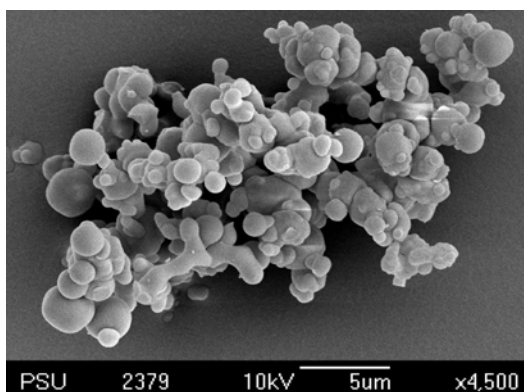


(c)

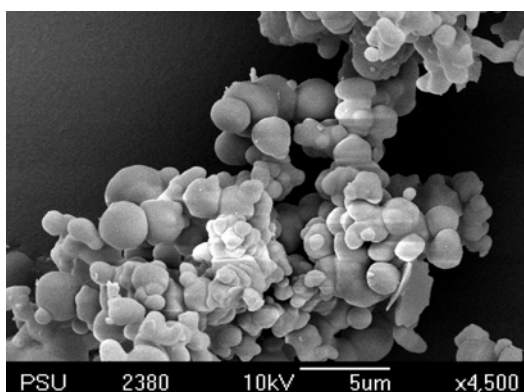
ภาพประกอบที่ 3.26 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na₂SO₄ และเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS = 1/1.7 (a) ใช้กำลังขยาย 3000 (b) ใช้กำลังขยาย 4500 (c) ใช้กำลังขยาย 9000



(a)

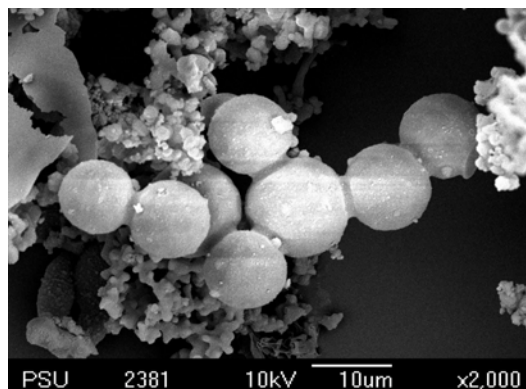


(b)

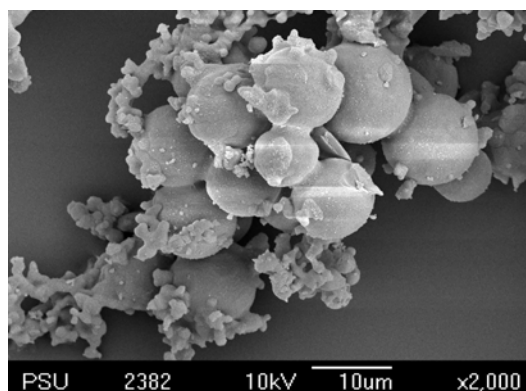


(c)

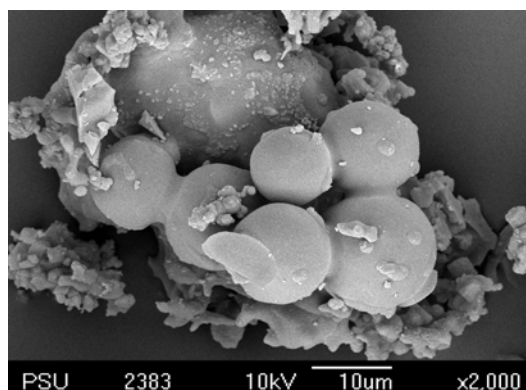
ภาพประกอบที่ 3.27 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na₂SO₄ และเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS = 1/2.0 (a) ใช้กำลังขยาย 3000 (b) ใช้กำลังขยาย 4500 ครั้งที่ 1 (c) ใช้กำลังขยาย 4500 ครั้งที่ 2



(a)

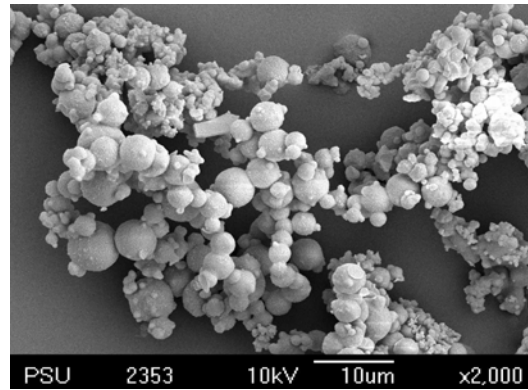


(b)

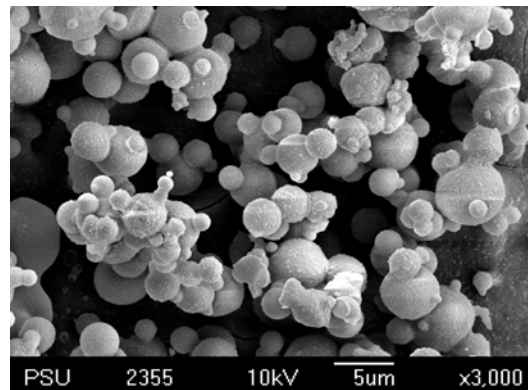


(c)

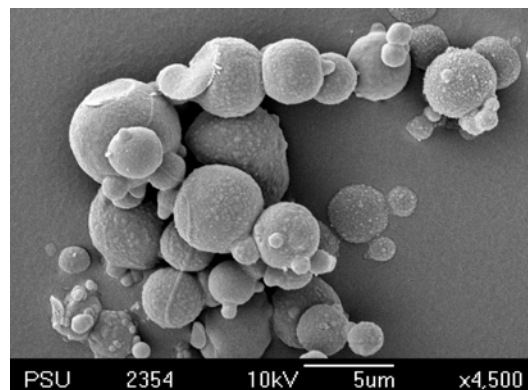
ภาพประกอบที่ 3.2 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na_2SO_4 และเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS = 1/2.3 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 ครั้งที่ 1 (b) ใช้กำลังขยาย 2000 ครั้งที่ 2 (c) ใช้กำลังขยาย 2000 ครั้งที่ 3



(a)

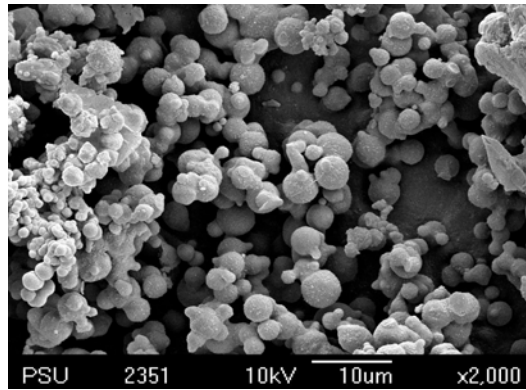


(b)

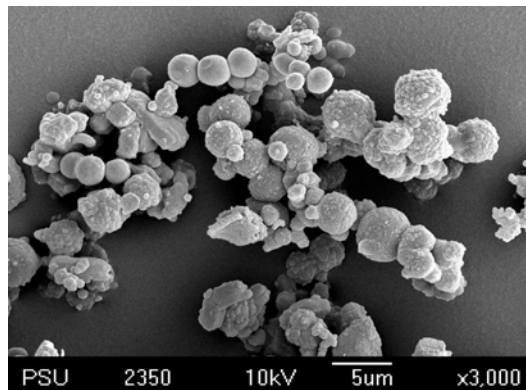


(c)

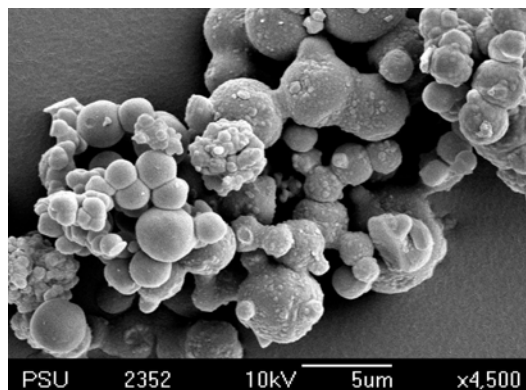
ภาพประกอบที่ 3.2 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na₂SO₄ และเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS = 1/2.6 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

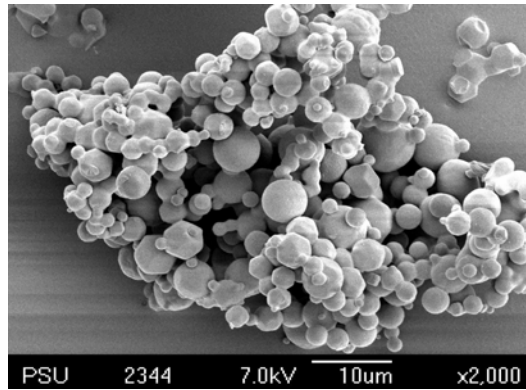


(b)

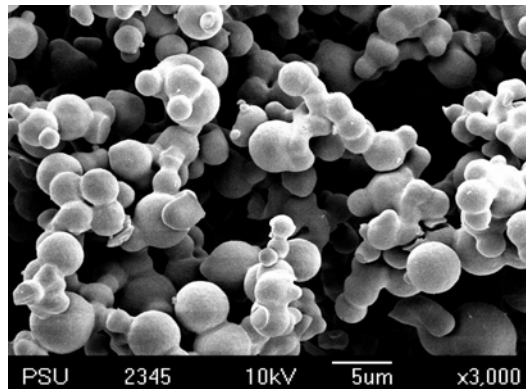


(c)

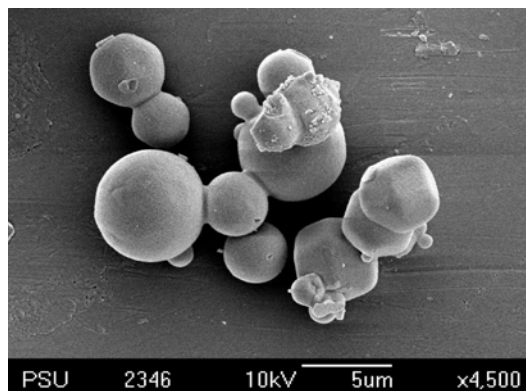
ภาพประกอบที่ 3.30 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na₂SO₄ และเติม SDS ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS = 1/2.9 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

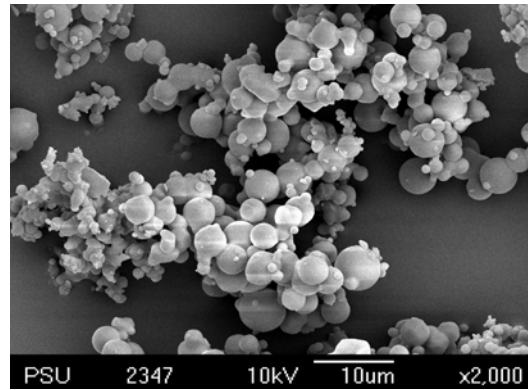


(b)

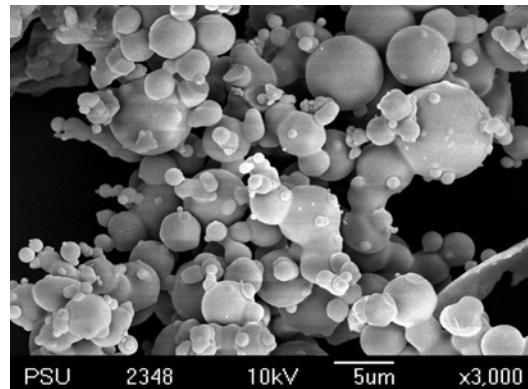


(c)

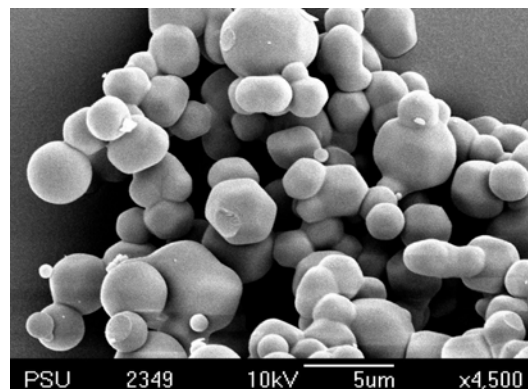
ภาพประกอบที่ 3.31 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na₂SO₄ และเติม CTAB ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB = 1/1.7 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

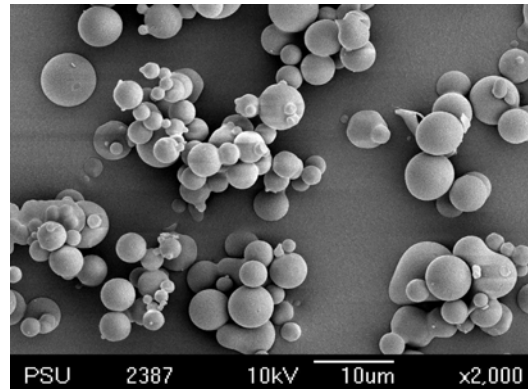


(b)

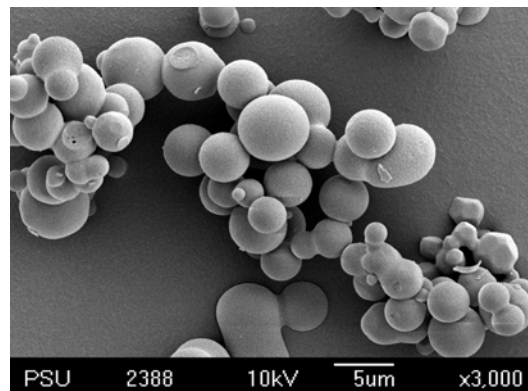


(c)

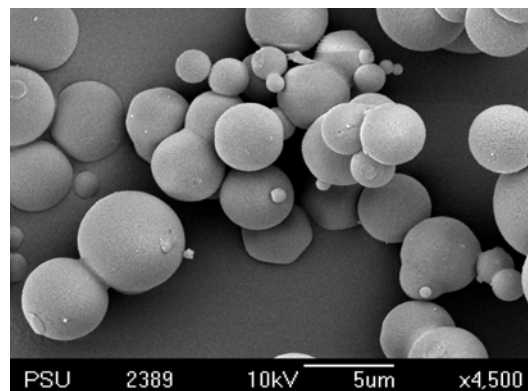
ภาพประกอบที่ 3.32 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na₂SO₄ และเติม CTAB ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB = 1/2.0 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

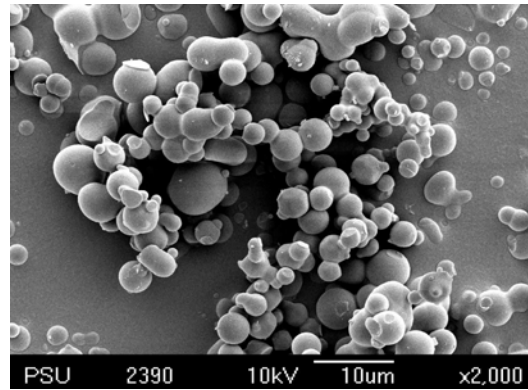


(b)

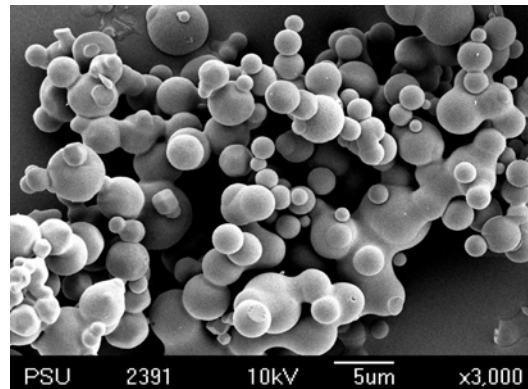


(c)

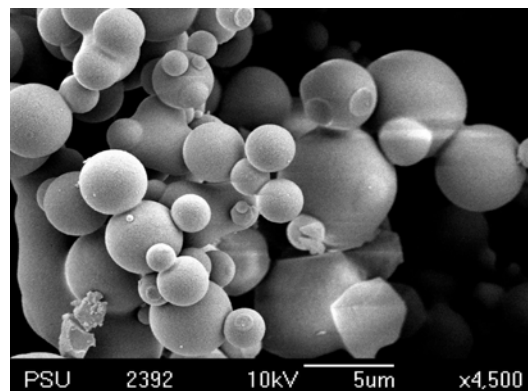
ภาพประกอบที่ 3.33 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na₂SO₄ และเติม CTAB ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB = 1/2.3 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

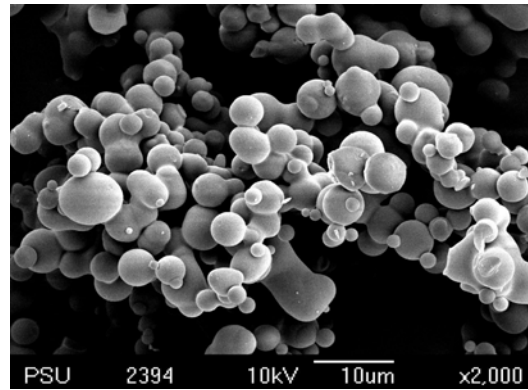


(b)

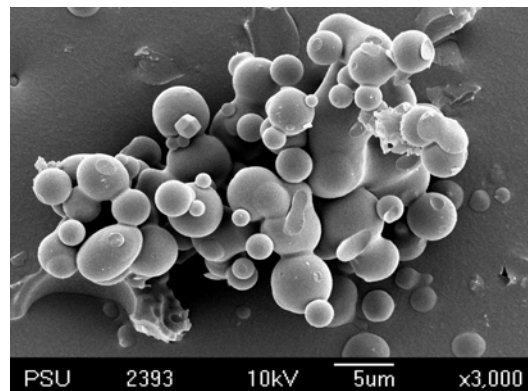


(c)

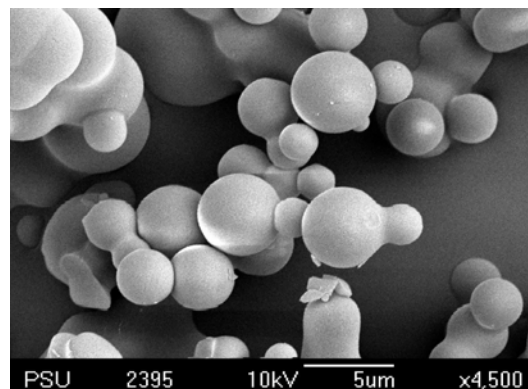
ภาพประกอบที่ 3.34 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na₂SO₄ และเติม CTAB ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB = 1/2.6 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)



(b)



(c)

ภาพประกอบที่ 3.35 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127=3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na₂SO₄ และเติม CTAB ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/CTAB = 1/2.9 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500

3.4 ศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายร่วม (cosolvent)

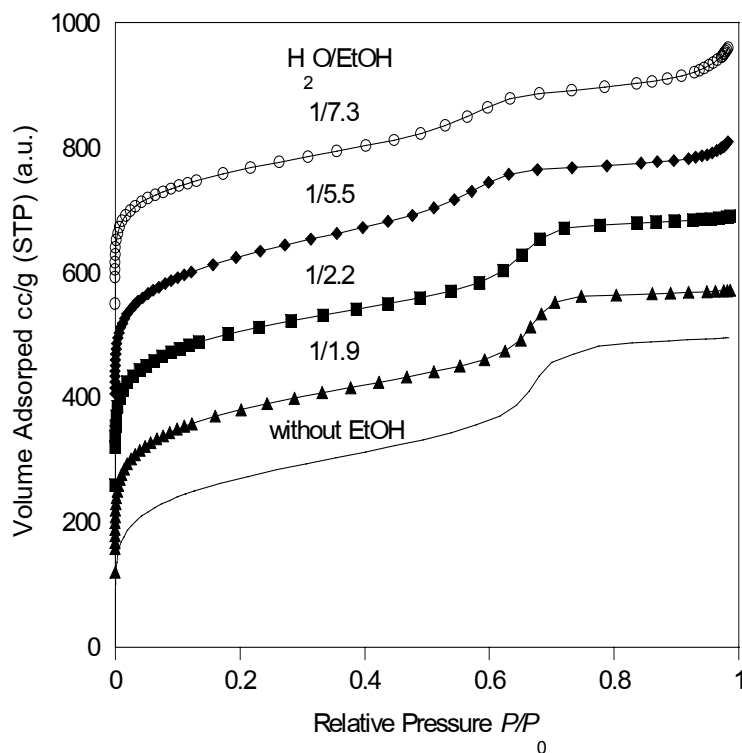
ผลการทดลองตอนที่ 3.4 เป็นผลการทดลองของตัวอย่างที่ 24-27 ซึ่งทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na₂SO₄ ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ TEOS/(P123+F127) = 4/1 และมีการเติม EtOH เป็นตัวทำละลายร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ H₂O/EtOH = 1/1.9, 1/2.2, 1/5.5 และ 1/7.3 ในตัวอย่างที่ 24-27 ตามลำดับ ได้ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวดังแสดงในตารางที่ 3.16 พบว่าเมื่ออัตราส่วนของ EtOH เพิ่มขึ้นค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกาจะลดลง เนื่องจากทั้ง EO และ PO ต่างก็สามารถละลายได้ดีใน EtOH ดังนั้นในส่วน core ของไมเซลล์จึงมี EtOH แทรกอยู่ ทำให้บล็อกโคพอลิเมอร์เกิดการรวมตัวเป็นไมเซลล์ได้ยากขึ้น ขนาดของไมเซลล์จึงลดลง (Katiyar *et al.*, 2006) ดังนั้นค่ารัศมีรูพรุนจึงลดลงตามปริมาณของ EtOH ที่ใส่เข้าไป

ตารางที่ 3.16 พื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและปริมาตรรูพรุนต่างๆของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม EtOH เป็นตัวทำละลายร่วม ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H₂O/EtOH ต่างๆกัน ใช้ อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และใช้ 0.1M Na₂SO₄

Sample No.	Molar ratio H ₂ O/EtOH	A ^a (m ² /g)	V _{micro} ^b (cm ³ /g)	V _{meso} ^c (cm ³ /g)	V _{pore} ^d (cm ³ /g)	(P/P ₀) _{step} ^e	r _p ^f (nm)
10	1/0.0	975	0.13	0.63	0.76	0.71	3.81
24	1/1.9	931	0.12	0.57	0.70	0.70	3.70
25	1/2.2	887	0.11	0.54	0.65	0.69	3.59
26	1/5.5	973	0.09	0.57	0.67	0.64	3.08
27	1/7.3	770	0.08	0.50	0.58	0.63	2.97

^aค่าพื้นที่ผิว ^bปริมาตรรูพรุนขนาดไมโคร ^cปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ ^dปริมาตรรูพรุนรวม ^eจุดหักเหที่เกิดการเปลี่ยนแปลงความชันในกราฟไอโซเทอร์ม ^fค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกา

กราฟ adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ในตอนที่ 3.4 นั้นเป็นกราฟไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซ โดยในภาพประกอบที่ 3.36 เป็นการนำกราฟ adsorption isotherms ของตัวอย่างที่ 10, 24-27 ซึ่งทำการสังเคราะห์โดยมีการเติม EtOH เป็นตัวทำละลายร่วม มาเปรียบเทียบในกราฟเดียวกัน โดยตัวอย่างที่ 24-27 ต้องมีการบวกค่า volume adsorped (แกน y) เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.17 เพื่อไม่ให้กราฟซ้อนทับกัน ส่วนค่า relative pressure P/P₀ (แกน x) ยังคงเหมือนเดิม



ภาพประกอบที่ 3.36 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์ในตอนที่ 3.4 โดยมีการเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2O/EtOH$ ต่าง ๆ กัน

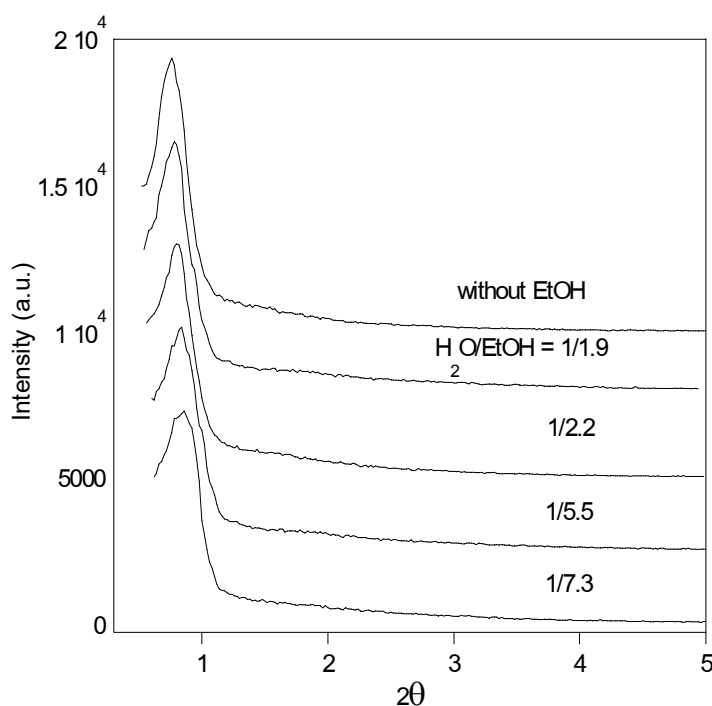
ตารางที่ 3.17 ค่า volume adsorped (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม EtOH เป็นตัวทำละลายร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2O/EtOH$ ต่าง ๆ

Sample No.	Molar ratio of $H_2O/EtOH$	+volume adsorped (cc/g)
10	1/0	0
24	1/1.9	100
25	1/2.2	200
26	1/5.5	300
27	1/7.3	400

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าเมื่ออัตราส่วนของ EtOH เพิ่มขึ้น พิกมีลักษณะกว้างและต่ำลงดังแสดงในภาพประกอบที่ 3.37 ซึ่งแสดงว่าการจัดเรียงตัวของรูพรุนของซิลิกามีความสม่ำเสมอลดลง เนื่องจาก EtOH เป็นตัวทำละลายที่ดีของ EO และ PO ดังนั้นเมื่อบล็อกโคพอลิเมอร์มารวมตัวกันเป็นไมเซลล์แล้ว EtOH สามารถแทรกเข้าไปอยู่ในส่วน core ของไมเซลล์ได้ ทำให้บล็อกโคพอลิเมอร์ของ EO และ PO เกิดการละลายใน EtOH ทำให้

ไมเซลล์นั้นเกิดการแตกออกและเกิดการสูญเสียโครงสร้างในการจัดเรียงตัวของไมเซลล์ ดังนั้นจึงทำให้ความสม่ำเสมอในการจัดเรียงตัวของรูพรุนของซิลิกาที่ลดลง

ภาพประกอบที่ 3.37 เป็นการนำพิกจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่างที่ 10, 24-27 ซึ่งทำการสังเคราะห์โดยมีการเติม EtOH เป็นตัวทำละลายร่วม มาเปรียบเทียบในกราฟเดียวกันโดยตัวอย่างที่ 10, 24-26 ต้องมีการบวกค่า intensity (แกน y) เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.18 เพื่อไม่ให้กราฟซ้อนทับกัน



ภาพประกอบที่ 3.37 ผล XRD ของซิลิกาที่สังเคราะห์ในตอนที่ 3.4 โดยมีการเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2O/EtOH$ ต่าง ๆ กัน

ตารางที่ 3.1 □ค่า intensity (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม EtOH เป็นตัวทำละลายร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2O/EtOH$ ต่าง ๆ กัน

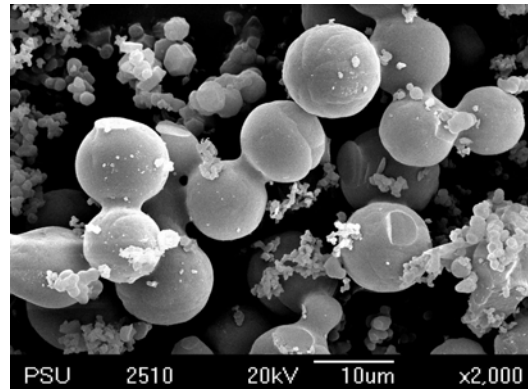
Sample No.	Molar ratio of $H_2O/EtOH$	+intensity
10	1/0	8000
24	1/1.9	6000
25	1/2.2	4000
26	1/5.5	1500
27	1/7.3	0

ตารางที่ 3.19 แสดงค่า d_{100} ของซิลิกาที่สังเคราะห์ที่สังเคราะห์โดยมีการเติม EtOH พบว่า เมื่ออัตราส่วนของ EtOH เพิ่มขึ้นค่า d_{100} มีค่าลดลง เนื่องจากเมื่ออัตราส่วนของ EtOH เพิ่มขึ้นขนาดของไมเซลล์ลดลงดังนั้นระยะห่างระหว่างไมเซลล์มีค่าลดลงดังนั้นค่า d_{100} จึงลดลงด้วย

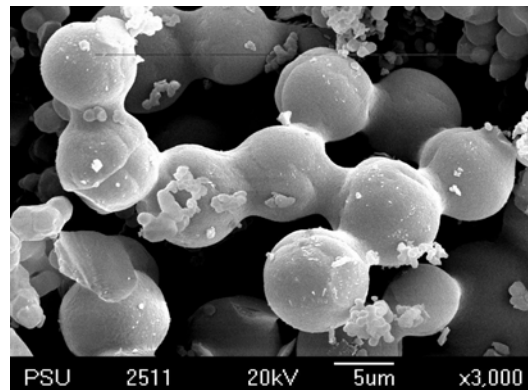
ตารางที่ 3.1 □ ความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{100} และค่า r_p ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5 M HCl ใช้ 0.1M Na_2SO_4 และเติม EtOH โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ ต่าง ๆ กัน

Sample No.	Molar ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	r_p (nm)	d_{100} (nm)
10	1/0.0	3.81	11.76
24	1/1.9	3.70	11.45
25	1/2.2	3.59	11.31
26	1/5.5	3.08	10.50
27	1/7.3	2.97	10.26

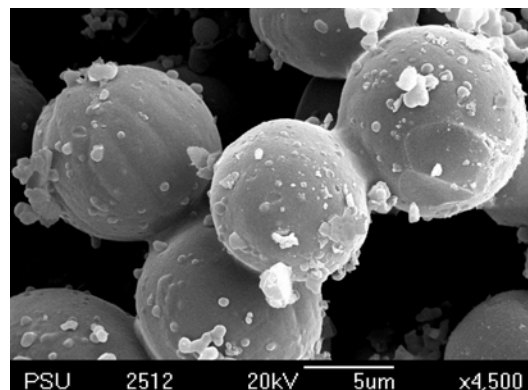
จากภาพประกอบที่ 3.38-3.41 แสดงภาพที่ได้จากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเติม EtOH เป็นตัวทำละลายร่วม พบว่าโดยรวมแล้วรูปร่างของซิลิกาที่ได้เป็นทรงกลมเนื่องจากกรดที่ใช้ในการสังเคราะห์มีความเข้มข้นต่ำและอิทธิพลของ F127 แต่พบว่าในภาพประกอบที่ 3.40 ซึ่งเป็นซิลิกาที่มีการเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ มากที่สุดคือ 1/7.3 ได้ซิลิกาที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมมากกว่าตัวอื่น ๆ และยังมีซิลิกาที่มีลักษณะเป็นผงเล็กๆมาเกาะอยู่ที่ผิวของซิลิกาที่เป็นทรงกลมมากกว่าตัวอื่น ๆ อีกด้วย เนื่องจาก EtOH เป็นผลิตภัณฑ์ตัวหนึ่งที่เกิดขึ้นในระหว่างการสังเคราะห์ซิลิกา ดังนั้นเมื่อมีการเติม EtOH ลงไปจึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าลงซึ่งเป็นการลดพลังงานความโค้งของพื้นผิวซิลิกา จึงทำให้ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นทรงกลมมากขึ้น (Katiyar *et al.*, 2006)



(a)

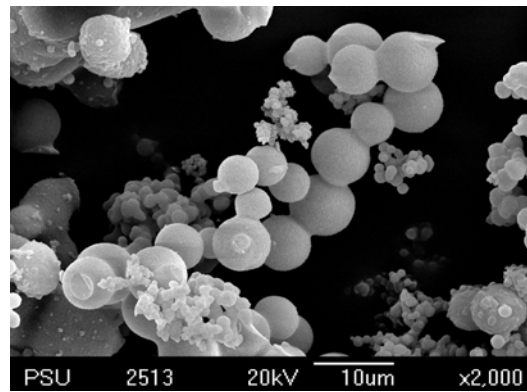


(b)

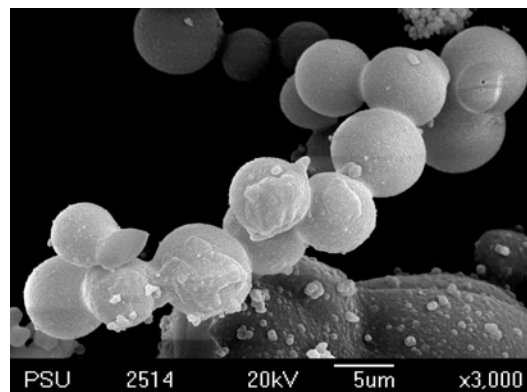


(c)

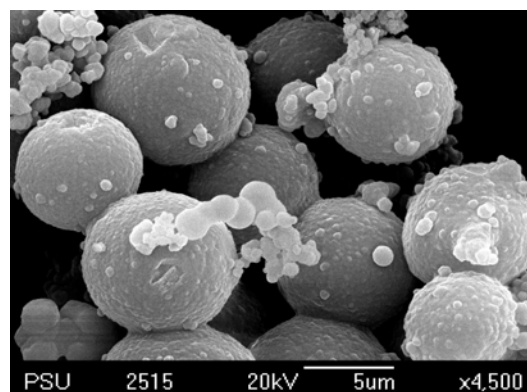
ภาพประกอบที่ 3.3 □ ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na₂SO₄ และเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H₂O/EtOH = 1/1.9 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

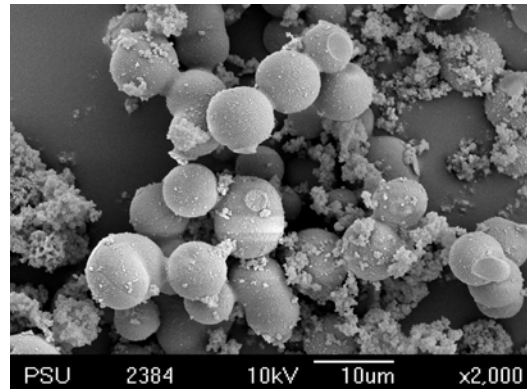


(b)

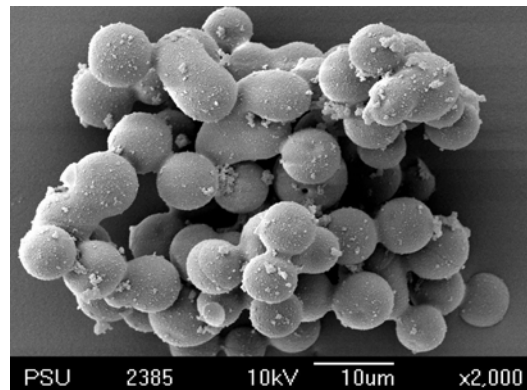


(c)

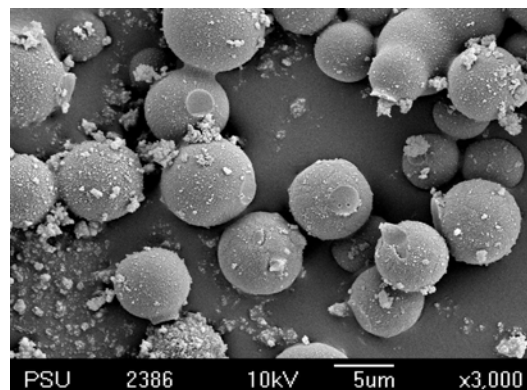
ภาพประกอบที่ 3.3 □ ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na_2SO_4 และเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 1/2.2$ (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

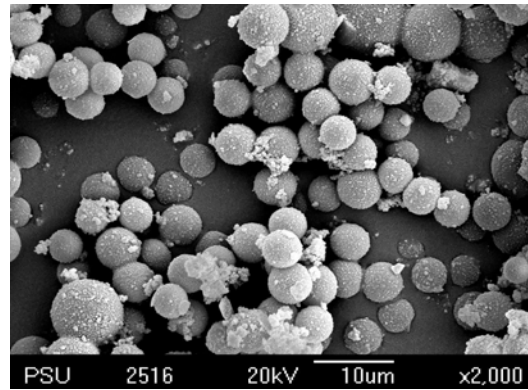


(b)

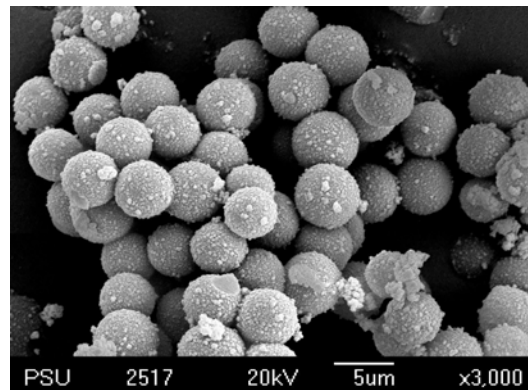


(c)

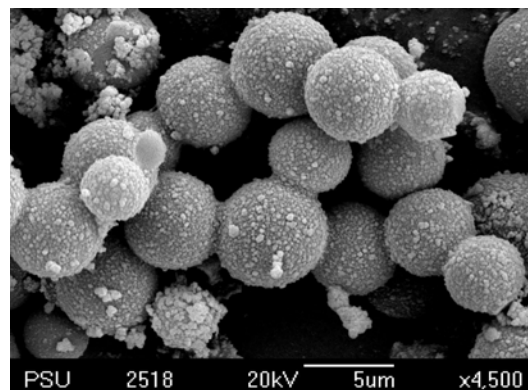
ภาพประกอบที่ 3.40 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na₂SO₄ และเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H₂O/EtOH = 1/5.5 (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)



(b)



(c)

ภาพประกอบที่ 3.41 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na_2SO_4 และเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 1/7.3$ (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500

3.5 ศึกษาอิทธิพลของเวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C

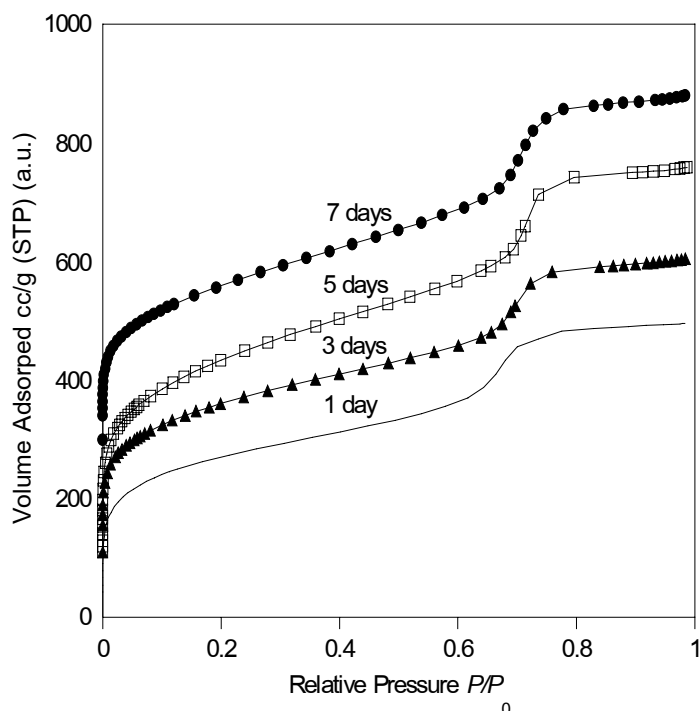
ผลการทดลองตอนที่ 3.5 เป็นผลการทดลองของตัวอย่างที่ 28-30 ซึ่งทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na₂SO₄ ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ TEOS/(P123+F127) = 4/1 และทำการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 3, 5 และ 7 วันในตัวอย่างที่ 28-30 ตามลำดับ ได้ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวที่แสดงในตารางที่ 3.20 พบว่าเมื่อเวลาในการอบเพิ่มขึ้นค่าปริมาตรรูพรุนของซิลิกามีค่าเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากซิลิกาเกิดการควบแน่นเพิ่มขึ้นทำให้ผนังของรูพรุนเกิดการหดตัว ดังนั้นขนาดของรูพรุนจึงเพิ่มขึ้น (Yamada *et al.*, 2002) นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเวลาในการอบเพิ่มขึ้นปริมาตรรูพรุนขนาดไมโครมีค่าลดลง

ตารางที่ 3.20 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและปริมาตรรูพรุนต่าง ๆ ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนโดยโมล ของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na₂SO₄ และใช้เวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C ต่าง ๆ กัน

Sample No.	Time for heat (day)	A ^a (m ² /g)	V _{micro} ^b (cm ³ /g)	V _{meso} ^c (cm ³ /g)	V _{pore} ^d (cm ³ /g)	(PIP ₀) _{step} ^e	r _p ^f (nm)
10	1	975	0.13	0.63	0.76	0.71	3.81
28	3	909	0.05	0.70	0.75	0.73	4.11
29	5	1176	0.04	0.95	0.99	0.74	4.21
30	7	945	0.01	0.87	0.88	0.75	4.38

^aค่าพื้นที่ผิว ^bปริมาตรรูพรุนขนาดไมโคร ^cปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ ^dปริมาตรรูพรุนรวม ^eจุดหักเหที่เกิดการเปลี่ยนแปลงความชันในกราฟไอโซเทอร์ม ^fค่าปริมาตรรูพรุนของซิลิกา

กราฟ adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ในตอนที่ 3.5 นั้น เป็นกราฟไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซ โดยในภาพประกอบที่ 3.42 เป็นการนำกราฟ adsorption isotherms ของตัวอย่างที่ 10, 28-30 ซึ่งทำการสังเคราะห์โดยมีการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน มาเปรียบเทียบในกราฟเดียวกัน โดยตัวอย่างที่ 28-30 ต้องมีการบวกค่า volume adsorped (แกน y) เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.21 เพื่อให้กราฟซ้อนทับกัน ส่วนค่า relative pressure P/P₀ (แกน x) ยังคงเหมือนเดิม



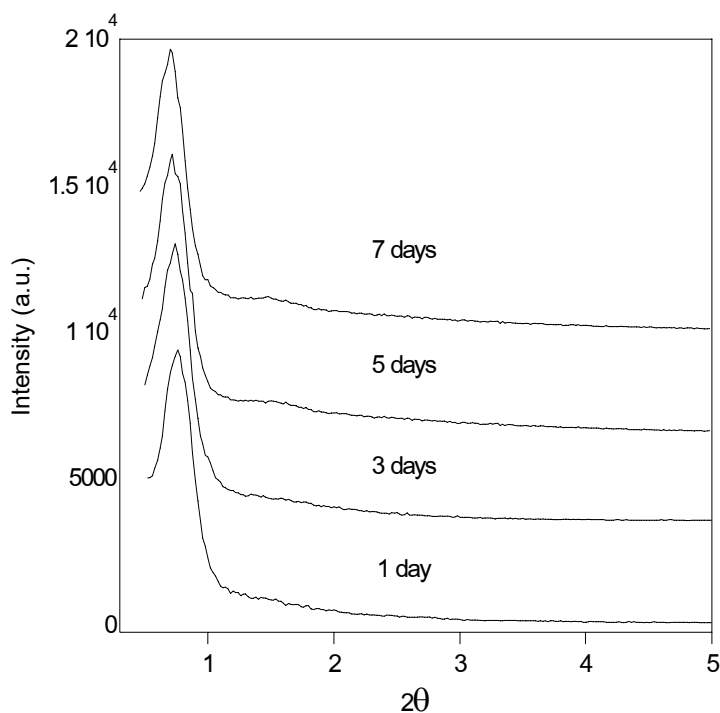
ภาพประกอบที่ 3.42 Adsorption isotherms ของซีลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้เวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C ต่างๆ กัน

ตารางที่ 3.21 ค่า volume adsorped (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซีลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลาต่างๆกัน

Sample No.	Time for heat (day)	+volume adsorped (cc/g)
10	1	0
28	3	100
29	5	150
30	7	250

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าเมื่อเวลาในการอบสารตัวอย่างเพิ่มขึ้น ลักษณะของพีคยังคงแคบและสูงตั้งแสดงในภาพประกอบที่ 3.43 แสดงให้เห็นว่าถึงแม้ขนาดของรูพรุนเพิ่มขึ้นแต่ซีลิกายังคงมีการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่สม่ำเสมอ (Yamada *et al.*, 2002)

ภาพประกอบที่ 3.43 เป็นการนำพิกจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่างที่ 10, 28-30 ซึ่งทำการสังเคราะห์โดยมีการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆกัน มาเปรียบเทียบในกราฟเดียวกัน โดยตัวอย่างที่ 28-30 ต้องมีการบวกค่า intensity (แกน y) เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3.22 เพื่อไม่ให้กราฟซ้อนทับกัน



ภาพประกอบที่ 3.43 ผล XRD ของซัลฟอนที่สังเคราะห์โดยใช้เวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C ต่าง ๆ กัน

ตารางที่ 3.22 ค่า intensity (แกน y) ที่มีการบวกเพิ่มขึ้นของซัลฟอนที่สังเคราะห์โดยมีการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลาต่าง ๆ กัน

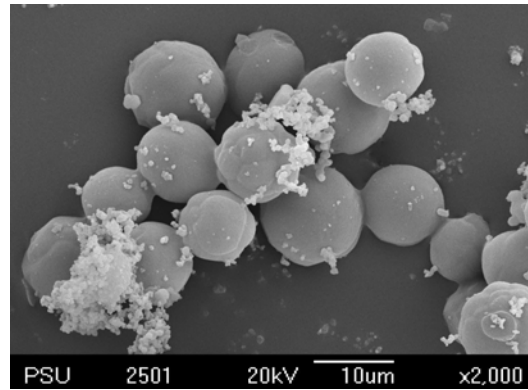
Sample No.	Time for heat (day)	+intensity
10	1	0
28	3	2000
29	5	4000
30	7	6000

ตารางที่ 3.23 แสดงค่า d_{100} ของซัลฟอนที่สังเคราะห์ที่สังเคราะห์โดยใช้เวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C ต่างกัน พบว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C เพิ่มขึ้น ค่า d_{100} มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่ารัศมีของรูพรุนที่เพิ่มขึ้น

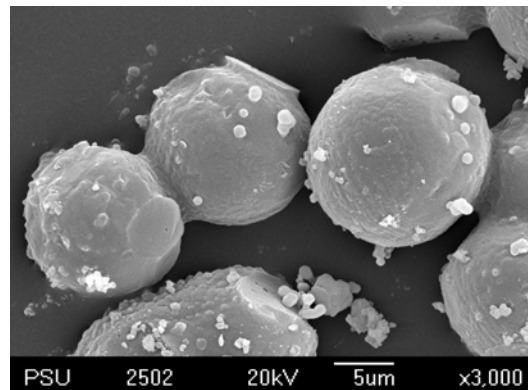
ตารางที่ 3.23 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{100} และค่า r_p ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5 M HCl ใช้ 0.1M Na₂SO₄ โดยใช้เวลาในการอบสาร ตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C ต่าง ๆ กัน

Sample No.	Time for heat (day)	r_p (nm)	d_{100} (nm)
10	1	3.81	11.76
28	3	4.11	11.92
29	5	4.21	12.42
30	7	4.38	12.60

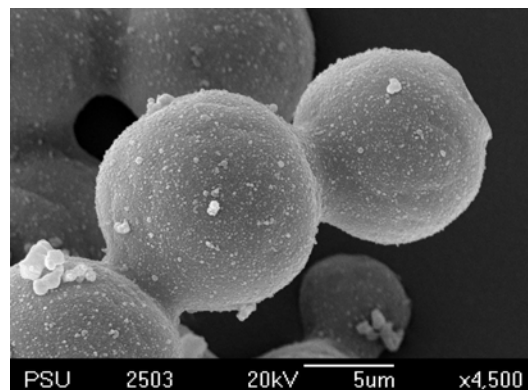
จากภาพประกอบที่ 3.44–3.46 แสดงภาพ SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้เวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C ต่างกัน พบว่า ถึงแม้ใช้เวลาในการอบสารที่อุณหภูมิ 100°C ต่างกันแต่รูปร่างของซิลิกาที่ได้ก็ไม่แตกต่างกันมากนักคือยังคงเป็นทรงกลมเนื่องจากกรดที่ใช้ในการสังเคราะห์มีความเข้มข้นต่ำและอิทธิพลของ F127 และขนาดของซิลิกาไม่แตกต่างกันมากนัก



(a)

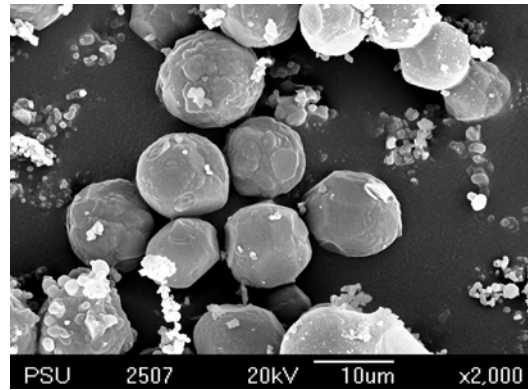


(b)

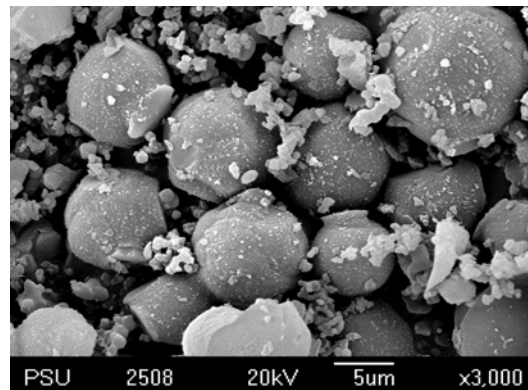


(c)

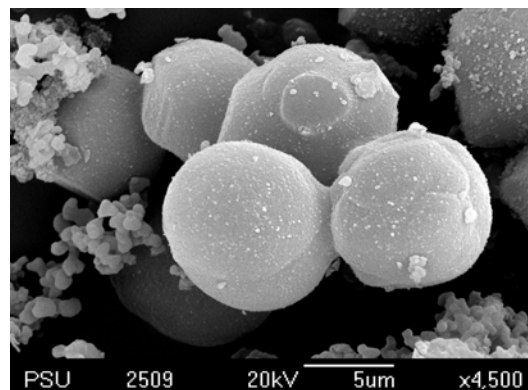
ภาพประกอบที่ 3.44 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na₂SO₄ และใช้เวลา 3 วันในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)

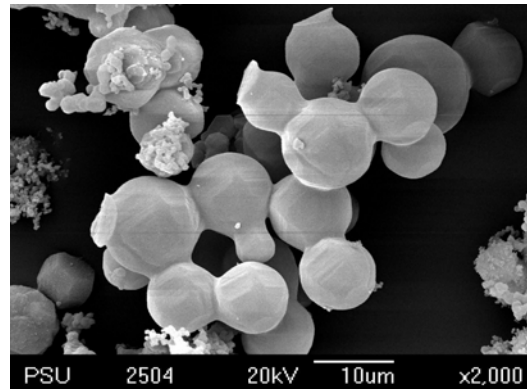


(b)

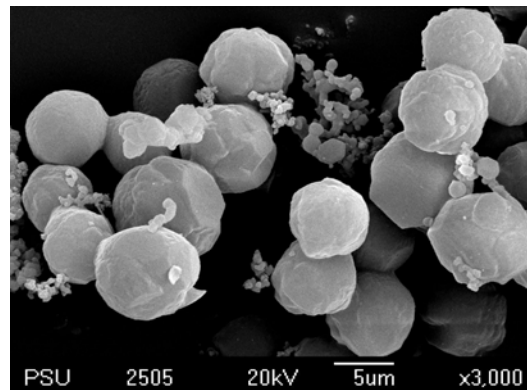


(c)

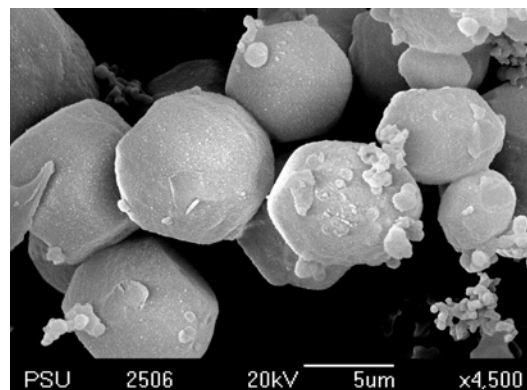
ภาพประกอบที่ 3.45 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na₂SO₄ และใช้เวลา 5 วันในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500



(a)



(b)



(c)

ภาพประกอบที่ 3.46 ภาพจากเทคนิค SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl เติม 0.1M Na_2SO_4 และใช้เวลา 7 วันในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C (a) ใช้กำลังขยาย 2000 (b) ใช้กำลังขยาย 3000 (c) ใช้กำลังขยาย 4500

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 และความเข้มข้นของกรด HCl

สรุปผลการทดลองตอนที่ 4.1 เป็นการสรุปผลการทดลองของตัวอย่างที่ 1-8 ซึ่งทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 1/9, 3/7, 5/5 และ 7/3 ใช้ 0.3M HCl (ตัวอย่างที่ 1-4) และ 0.5M HCl (ตัวอย่างที่ 5-8) ใช้ 0.3M Na₂SO₄ และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ TEOS/(P123+F127) = 4/1 สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

4.1.1 จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวพบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 เพิ่มขึ้นจาก 1/9 เป็น 3/7 มีผลให้ค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกาเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 เพิ่มขึ้นจาก 3/7 เป็น 5/5 และ 7/3 พบว่าค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกามีค่าลดลง

4.1.2 ซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.3M HCl มีขนาดของรูพรุนที่ใหญ่กว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.5M HCl

4.1.3 กราฟ adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 และความเข้มข้นของกรด HCl เป็นกราฟไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซ

4.1.4 จากเทคนิค SEM พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 1/9, 3/7 และ 5/5 ซิลิกาที่ได้มีรูปร่างเป็นทรงกลม แต่เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 7/3 ซิลิกาที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมที่เชื่อมต่อกันมากกว่าอัตราส่วนอื่นๆ

4.1.5 ซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ 0.3M HCl มีรูปร่างที่ไม่เป็นทรงกลมมากกว่าที่ 0.5M HCl

4.2 ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์

สรุปผลการทดลองตอนที่ 4.2 เป็นการสรุปผลการทดลองของตัวอย่างที่ 9-13 ซึ่งทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na₂SO₄ (ตัวอย่างที่ 10), 0.5M Na₂SO₄ (ตัวอย่างที่ 11),

0.1M KCl(ตัวอย่างที่ 12), 0.5M KCl(ตัวอย่างที่ 13) ตัวอย่างที่ 9 ไม่มีการเติมเกลืออนินทรีย์ และใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ TEOS/(P123+F127) = 4/1 สามารถสรุปผลการทดลองได้ ดังนี้

4.2.1 จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวพบว่าซิลิกาที่ไม่เติมเกลืออนินทรีย์มีขนาดของรูพรุนที่ใหญ่กว่าซิลิกาที่เติมเกลืออนินทรีย์

4.2.2 ที่ความเข้มข้นเดียวกันซิลิกาที่เติมเกลือ KCl มีขนาดของรูพรุนที่ใหญ่กว่าซิลิกาที่เติมเกลือ Na_2SO_4

4.2.3 ซิลิกาที่เติมเกลือชนิดเดียวกัน เมื่อความเข้มข้นของเกลือเพิ่มขึ้นทำให้ขนาดของรูพรุนเล็กลง

4.2.4 กราฟ adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์ เป็นกราฟไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซ

4.2.5 จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่า ซิลิกาที่สังเคราะห์โดยการเติมเกลืออนินทรีย์มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่สม่ำเสมอกว่าซิลิกาที่ไม่มีการเติมเกลืออนินทรีย์

4.2.6 ซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติมเกลือ Na_2SO_4 มีรูพรุนที่มีการจัดเรียงตัวที่สม่ำเสมอกว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม KCl

4.2.7 ซิลิกาที่สังเคราะห์โดยไม่เติมเกลืออนินทรีย์มีค่า d_{100} มากกว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติมเกลืออนินทรีย์และซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม KCl จะมีค่า d_{100} มากกว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติม Na_2SO_4 นอกจากนี้ยังพบว่าซิลิกาที่เติมเกลือชนิดเดียวกัน เมื่อความเข้มข้นของเกลือเพิ่มขึ้นค่า d_{100} ลดลงและค่า d_{100} มีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางเดียวกันกับค่า r_p

4.2.8 จากเทคนิค SEM พบว่ารูปร่างของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์เป็นทรงกลม

4.3 ศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวร่วม

สรุปผลการทดลองตอนที่ 4.3 เป็นการสรุปผลการทดลองของตัวอย่างที่ 14-23 ซึ่งทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na_2SO_4 ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ TEOS/(P123 + F127) = 4/1 และมีการเติมสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ (P123+F127)/SDS = 1/1.7, 1/2.0, 1/2.3, 1/2.6 และ 1/2.9 ในตัวอย่างที่ 14-18 ตามลำดับ (P123+F127)/CTAB = 1/1.7, 1/2.0, 1/2.3, 1/2.6 และ 1/2.9 ในตัวอย่างที่ 19-23 ตามลำดับ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

4.3.1 จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวพบว่า การเติมสารลดแรงตึงผิวร่วมทั้ง 2 ตัวไม่ว่าจะเป็น SDS หรือ CTAB ทำให้รูพรุนมีขนาดเล็กกว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวร่วมและเมื่อความเข้มข้นของ SDS หรือ CTAB เพิ่มขึ้นทำให้รูพรุนมีขนาดเล็กลง นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อรูพรุนมีขนาดเล็กลงปริมาตรรูพรุนรวม (V_{pore}) ค่าปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ (V_{meso}) และค่าปริมาตรรูพรุนขนาดไมโคร (V_{micro}) มีแนวโน้มลดลง

4.3.2 กราฟ adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวร่วมเป็นกราฟไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซ

4.3.3 จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าเมื่อความเข้มข้นของ SDS และ CTAB เพิ่มขึ้น ได้พีกที่มีลักษณะกว้างและต่ำลงซึ่งแสดงว่าการจัดเรียงตัวที่สม่ำเสมอของรูพรุนของซิลิกาตกลง

4.3.4 เมื่อความเข้มข้นของ SDS และ CTAB เพิ่มขึ้นค่า d_{100} ลดลง สอดคล้องกับค่า r_p ที่ลดลง

4.3.5 จากเทคนิค SEM พบว่าซิลิกาที่มีการเติม SDS มีรูปร่างเป็นทรงกลมที่มีลักษณะที่เชื่อมต่อกันและมีขนาดอนุภาคทรงกลมที่เล็กกว่าซิลิกาที่มีการเติม CTAB และตัวอย่างที่ไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวร่วม

4.3.6 ซิลิกาที่มีการเติม CTAB มีลักษณะที่เป็นทรงกลมผิวเรียบไม่มีการเชื่อมต่อกันเป็นเส้น ขนาดอนุภาคทรงกลมของซิลิกาใหญ่กว่าตัวอย่างที่เติม SDS แต่มีขนาดเล็กกว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวร่วม

4.4 ศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายร่วม

สรุปผลการทดลองตอนที่ 4.4 เป็นสรุปผลการทดลองของตัวอย่างที่ 24-27 ซึ่งทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na_2SO_4 ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ TEOS/(P123 + F127) = 4/1 และมีการเติม EtOH เป็นตัวทำละลายร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ = 1/1.9, 1/2.2, 1/5.5 และ 1/7.3 ในตัวอย่างที่ 24-27 ตามลำดับ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

4.4.1 จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวพบว่าเมื่ออัตราส่วนของ EtOH เพิ่มขึ้นค่าปริมาตรรูพรุนของซิลิกาตกลง

4.4.2 กราฟ adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายร่วมเป็นกราฟไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซ

4.4.3 จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าเมื่อความเข้มข้นของ EtOH เพิ่มขึ้นพีคมีลักษณะกว้างและต่ำลง ซึ่งแสดงว่าการจัดเรียงตัวที่สม่ำเสมอของรูพรุนของซิลิกา ลดลง

4.4.4 เมื่อความเข้มข้นของ EtOH เพิ่มขึ้นค่า d_{100} ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับค่า r_p ที่ลดลง

4.4.5 จากเทคนิค SEM พบว่ารูปร่างของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายรวมเป็นทรงกลม

4. □ศึกษาอิทธิพลของเวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C

สรุปผลการทดลองตอนที่ 4.5 เป็นสรุปผลการทดลองของตัวอย่างที่ 28-30 ซึ่งทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl ใช้ 0.1M Na₂SO₄ ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ TEOS/(P123+F127) = 4/1 และทำการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 3, 5 และ 7 วัน ในตัวอย่างที่ 28-30 ตามลำดับ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

4.5.1 จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวพบว่าเมื่อเวลาในการอบเพิ่มขึ้นคาร์ศมีรูพรุนของซิลิกาเพิ่มขึ้น

4.5.2 กราฟ adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C เป็นกราฟไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซ

4.5.3 จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าเมื่อเวลาในการอบสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นพีคยังคงมีลักษณะแคบและสูงเช่นเดิม แสดงให้เห็นว่าเวลาในการอบสารตัวอย่างที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลต่อการจัดเรียงตัวที่มีความสม่ำเสมอของรูพรุนของซิลิกา

4.5.4 เมื่อเวลาในการอบสารที่อุณหภูมิ 100°C เพิ่มขึ้น ค่า d_{100} เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่า r_p ที่เพิ่มขึ้น

4.5.5 จากเทคนิค SEM พบว่ารูปร่างของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลเวลาในการอบสารที่อุณหภูมิ 100°C เป็นทรงกลม

บรรณานุกรม

- กฤษฎี สุวรรณสังข์. 2546. การเตรียมถุงมือไร้แบ่งโดยการเคลือบด้วยสารโคพอลิเมอร์แบบบล็อก. วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต. สาขาวิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- แก้วตา แก้วตาทิพย์. 2548. การสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ของออกซิเอททีลีนและออกซิบิวทีลีน เป็นแม่แบบ. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- จินดารัตน์ สมุทรจารินทร์. 2544. ความสัมพันธ์ระหว่างเสถียรภาพของฟองและประสิทธิภาพระบบฟองลอย. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- แบบจำลองกฎของแบรกก์. 2550. สืบค้นจาก: <http://www.kmit.ac.th/sisc/XRD>.
- Adamson, A.W. and Gast, A.J. (1997). *Physical Chemistry of Surface*. John Wiley and Sons, Canada.
- Alexandridis, P. and Hatton, T.A. (1995). Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics and modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 96, 1-46.
- Bearzotti, A., Bertolo, J.M., Innocenzi, P., Falcaro, P. and Traversa, E. (2004). Humidity sensors based on mesoporous silica thin films synthesized by block copolymers. *Journal of the European Ceramic Society* 24, 1969-1972.
- Bond, G.C. (1987). *Heterogeneous Catalysis/ Principles and Applications*. Oxford University Press, New York.
- Brunauer, S. (1945). *The Adsorption of Gases and Vapors*. Vol. I. Princeton University Press, Princeton, New Jersey.

- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the European Chemical Society* 60, 309-319.
- Chaibundit, C., Ricardo, N.M.P.S., Costa, F.de M.L.L., Yeates, S.G. and Booth, C. (2007). Micellization and gelation of mixed copolymers P123 and F127 in aqueous solution. *Langmuir* 23, 9229-9236.
- Chandrasekar, G., You, K.S., Ahn, J.W. and Ahn, W.S. (2007). Synthesis of hexagonal and cubic mesoporous silica using power plant bottom ash. *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 10, 1008-1016.
- Ganguly, R., Aswal, V.K., Hassan, P.A., Gopalakrishnan, I.K. and Kulshreshtha, S.K. (2006). Effect of SDS on the self-assembly behavior of the PEO-PPO-PEO triblock copolymer (EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 9843-9849.
- Guth, J.L., Mesa, M. and Sierra, L. (2007). Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions. *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 16, 1056-1069.
- Hamley, I.W., Fairclough, A., Mai, S.M., Patrick, J. and Ryam, A.J. (2000). Structure of amphiphilic block copolymers in their liquid and solid states. *Amphiphilic Block Copolymers* 11, 151-167.
- James, H.C. (2003). *Nanotechnology Mesoporous Materials*. pp. 552-553.
- Katiyar, A., Yadav, S., Smirniotis, P.G. and Pinto, N.G. (2006). Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *Journal of Chromatography A* 1122, 13-20.

- Kim, T.W., Ryoo, R., Kruk, M., Gierszal, K.P., Jaronice, M., Kamiya, S. and Terasaki, O. (2004). Tailoring the pore structure of SBA-16 silica molecular sieve through the use of copolymer blend and control of synthesis temperature and time. *Journal of Physical Chemistry B* 108, 11480-11489.
- Kresge, C.T., Vartuli, J.C., Roth, W.J. and Leonowicz, M.E. (1992). The discovery of ExxonMobil's M41S family of mesoporous molecular sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis* 148, 53-72.
- Li, Y., Xu, R., Bloor, D.M., Holzwarth, J.F. and Wyn-Jones, E. (2000). The binding of sodium dodecyl sulfate to the ABA block copolymer Pluronic F127 (EO₉₇PO₆₉EO₉₇): an electromotive force, microcalorimetry and light scattering investigation. *Langmuir* 16, 10515-10520.
- Ma, Y., Qi, L., Ma, J., Wu, Y., Liu, O. and Cheng, H. (2003). Large-pore mesoporous silica spheres/synthesis and application in HPLC. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 229, 1-8.
- Shin, H.J., Ryoo, R., Kruk, M. and Jaroniec, M. (2001). Modification of SBA-15 pore connectivity by high-temperature calcinations investigated by carbon inverse replication. *Inorganic Chemistry Communications* 25, 349-350.
- Soler-Illia, G.J.de A.A., Crepaldi, E.L., Grosso, D. and Sanchez, C. (2003). Block copolymer-templated mesoporous oxides. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8, 109-126.
- Soni, S.S., Brotons, G., Bellour, M., Narayanan, T. and Gibaud, A. (2006). Quantitative SAXS analysis of the P123/water/ethanol ternary phase diagram. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 15157-15165.

- Tattershall, C.E., Aslam, S.J. and Budd, P.M. (2002). Dimethylamino-and trimethyl ammonium-tipped oxyethylene-oxybutylene diblock copolymers and their use as structure-directing agents in the preparation of mesoporous silica. *Journal of Material Chemistry* 12, 1-6.
- Voort, P.V.D., Benjelloum, M. and Vansant, E.F. (2002). Rationalization of the synthesis of SBA-16/controlling the micro-and mesoporousity. *Journal of Physical Chemistry B* 106, 9023-9027.
- Xue, J.M. and Shi, M. (2004). PLGA/mesoporous silica hybrid structure of controlled drug release. *Journal of Controlled Release* 98, 209-217.
- Yamada, T., Zhou, H., Asai, K. and Honma, I. (2002). Pore size controlled mesoporous silicate powder prepared by triblock copolymer templates. *Journal of Material Science Letter* 56, 93-96.
- Yu, S., W, T.K.S., Hu, X. and Pita, K. (2004). Sol-gel derived mesoporous silica films used as low dielectric constant materials. *Thin Solid Films* 63, 311-315.
- Zhang, W.H., Zhang, L., Xiu, J., Shen, Z., Li, Y. and Ying, P. (2006). Pore size design of ordered mesoporous silicas by controlling micellar properties of triblock copolymer $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$. *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 89, 179-185
- Zhao, D., Sun, J., Li, Q. and Stucky, G.D. (2002). Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. *Journal of Chemical Material* 12, 275-279.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

รายงานผลของเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว Coulter™ SA3100 Software Version 2.13 ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123/F127 = 3/7 ใช้ 0.5M HCl และไม่เติมเกลืออินทรีย์

Coulter SA 3100 Surface Area and Pore Size Analyzer
Analysis Report

Serial No.	AH43014	Software Version	2.13
Sample ID	no salt	Start Date	02/28/07
Customer	BECKMAN	Start Time	04/50/04
Operator	PCL	Elapsed Time	59 min
Sample Wt	0.0334 g	Outgas Time	60 min
Profile	BET	Outgas Temperature	150 C

Summary

Surface Area Report

BET Surface area	566.38 sq.m/g
Correlation Coefficient	0.99972

Adsorption BJH Pore Size Distribution

Pore Dia. Range(nm)	Pore Volume(ml/g)	%
Under 6	0.03519	12.26
6 - 8	0.14457	50.35
8 - 10	0.08364	29.13
10 - 12	0.00499	1.74
12 - 16	0.00481	1.68
16 - 20	0.00404	1.41
20 - 80	0.00849	2.96
Over 80	0.00141	0.49
BJH Total	0.28716	100.00

t-Plot Surface Area Report

t-Plot Surface Area	323.016 sq.m/g
Micropore Surface Area	243.361 sq.m/g
Micropore Volume	0.10504 ml/g
Correlation Coefficient	0.99382

Total Pore Volume Report

Total Pore Volume	0.4906 ml/g
(Ps/Po \square 0.9814, Adsorption)	

Coulter SA 3100 Surface Area and Pore Size Analyzer
Analysis Report

Serial No.	AH43014	Software Version	2.13
Sample ID	no salt	Start Date	02/28/07
Customer	BECKMAN	Start Time	04/50/04
Operator	PCL	Elapsed Time	59 min
Sample Wt	0.0334 g	Outgas Time	60 min
Profile	BET	Outgas Temperature	150 C

Surface Area Report

BET Surface area	566.38 sq.m/g
Slope	0.007674
Intercept	0.000011
C value	696.901
Monolayer Volume	130.1299 cc/g (STP)
Correlation Coefficient	0.99972
One Point BET Surface Area (Ps/Po \square 0.3)	564.49 sq.m/g

Analysis Data

Ps/Po	BET Function	Vads cc/g(STP)
0.0512	0.000413	130.628
0.0577	0.000461	132.965
0.0650	0.000514	135.325
0.0728	0.000571	137.613
0.0814	0.000633	139.891
0.1008	0.000777	144.413
0.1188	0.000911	147.976
0.1388	0.001064	151.406
0.1590	0.001224	154.502
0.1797	0.001393	157.287
0.1990	0.001556	159.695

Interpolated Data

Ps/Po	BET Function	Vads cc/g(STP)
0.0500	0.000395	133.343
0.0800	0.000625	139.149
0.1200	0.000932	146.335
0.1600	0.001239	153.758
0.2000	0.001546	161.734

Coulter SA 3100 Surface Area and Pore Size Analyzer

Analysis Report

Serial No.	AH43014	Software Version	2.13
Sample ID	no salt	Start Date	02/28/07
Customer	BECKMAN	Start Time	04/50/04
Operator	PCL	Elapsed Time	59 min
Sample Wt	0.0334 g	Outgas Time	60 min
Profile	BET	Outgas Temperature	150 C

Adsorption BJH Pore Volume Distribution

Diameter Range	Average Diameter (nm)	$d(V_p)/d(D_p)$ (nm)	Incremental Volume (ml/g*nm)	Cumulative Volume (ml/g)	% Volume (ml/g)
159.33-136.94	148.13	0.00001	0.00021	0.00021	0.07
136.94-120.13	128.53	0.00001	0.00022	0.00043	0.08
120.13-107.05	113.59	0.00002	0.00022	0.00065	0.08
107.05- 96.57	101.81	0.00002	0.00022	0.00086	0.08
96.57- 77.70	87.14	0.00003	0.00055	0.00141	0.19
77.70- 65.10	71.40	0.00004	0.00056	0.00197	0.19
65.10- 44.01	54.55	0.00007	0.00146	0.00343	0.51
44.01- 33.38	38.69	0.00015	0.00155	0.00498	0.54
33.38- 26.96	30.17	0.00025	0.00160	0.00658	0.56
26.96- 22.65	24.80	0.00038	0.00164	0.00823	0.57
22.65- 19.54	21.09	0.00054	0.00168	0.00991	0.59
19.54- 17.19	18.36	0.00073	0.00172	0.01162	0.60
17.19- 14.82	16.01	0.00098	0.00233	0.01395	0.81
14.82- 13.03	13.93	0.00133	0.00238	0.01633	0.83
13.03- 11.62	12.33	0.00173	0.00243	0.01876	0.85
11.62- 10.48	11.05	0.00218	0.00248	0.02124	0.86
10.48- 9.54	10.01	0.00268	0.00252	0.02376	0.88
9.54- 8.75	9.15	0.03093	0.02443	0.04819	8.51
8.75- 8.08	8.42	0.08778	0.05921	0.10739	20.62
8.08- 7.50	7.79	0.12875	0.07510	0.18250	26.15
7.50- 6.99	7.24	0.09764	0.04981	0.23230	17.34
6.99- 6.54	6.76	0.03179	0.01432	0.24662	4.99
6.54- 6.14	6.34	0.01332	0.00534	0.25196	1.86
6.14- 5.45	5.79	0.01231	0.00843	0.26039	2.94
5.45- 4.89	5.17	0.01247	0.00704	0.26744	2.45
4.89- 4.41	4.65	0.01314	0.00625	0.27369	2.18
4.41- 4.20	4.30	0.01356	0.00287	0.27656	1.00
4.20- 3.82	4.01	0.01434	0.00545	0.28201	1.90
3.82- 3.48	3.65	0.01543	0.00515	0.28716	1.79

Coulter SA 3100 Surface Area and Pore Size Analyzer

Analysis Report

Serial No.	AH43014	Software Version	2.13
Sample ID	no salt	Start Date	02/28/07
Customer	BECKMAN	Start Time	04/50/04
Operator	PCL	Elapsed Time	59 min
Sample Wt	0.0334 g	Outgas Time	60 min
Profile	BET	Outgas Temperature	150 C

Adsorption BJH Pore Area Distribution

Diameter Range (nm)	Average Diameter (nm)	d(Sp)/d(Dp) (sq.m/g*nm)	Incremental Area (sq.m/g)	Cumulative Area (sq.m/g)	% Volume
159.33-136.94	148.13	0.0003	0.0058	0.0058	0.00
136.94-120.13	128.53	0.0004	0.0067	0.0125	0.00
120.13-107.05	113.59	0.0006	0.0076	0.0201	0.01
107.05 - 96.57	101.81	0.0008	0.0086	0.0287	0.01
96.57- 77.70	87.14	0.0013	0.0253	0.0540	0.02
77.70- 65.10	71.40	0.0025	0.0313	0.0852	0.02
65.10- 44.01	54.55	0.0051	0.1067	0.1920	0.07
44.01- 33.38	38.69	0.0151	0.1606	0.3526	0.11
33.38- 26.96	30.17	0.0330	0.2122	0.5648	0.14
26.96- 22.65	24.80	0.0614	0.2649	0.8297	0.17
22.65- 19.54	21.09	0.1026	0.3187	1.1484	0.21
19.54- 17.19	18.36	0.1591	0.3736	1.5220	0.24
17.19- 14.82	16.01	0.2458	0.5821	2.1041	0.38
14.82- 13.03	13.93	0.3815	0.6842	2.7883	0.45
13.03- 11.62	12.33	0.5601	0.7888	3.5772	0.52
11.62- 10.48	11.05	0.7876	0.8959	4.4731	0.59

10.48 - 9.54	10.01	1.0704	1.0055	5.4785	0.66
9.54 - 8.75	9.15	13.5203	10.6801	16.1586	7.00
8.75 - 8.08	8.42	41.7158	28.1362	44.2948	18.44
8.08 - 7.50	7.79	66.1236	38.5727	82.8675	25.27
7.50 - 6.99	7.24	53.9328	27.5123	110.3798	18.03
6.99 - 6.54	6.76	18.8087	8.4712	118.8511	5.55
6.54 - 6.14	6.34	8.4107	3.3728	122.2239	2.21
6.14 - 5.45	5.79	8.5024	5.8206	128.0444	3.81
5.45 - 4.89	5.17	9.6550	5.4525	133.4970	3.57
4.89 - 4.41	4.65	11.3100	5.3814	138.8784	3.53
4.41 - 4.20	4.30	12.6057	2.6657	141.5441	1.75
4.20 - 3.82	4.01	14.3088	5.4409	146.9849	3.56
3.82 - 3.48	3.65	16.8985	5.6384	152.6234	3.69

Coulter SA 3100 Surface Area and Pore Size Analyzer
Analysis Report

Serial No.	AH43014	Software Version	2.13
Sample ID	no salt	Start Date	02/28/07
Customer	BECKMAN	Start Time	04/50/04
Operator	PCL	Elapsed Time	59 min
Sample Wt	0.0334 g	Outgas Time	60 min
Profile	BET	Outgas Temperature	150 C

t-Plot Surface Area Report

t-Plot Surface Area	323.016 sq.m/g
Total Surface Area	566.377 sq.m/g
Micropore Surface Area	243.361 sq.m/g
Micropore Volume	0.10504 ml/g
Film Thickness Range	0.35 to 0.50
Slope	208.8018

Intercept	67.89733
Correlation Coefficient	0.99382

Film Thickness (nm)	Vads (cc/g STP)
0.3529	139.891
0.3685	144.413
0.3819	147.976
0.3961	151.406
0.4099	154.502
0.4237	157.287
0.4362	159.695
0.4618	164.094
0.4870	168.121

Coulter SA 3100 Surface Area and Pore Size Analyzer
Analysis Report

Serial No.	AH43014	Software Version	2.13
Sample ID	no salt	Start Date	02/28/07
Customer	BECKMAN	Start Time	04/50/04
Operator	PCL	Elapsed Time	59 min
Sample Wt	0.0334 g	Outgas Time	60 min
Profile	BET	Outgas Temperature	150 C

Total Pore Volume Report

Total Pore Volume 0.4906 ml/g

(Ps/Po 0.9814, Adsorption)

Coulter SA 3100 Surface Area and Pore Size Analyzer

Analysis Report

Serial No.	AH43014	Software Version	2.13
Sample ID	no salt	Start Date	02/28/07
Customer	BECKMAN	Start Time	04/50/04
Operator	PCL	Elapsed Time	59 min
Sample Wt	0.0334 g	Outgas Time	60 min
Profile	BET	Outgas Temperature	150 C

Isotherm Data

Freespace Calculation

Slope	0.0154
Intercept	0.0001
Correlation Coefficient	1.00000

Isotherm Data Table

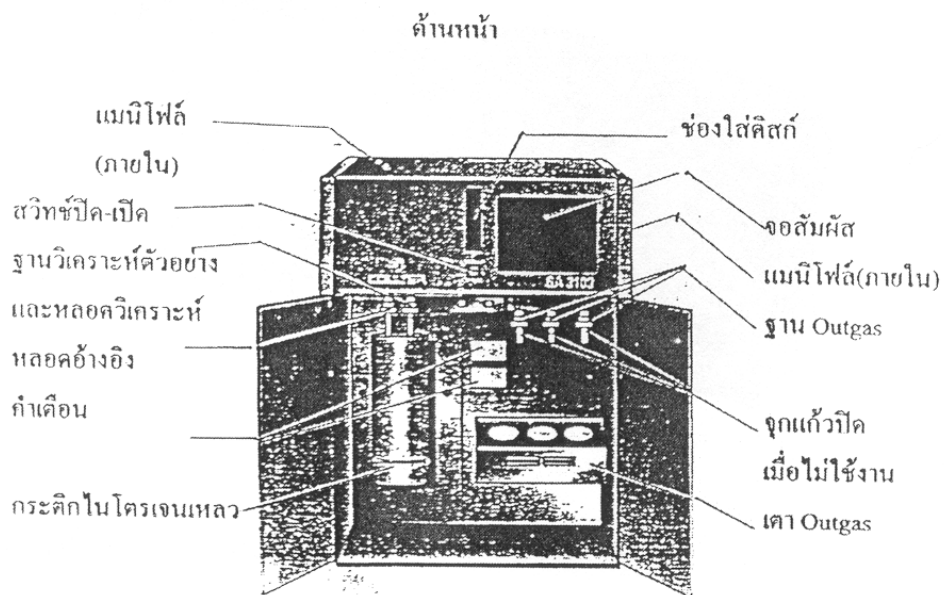
Ps/Po	Vads cc/g(STP)	Ps mmHg	Po mmHg
0.0000	0.000	0.001	749.49
0.0000	13.900	0.012	749.53
0.0000	27.792	0.032	749.55
0.0001	43.788	0.108	749.44
0.0006	61.296	0.428	749.41
0.0018	77.713	1.357	749.38
0.0055	93.456	4.093	748.62
0.0130	106.728	9.714	748.31
0.0252	117.713	18.858	748.05
0.0327	122.326	24.478	747.63

0.0413	126.540	30.831	747.24
0.0512	130.628	38.271	746.97
0.0577	132.965	43.102	746.74
0.0650	135.325	48.516	746.48
0.0728	137.613	54.333	746.15
0.0814	139.891	60.698	746.10
0.1008	144.413	75.224	745.96
0.1188	147.976	88.569	745.74
0.1388	151.406	103.490	745.63
0.1590	154.502	118.549	745.67
0.1797	157.287	133.970	745.49
0.1990	159.695	148.337	745.40
0.2388	164.094	177.962	745.30
0.2780	168.121	207.213	745.26
0.3202	172.141	238.559	745.12
0.3591	175.836	267.577	745.15
0.4005	179.748	298.381	745.08
0.4405	183.655	328.181	744.98
0.4808	187.737	358.143	744.91
0.5209	192.075	387.953	744.82
0.5603	196.646	417.300	744.77
0.6003	201.753	447.079	744.71
0.6396	207.495	476.292	744.69
0.6597	210.799	491.265	744.65
0.6798	214.800	506.198	744.63
0.6966	220.071	518.717	744.68
0.7111	229.807	529.495	744.62
0.7241	248.508	539.377	744.86
0.7324	262.660	545.418	744.74
0.7693	304.786	573.209	745.07
0.9614	315.795	716.564	745.31
0.9839	317.268	733.716	745.76

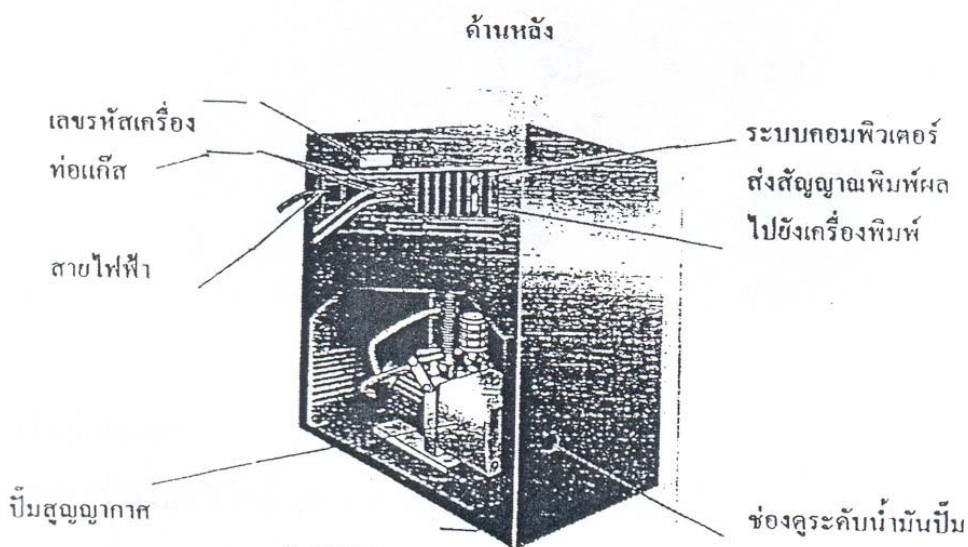
ภาคผนวก ข

การใช้เครื่อง Surface area analyzer

1. ส่วนต่างๆของเครื่อง



ภาพประกอบภาคผนวกที่ 1 ภาพด้านหน้าของเครื่อง surface area analyzer



ภาพประกอบภาคผนวกที่ 2 ภาพด้านหลังของเครื่อง surface area analyzer

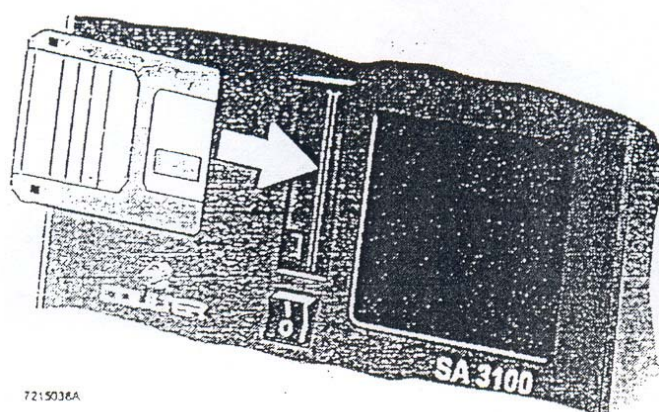
2. การเตรียมพร้อมเครื่องมือ

2.1 ก่อนการใช้งานต้องตรวจสอบปริมาณแก๊สไนโตรเจนและฮีเลียม ส่วนความดันแก๊สในถังไม่ควรน้อยกว่า 100 psi ถ้าน้อยกว่าต้องเปลี่ยนถังใหม่

2.2 ตรวจสอบระดับน้ำมันเครื่องทุกครั้งก่อนใช้งาน

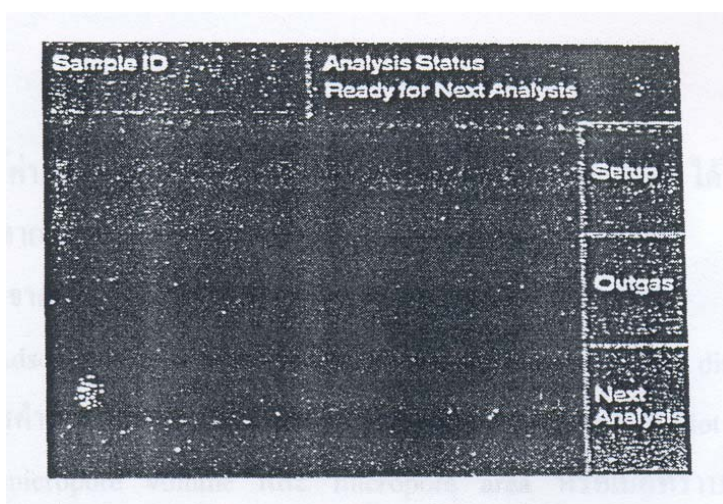
2.3 เปิดวาล์วถังแก๊ส ปรับความดันของแก๊สที่จะเข้าเครื่องมือที่ประมาณ 2 psi

2.4 ก่อนเปิดสวิตซ์ ON/OFF ให้ใส่แผ่นดิสก์ในช่องใส่แผ่นดิสก์ก่อน



ภาพประกอบภาคผนวกที่ 3 การใส่แผ่นดิสก์ลงในเครื่อง

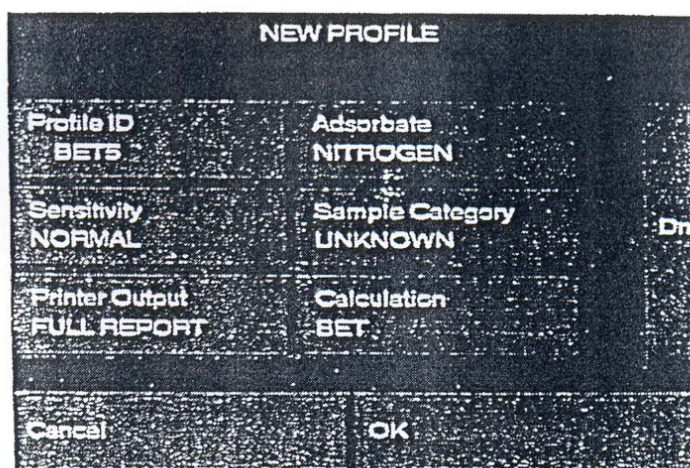
2.5 เครื่องจะเริ่มทำงานไปที่จอเมนู



ภาพประกอบภาคผนวกที่ 4 ภาพหน้าจอเมนูเมื่อเครื่องเริ่มทำงาน

3. การสร้างโปรไฟล์ (Profile)

การสร้างโปรไฟล์เป็นการสร้างรูปแบบคำสั่งของการวิเคราะห์และคำนวณพารามิเตอร์ต่างๆ จากหน้าจอเมนูที่แสดงในภาพประกอบภาคผนวกที่ 4 ใช้วิธีแตะที่ Setup แล้วเลือก Ecit Profile ถ้าต้องการสร้างโปรไฟล์ใหม่ให้เลือก New จะมีจอ New Profile ดังแสดงในภาพประกอบภาคผนวกที่ 5



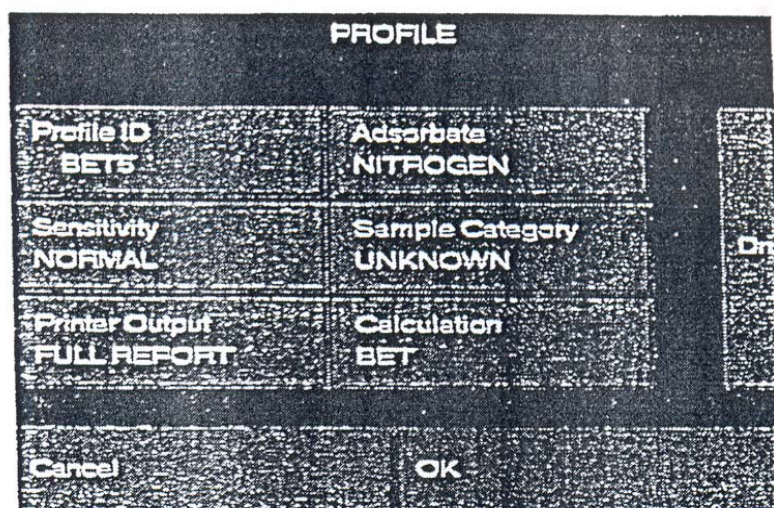
ภาพประกอบภาคผนวกที่ 5 ภาพหน้าจอ New Profile เมื่อต้องการสร้างโปรไฟล์ใหม่

ตั้งชื่อโปรไฟล์ กรอกรายละเอียดของการวิเคราะห์ เช่น Adsorbate คือ แก๊สที่ใช้ในการดูดซับซึ่งในที่นี้ใช้แก๊สไนโตรเจน Sensitivity ปกติใช้ Normal Sample Category เป็นการบอกรูปแบบของไอโซเทอร์มเลือก Unknown Printer Output เป็น Full Report สำหรับ Calculation ผู้วิเคราะห์ต้องการข้อมูลและผลวิเคราะห์อะไรบ้าง กด Du รีมจอภาพด้านขวาเพื่อเลื่อนดูรายการวิเคราะห์

BET เป็นการวิเคราะห์ค่า surface area สามารถเลือกการคำนวณจาก Isotherm ได้หลายจุด เช่น Bet_5 คือคำนวณจาก Isotherm 5 จุด Bet_{10} คือคำนวณจาก Isotherm 10 จุด

BJH Adsorb เป็นการวัดการกระจายขนาดของรูพรุน(Pore size distribution) โดยใช้ Isotherm T-Plot การคำนวณแบบ T-Plot เป็นการประมาณค่า T-Plot Surface Area (Mesopore, Macropore), micropore volume และ micropore area หรือเมื่อทราบค่า BET Surface area อาจคำนวณ Mesopore, Macropore ได้โดย BET Surface area-Micropore Surface area

เมื่อตั้งโปรไฟล์แล้วกด OK โปรไฟล์นี้สามารถใช้ในการวิเคราะห์ได้ตลอดไป หากต้องการแก้ไขให้กด Edit Profile จะมีโปรไฟล์ให้เลือกแก้ไข ดังแสดงในภาพประกอบภาคผนวกที่ 6



ภาพประกอบภาคผนวกที่ 6 ภาพหน้าจอ Profile เมื่อต้องการแก้ไขโปรไฟล์ใหม่

4. การ Outgas

เป็นการไล่ความชื้นออกจากตัวอย่าง ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้โดยทั่วไปคือ 120°C แต่อาจใช้ตามความเหมาะสมของตัวอย่าง ขึ้นกับจุดหลอมเหลวของตัวอย่างนั้นๆ และอุณหภูมิที่ใช้ต้องไม่ทำให้โครงสร้างของสารนั้นเปลี่ยนแปลงไป

4.1 ทำความสะอาดหลอดใส่ตัวอย่าง (Sample tube) และแท่งแก้ว (Insert tube) ด้วยกระดาษทิชชูอย่างดี อย่าให้มีรอยนิ้วมือหรือสิ่งสกปรกติดอยู่ หลอดใส่ตัวอย่างมีหลายแบบดังนี้

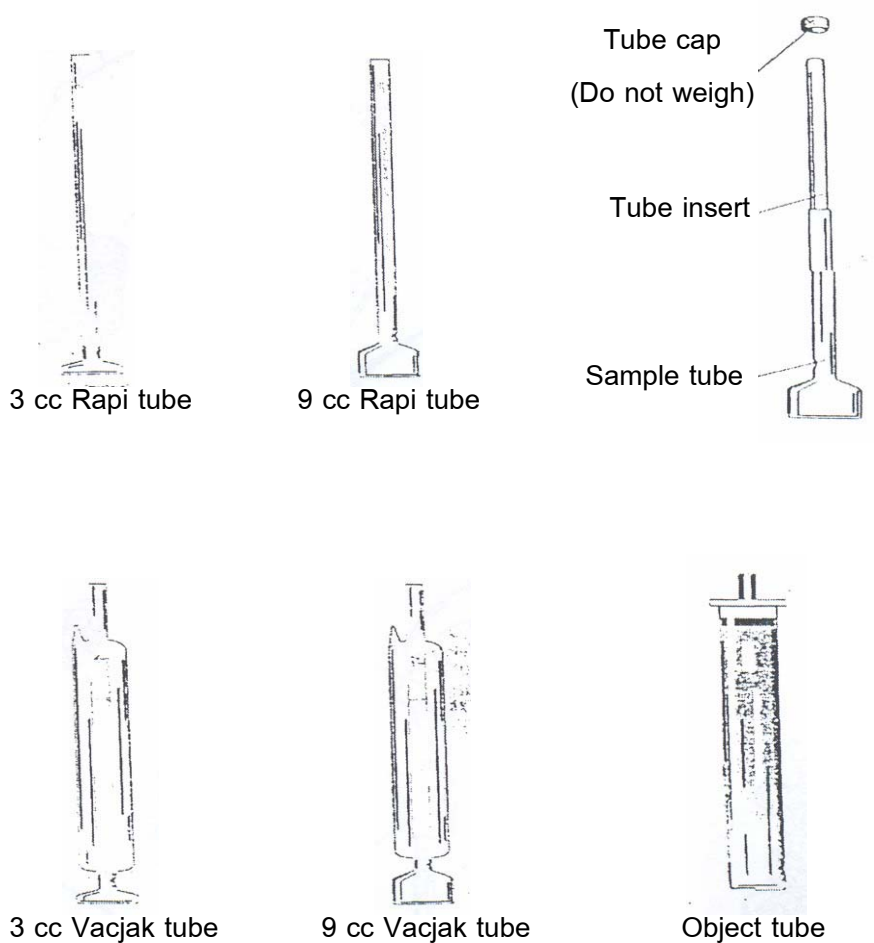
Object tube ใช้กับตัวอย่างที่เป็นของแข็งชิ้นใหญ่

9 cc Rapi tube ใช้งานทั่วไปซึ่งจะสิ้นเปลืองแก๊สมากกว่าขนาด 3 cc

3 cc Rapi tube ใช้งานทั่วไปและประหยัดแก๊ส

Vacjak tube ใช้ในกรณีที่ตัวอย่างมีรطوبةมากและใช้เวลาในการวิเคราะห์นานกว่า 8 h

ซึ่งในภาพประกอบภาคผนวกที่ 7 แสดงภาพของหลอดใส่ตัวอย่างชนิดต่างๆ รวมทั้งส่วนประกอบของหลอด



ภาพประกอบภาคผนวกที่ 7 หลอดใสสารตัวอย่างชนิดต่างๆ และส่วนประกอบของหลอด

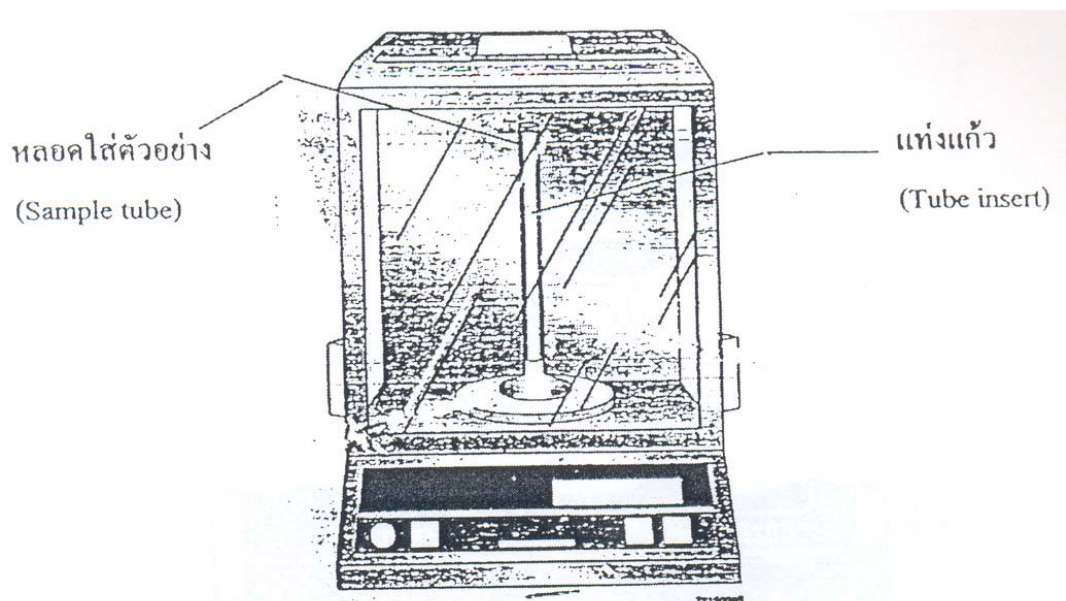
4.2 ชั่งน้ำหนักหลอดใสสารตัวอย่างพร้อมทั้งแท่งแก้ว (A) ดังแสดงในภาพประกอบภาคผนวกที่ 8

4.3 ชั่งน้ำหนักสารที่ต้องการทดสอบประมาณ 0.1-0.2 g

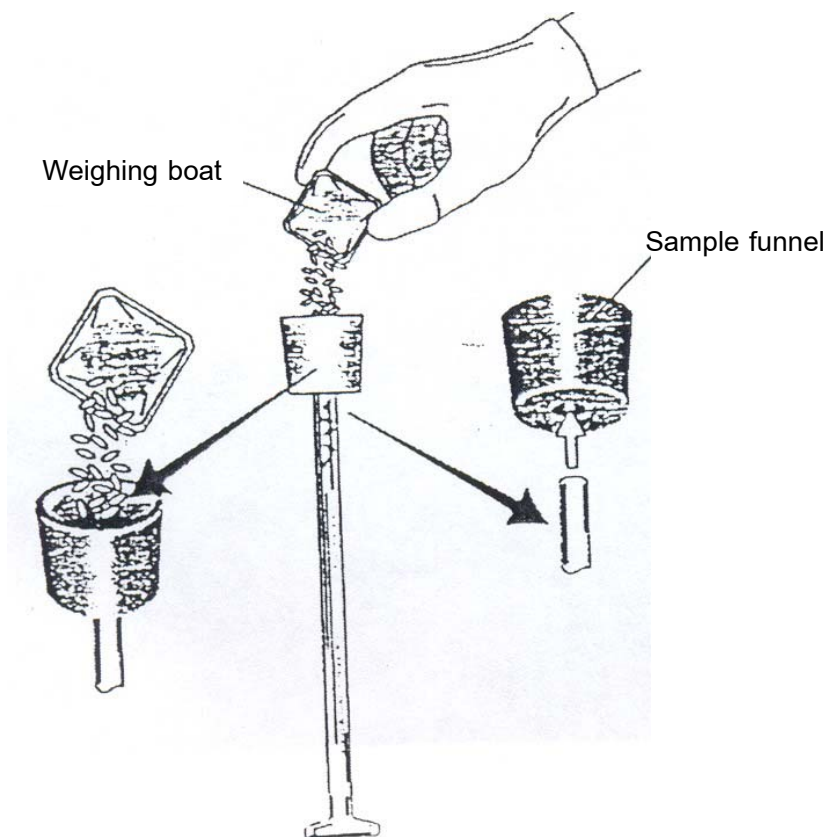
4.4 ดึงแท่งแก้วออกจากหลอดตัวอย่าง แล้วค่อยๆ นำสารตัวอย่างซึ่งน้ำหนักโดยประมาณ เทใส่ในหลอดใสสารตัวอย่างโดยใช้หลอดพลาสติก ค่อยๆ เคาะให้ตัวอย่างลงไปในกระ- เปาะแก้วดังแสดงในภาพประกอบภาคผนวกที่ 9 จากนั้นนำแท่งแก้วใส่ลงไปตามเดิม

4.5 นำหลอดตัวอย่างต่อเข้ากับชุดอุปกรณ์สำหรับ outgas ให้ใช้ความระมัดระวังในการเสียบหลอดตัวอย่างไม่ให้รั่วซึมและไม่ชนเกลียวจนแน่นเกินไป ดังแสดงในภาพประกอบภาคผนวกที่ 10

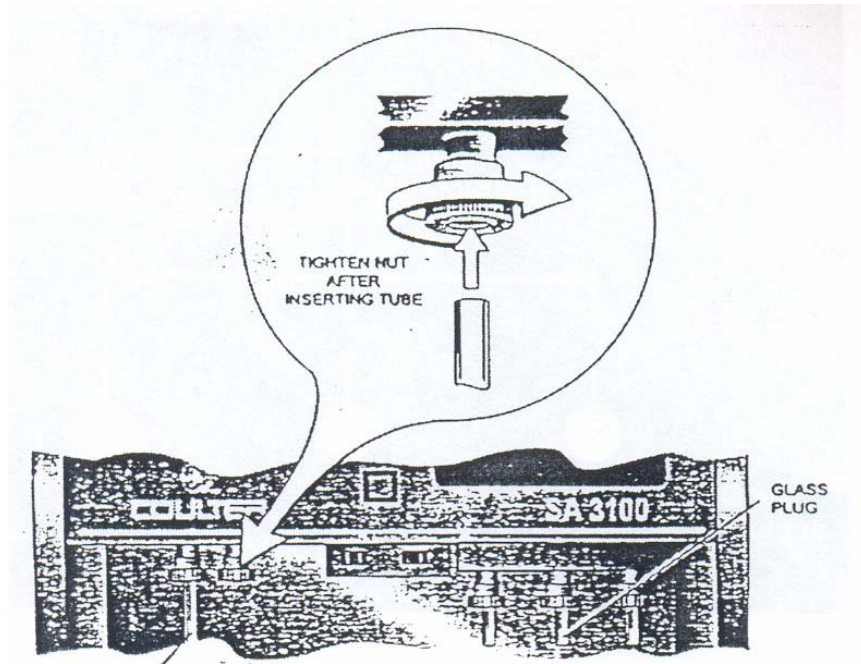
4.6 ตั้งโปรแกรม outgas จากจอเมนู โดยใช้นิ้วแตะสัมผัสที่หน้าจอเลือก outgas จะปรากฏจอ outgas ดังแสดงในภาพประกอบภาคผนวกที่ 11



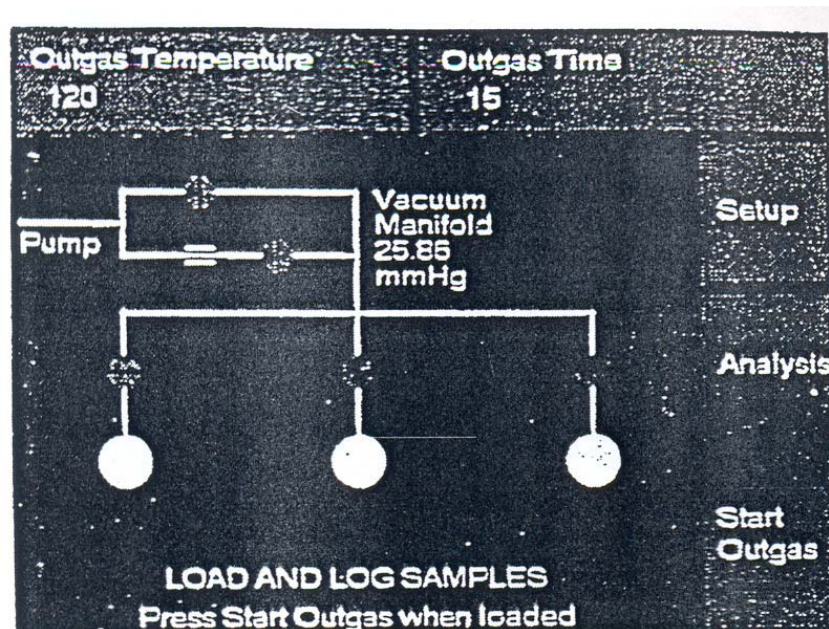
ภาพประกอบภาคผนวกที่ 8 การชั่งน้ำหนักหอดใส่สารตัวอย่างพร้อมแท่งแก้ว



ภาพประกอบภาคผนวกที่ 9 การเทสารตัวอย่างใส่ในหอดใส่สารตัวอย่าง

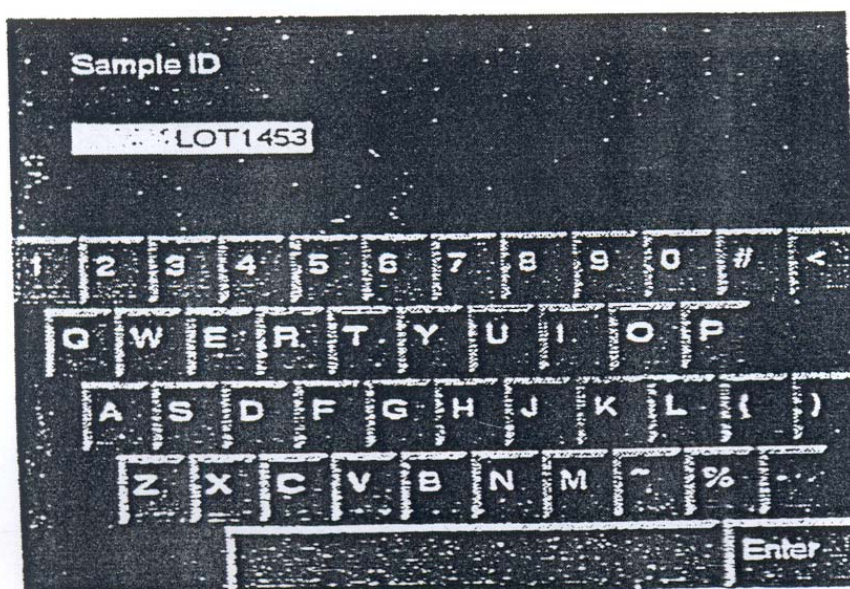


ภาพประกอบภาคผนวกที่ 10 การนำหลอดใส่สารตัวอย่างต่อกับชุดอุปกรณ์สำหรับ outgas



ภาพประกอบภาคผนวกที่ 11 ภาพหน้าจอ outgas

4.7 เครื่องวิเคราะห์นี้สามารถ outgas ได้ครั้งละ 3 ตัวอย่าง ซึ่งสามารถตั้งชื่อตัวอย่าง (Sample ID) ได้โดยใช้นิ้วสัมผัสที่รูปกระเปาะบนจอภาพ แล้วกรอกข้อมูลของตัวอย่าง เช่น Sample ID ชื่อของตัวอย่างที่ตั้งขึ้น ซึ่งแสดงดังภาพประกอบภาคผนวกที่ 12



ภาพประกอบภาคผนวกที่ 12 ภาพหน้าจอการตั้งชื่อตัวอย่าง

ส่วนข้อมูลอื่นๆของสารตัวอย่างก็ทำการกรอกเช่นเดียวกันซึ่งข้อมูลต่างๆเหล่านั้นได้แก่

Customer เจ้าของตัวอย่าง

Operator ผู้วิเคราะห์

Sample wt ยังไม่ต้องกรอกเนื่องจากยังไม่สามารถทราบน้ำหนักที่แท้จริง

Profile เลือกโปรแกรมที่ต้องการวิเคราะห์ Bet, t-plot ฯลฯ

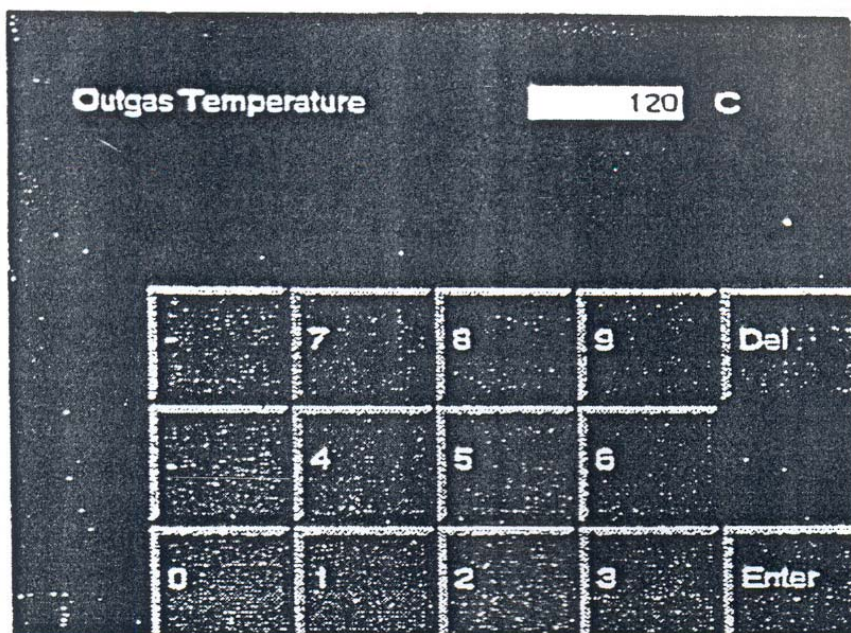
Max tem ตั้งไว้ไม่เกิน 350°C

จากนั้นกด OK เพื่อกลับไปเมนู outgas ทำการตั้งเวลาและอุณหภูมิที่จะ outgas ดังแสดงในภาพประกอบภาคผนวกที่ 13

4.8 เครื่องจะทำการ outgas ตัวอย่าง เมื่ออุณหภูมิของ manifold ถึง 45°C

เครื่องจะส่งสัญญาณให้กดปุ่ม outgas

4.9 เมื่อกระบวนการ outgas เสร็จ เครื่องจะบอกสถานะทำงานว่า Outgased ให้กด OK เมื่อต้องการนำหลอดใส่สารตัวอย่างออกจากเครื่องซึ่งใส่ขั้นตอนนี้หลอดใส่สารตัวอย่างจะร้อน



ภาพประกอบภาคผนวกที่ 13 ภาพหน้าจอการตั้งอุณหภูมิในการ Outgas

4.10 รอให้หลอดใส่สารตัวอย่างเย็นลงเท่าอุณหภูมิห้อง แล้วดึงหลอดใส่สารตัวอย่างออกจากเครื่อง ใช้ฝาจุกสีดำปิดปากหลอดใส่สารตัวอย่างเพื่อป้องกันความชื้นเข้าไปในหลอด

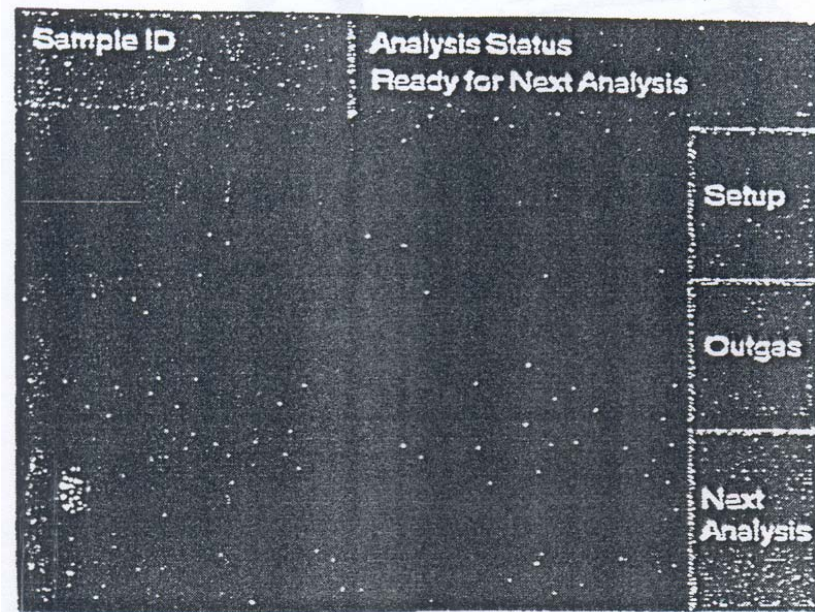
4.11 ชั่งหลอดใส่สารตัวอย่างโดยดึงฝาจุกสีดำออกก่อนชั่ง ทำการจดบันทึกน้ำหนักไว้ (B) ปิดจุกไว้ดังเดิม

4.12 ทำการคำนวณหาค่าน้ำหนักของสารที่จะวิเคราะห์จากสมการด้านล่าง

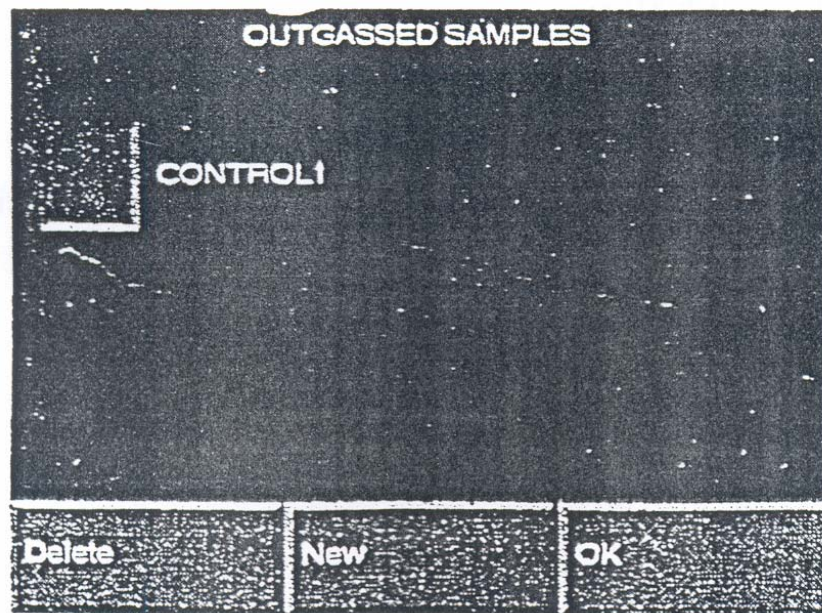
น้ำหนักสารที่วิเคราะห์ \square น้ำหนักหลอดหลัง outgas (B) – น้ำหนักหลอดก่อนชั่งสาร (A)

5. การวิเคราะห์ตัวอย่าง

5.1 นำตัวอย่างที่ outgas เสร็จแล้ว ใส่ในเครื่องโดยต่อเข้ากับด้านที่ใช้วิเคราะห์สารโดยในการวิเคราะห์แต่ละครั้งจะทำได้ครั้งละ 1 ตัวอย่าง ซึ่งก่อนใส่หลอดสารตัวอย่างเข้าไปในเครื่องต้องใส่สแตนเลสสปริงหุ้มหลอดใส่สารตัวอย่างไว้ก่อนทุกครั้ง เมื่อ Analysis status พร้อมทำการวิเคราะห์แล้วให้กด Next analysis ที่หน้าจอเมนู ดังแสดงในภาพประกอบภาคผนวกที่ 14 จากนั้นจะมีเมนูของตัวอย่างที่ผ่านการ outgas แล้ว (ข้อมูลของตัวอย่างที่ทำการ outgas แล้วจะถูกเก็บไว้โดยอัตโนมัติ) คลิกเลือกตัวอย่างที่จะทำการวิเคราะห์จากเมนูนั้น ดังแสดงในภาพประกอบภาคผนวกที่ 15

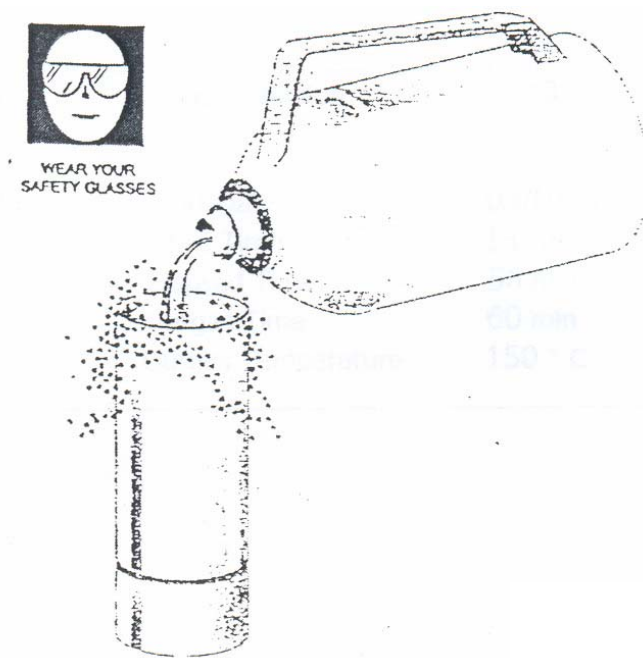


ภาพประกอบภาคผนวกที่ 14 ภาพหน้าจอเมนูก่อนการวิเคราะห์



ภาพประกอบภาคผนวกที่ 15 ภาพหน้าจอข้อมูลของตัวอย่างที่ทำการ Outgas แล้ว

5.2 ข้อมูลที่กรอกไว้ตอน outgas จะปรากฏในแต่ละ sample ID ที่ outgas แล้ว จากนั้นป้อนข้อมูลน้ำหนักของตัวอย่างที่จะทำการวิเคราะห์ซึ่งได้จากการคำนวณในข้างต้น เมื่อใส่ข้อมูลน้ำหนักแล้วกด start analysis เครื่องจะมีคำสั่งให้ใส่ตัวอย่างที่จะวิเคราะห์และเติมไนโตรเจนเหลวลงในกระติก (Dewar) สำหรับใส่ไนโตรเจนเหลว ประมาณเกือบเต็มกระติก จากนั้นวางกระติกบนฐานสำหรับวางแล้วปิดฝาครอบให้เรียบร้อย ขณะเทไนโตรเจนเหลวต้องสวมแว่นนิรภัยทุกครั้ง ภาพประกอบภาคผนวกที่ 16 แสดงการเทไนโตรเจนเหลวลงในกระติก และการสวมแว่นนิรภัย



ภาพประกอบภาคผนวกที่ 16 การเทไนโตรเจนเหลวลงในกระติก

5.3 กด OK เพื่อเริ่มการวิเคราะห์ เครื่องจะทำงานตามโปรแกรมที่ตั้งไว้ เมื่อวิเคราะห์เสร็จนำสารตัวอย่างออกจากเครื่อง

5.4 เครื่องจะถามย้ำน้ำหนักของสารตัวอย่าง หากถูกต้องแล้วกด Yes หากยังไม่ถูกต้องกด No แล้วกรอกน้ำหนักที่ถูกต้องลงไป เครื่องจะทำการคำนวณผลมาให้

5.5 รอจนการทำงานของเครื่องจบ สามารถปิดสวิทช์ off ได้ทันที แล้วปิดวาล์วหัวถึงแก๊สทุกใบ

ภาคผนวก ค

การนำเสนอผลงานที่การประชุมเสนอผลงานวิจัยบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 8
วันที่ 7-8 กันยายน 2550 ณ มหาวิทยาลัยมหิดล (ศาลายา) จ.นครปฐม

การสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดไม่มีประจุ P123 และ F127
เป็นแม่แบบ

ศศินันท์ ทองมาก สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.หาดใหญ่
จ.สงขลา 90112, โทร. 084-0659561, โทรสาร. 074-446925 และ sasinan_10@hotmail.com

จิราภรณ์ ไชยบัณฺฑิษฐ สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.หาดใหญ่
จ.สงขลา 90112, โทร.074-288364, โทรสาร. 074-446925 และ chiraphon.c@psu.ac.th

บทนำ

ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซ คือ ซิลิกาที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 2-50 nm (ระบบ IUPAC) ได้มีการสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกในปี 1992 ซึ่งได้ใช้สารลดแรงดึงผิวชนิดที่มีประจุบวก (cationic surfactant) คือ cetyltrimethylammonium bromide ($C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$, CTAB) เป็นแม่แบบ การค้นพบดังกล่าวทำให้ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซได้รับความสนใจและมีการสังเคราะห์กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น ด้านการแยก (separation) ใช้เป็นเฟสอยู่กับที่ (stationary phase) ในเครื่องแยกของเหลวสมรรถนะสูง (high performance liquid chromatography, HPLC) ด้านตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts) ใช้เป็นสารสำหรับให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเกาะเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ใช้เป็นสารแม่แบบในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ เป็นต้น ในการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนนิยมใช้สารลดแรงดึงผิวเป็นแม่แบบเนื่องจาก เมื่อสารลดแรงดึงผิวละลายน้ำและมีความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับหรือมากกว่าค่าความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ (critical micelle concentration, cmc) โมเลกุลของสารลดแรงดึงผิวจะรวมตัวเกิดเป็นไมเซลล์ โดยจะเกิดขึ้นอย่างไม่เป็นระเบียบ จนกระทั่งความเข้มข้นของสารละลายสูงขึ้นมากกว่าค่า cmc ไมเซลล์จะรวมกลุ่มกันอย่างเป็นระเบียบเกิดเป็นโครงสร้างแบบต่างๆ ขึ้นอยู่กับชนิดของสารลดแรงดึงผิวที่นำมาเป็นแม่แบบ สารลดแรงดึงผิวที่นำมาเป็นแม่แบบนั้นสามารถจำแนกได้เป็นประเภทต่างๆ เช่น สารลดแรงดึงผิวชนิดที่ส่วนหัวมีประจุลบ (anionic surfactant) สารลดแรงดึงผิวประเภทเอมีนที่เป็นกลาง สารลดแรงดึงผิวพอลิเอททิลีนออกไซด์ที่ไม่มีขั้วและบล็อกโคพอลิเมอร์ นอกจากสารลดแรงดึงผิวที่ใช้เป็นแม่แบบแล้วปัจจัยอื่นๆ ในการสังเคราะห์ก็ยังมีผลต่อโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซิลิกาด้วย เช่น Yamada และคณะ(1) พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นขนาดรูพรุนของซิลิกาก็จะเพิ่มขึ้นด้วย Ma และคณะ(2) พบว่า ethanol (EtOH) มีผลทำให้ซิลิกามีรูปร่างที่เป็นทรงกลม นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อคุณลักษณะของซิลิกา ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาถึงปัจจัยต่างๆ ที่มี

ผลต่อโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซิลิกาเพิ่มเติมจากงานวิจัยต่างๆที่ผ่านมาโดยใช้ pluronics P123($E_{20}P_{70}E_{20}$) และ pluronics F127($E_{106}P_{70}E_{106}$) เป็นแม่แบบร่วมกัน สารทั้ง 2 ตัวนี้เป็นไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ ชนิด $E_mP_nE_m$ เป็นการรวมตัวกันของส่วนที่ละลายน้ำได้ (hydrophilic part) คือ oxyethylene(OCH_2CH_2) เขียนแทนด้วย E กับส่วนที่ไม่ละลายน้ำ (hydrophobic part) คือ oxypropylene ($OCH_2CH(CH_3)$) เขียนแทนด้วย P เมื่อ m และ n คือหน่วยที่ซ้ำกัน โดยพอลิเมอร์นี้มีสมบัติเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดที่ไม่มีประจุและในการทดลองได้ใช้ tetraethyl orthosilicate (TEOS) เป็นแหล่งให้ซิลิกา มีการแปรอัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 ศึกษาถึงผลของความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริก ชนิดและความเข้มข้นของเกลืออนินทรีย์ที่เติมลงไปในระบบการสังเคราะห์ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวร่วม ความเข้มข้นของ EtOH และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์

วัตถุประสงค์

ทำการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ของเอททิลีนออกไซด์ และโพรพิลีนออกไซด์ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ และศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อคุณลักษณะของซิลิกา เช่น ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก ชนิดและความเข้มข้นของเกลืออนินทรีย์ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวร่วม ความเข้มข้นของเอทานอลและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์

วิธีการวิจัย

1.สารเคมี

สารลดแรงตึงผิวที่ใช้เป็นแม่แบบ pluronics P123($E_{20}P_{70}E_{20}$) และ pluronics F127($E_{106}P_{70}E_{106}$) สารลดแรงตึงผิวที่ใช้เป็นแม่แบบร่วม cetyltrimethylammonium bromide(CTAB) แหล่งให้ซิลิกา tetraethyl orthosilicate (TEOS) เกลือโพแทสเซียมคลอไรด์(Potassium chloride; KCl, A.R.) และเกลือโซเดียมซัลเฟต (Sodium sulphate; Na_2SO_4 , A.R.) กรดไฮโดรคลอริก(Hydrochloric acid; HCl) เอทานอล(Ethanol; EtOH) และน้ำกลั่น

2.วิธีการสังเคราะห์

ซึ่ง P123 และ F127 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 = 1:9 (ตัวอย่างที่ 1 และ 5) P123:F127 = 3:7 (ตัวอย่างที่ 2, 6 และ 9-29) P123:F127 = 5:5 (ตัวอย่างที่ 3 และ 7) P123:F127 = 7:3 (ตัวอย่างที่ 4 และ 8) เติม Na_2SO_4 0.3M (ตัวอย่างที่ 1-8) เติม Na_2SO_4 0.1M (ตัวอย่างที่ 10 และ 14-24) เติม Na_2SO_4 0.5M (ตัวอย่างที่ 11) เติม KCl 0.1M (ตัวอย่างที่ 12) เติม KCl 0.5M (ตัวอย่างที่ 13) เติม CTAB เพื่อเป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ CTAB:(P123+F127) = 1.7, 2.0, 2.3, 2.6 และ 2.9 (ตัวอย่างที่ 14, 15, 16, 17 และ 18 ตามลำดับ) เติมกรด HCl 0.3M ปริมาณ 30 □ (ตัวอย่างที่ 1-4) และเติมกรด HCl 0.5M ปริมาณ 30 □ (ตัวอย่างที่ 5-24) เติมเอทานอล (EtOH) เพื่อเป็นตัวทำละลายร่วมที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2O:EtOH = 1:1.9$ (ตัวอย่างที่ 19) $H_2O:EtOH = 1:2.2$ (ตัวอย่างที่ 20) $H_2O:EtOH = 1:5.5$ (ตัวอย่างที่ 21) และ $H_2O:EtOH = 1:7.3$ (ตัวอย่างที่ 22) เติมน้ำกลั่นปริมาณ 13 □ สำหรับทุกตัวอย่าง จากนั้นทำการกวนสารละลายจนเป็นเนื้อเดียวกันแล้วเติม TEOS โดยใช้

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ TEOS:(P123+F127) = 4:1 สำหรับทุกตัวอย่าง กวนสารละลายเป็นเวลา 15 นาที นำสารละลายไปอบที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ยกเว้นตัวอย่างที่ 22 อบไว้เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาช้า จากนั้นนำสารใส่ในขวดเทฟลอนแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ยกเว้นตัวอย่างที่ 23 อบไว้เป็นเวลา 3 วันและตัวอย่างที่ 24 อบไว้เป็นเวลา 5 วัน จากนั้นนำขวดเทฟลอนมาวางไว้ให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องแล้วกรองตะกอนที่ได้และเก็บตะกอนไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำตะกอนไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เผาตะกอนเอาพอลิเมอร์ที่เป็นแม่แบบออกเพื่อให้ซิลิกาเกิดเป็นรูพรุนที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิเป็น 2°C ต่อนาทีและให้อากาศผ่านตลอดเวลา จากนั้นนำซิลิกาที่ได้ไปตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเครื่องวิเคราะห์ต่างๆ ต่อไป

3. การตรวจสอบคุณลักษณะของซิลิกา

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(scanning electron microscope; SEM) รุ่น JSM-5800LV, JEOL ใช้วิเคราะห์โครงสร้างภายนอกของซิลิกาที่มีรูพรุน เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์(X-ray diffraction; XRD) รุ่น D8discover Bruker AXS ใช้วิเคราะห์โครงสร้างของซิลิกาที่มีรูพรุน โดยใช้ CuK α เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ซึ่งมีค่า $\lambda = 0.154$ nm และใช้ค่า 2 θ อยู่ในช่วง 0.3 ถึง 5 องศา เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว รุ่น Coulter SA3100 โดยตัวอย่างจะถูกใส่ใส่แก๊ส (deGas) ที่ 150 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

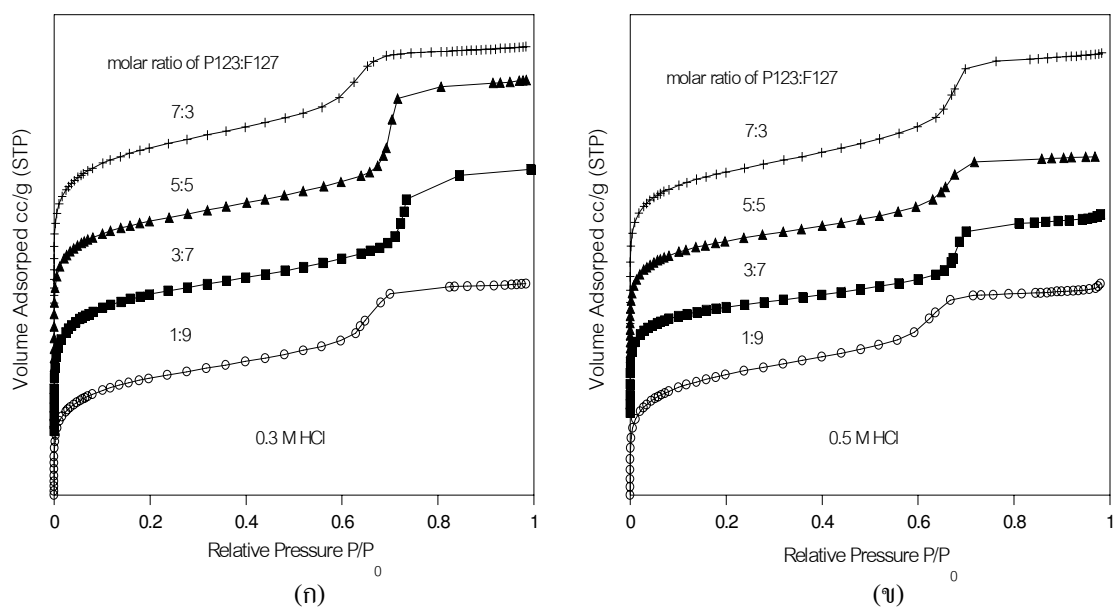
ผลการวิจัย

การวิเคราะห์ตัวอย่างที่ 1-8, 9-13, 14-18, 19-22 และ 23-24 ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวได้ค่าพื้นที่ผิว(A) ปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ(V_{meso}) ปริมาตรรูพรุนรวม(V_{pore})และรัศมีรูพรุนของซิลิกา(r_p) ดังแสดงในตารางที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 ตามลำดับ และได้กราฟ adsorption isotherms ของตัวอย่างที่ 1-24 เป็นกราฟไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซ โดยในภาพประกอบที่ 1(ก) และ 1(ข) แสดงตัวอย่างลักษณะกราฟไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ซึ่งเป็นของตัวอย่างที่ 1-8 จากการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ 9-13, 14-18, 19-22 และ 23-24 ด้วยเครื่อง XRD ได้ลักษณะของพีคดังแสดงในภาพประกอบที่ 3(ก), 3(ข), 3(ค) และ 3(ง) ได้ค่า d-spacing ดังแสดงในตารางที่ 2, 3, 4 และ 5 ตามลำดับ ส่วนในภาพประกอบที่ 2 แสดงตัวอย่างภาพ SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกและภาพประกอบที่ 4 แสดงตัวอย่างภาพ SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์

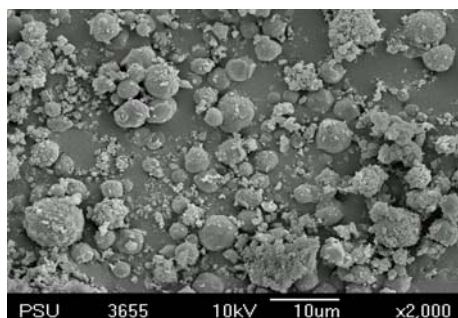
ตารางที่ 1 สมบัติพื้นที่ผิวและรัศมีรูพรุนของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นกรด HCl และอัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 ที่แตกต่างกันเป็นแม่แบบ ใช้ 0.3M HCl (ตัวอย่างที่ 1-4) และ 0.5M HCl (ตัวอย่างที่ 5-8)

Sample No.	Molar ratio P123:F127	A^a (m^2/g)	V_{meso}^b (cm^3/g)	V_{pore}^c (cm^3/g)	r_p^d (nm)
1	1:9	539	0.31	0.43	3.70
2	3:7	758	0.49	0.63	4.38
3	5:5	958	0.62	0.75	3.97
4	7:3	604	0.33	0.45	3.75
5	1:9	626	0.36	0.46	3.40
6	3:7	861	0.46	0.61	3.86
7	5:5	651	0.40	0.50	3.79
8	7:3	778	0.44	0.61	3.70

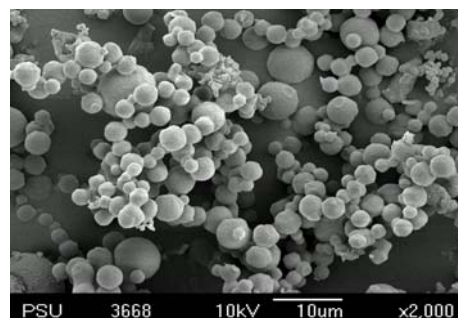
^aค่าพื้นที่ผิว ^bปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ ^cปริมาตรรูพรุนรวม ^dค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกา



ภาพประกอบที่ 1 Adsorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นกรด HCl และอัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 (ก)ใช้ 0.3M HCl (ข)ใช้ 0.5M HCl



(ก)



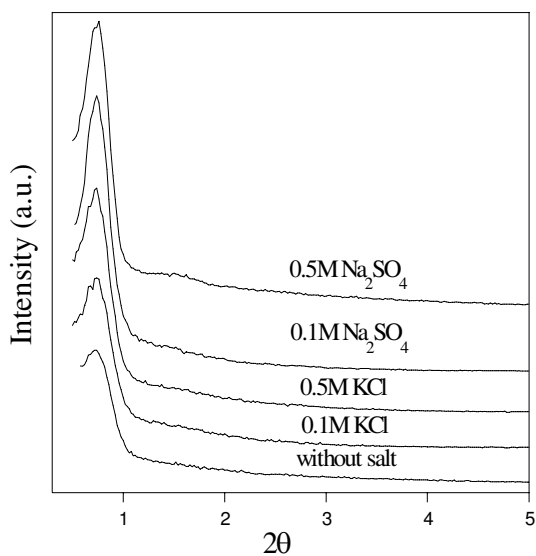
(ข)

ภาพประกอบที่ 2 ภาพ SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 = 10:90 (ก)ใช้ 0.3M HCl (ข)ใช้ 0.5M HCl

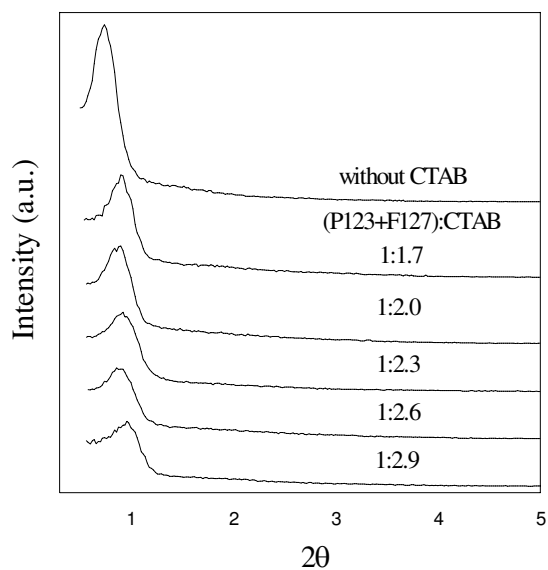
ตารางที่ 2 สมบัติพื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและค่า d-spacing ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้น และ ชนิดของเกลืออนินทรีย์ ซึ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123 :F127 = 3:7 ใช้ 0.5 M HCl ใช้ชนิด และความเข้มข้นของเกลืออนินทรีย์ที่แตกต่างกัน

Sample No.	Kind and concentration of inorganic salts	A ^a (m ² /g)	V _{meso} ^b (cm ³ /g)	V _{pore} ^c (cm ³ /g)	r _p ^d (nm)	d ₁₀₀ (nm)
9	-	566	0.38	0.48	4.81	12.42
10	0.1M Na ₂ SO ₄	802	0.52	0.68	3.92	11.76
11	0.5M Na ₂ SO ₄	975	0.63	0.76	3.81	11.61
12	0.1M KCl	1082	0.69	0.85	3.97	12.08
13	0.5M KCl	935	0.61	0.74	3.86	11.92

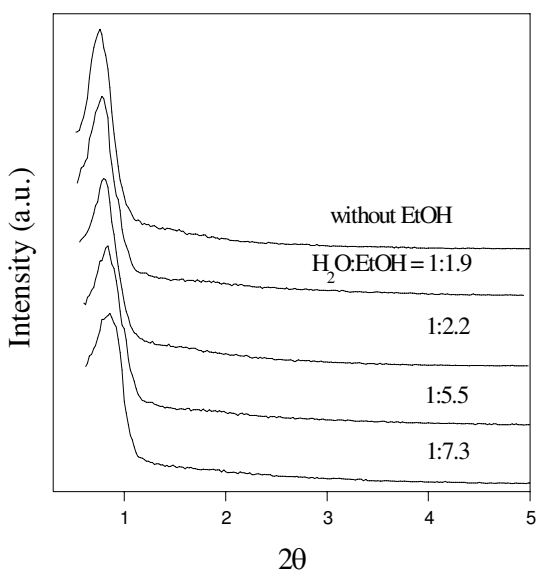
^aค่าพื้นที่ผิว ^bปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ ^cปริมาตรรูพรุนรวม ^dค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกา



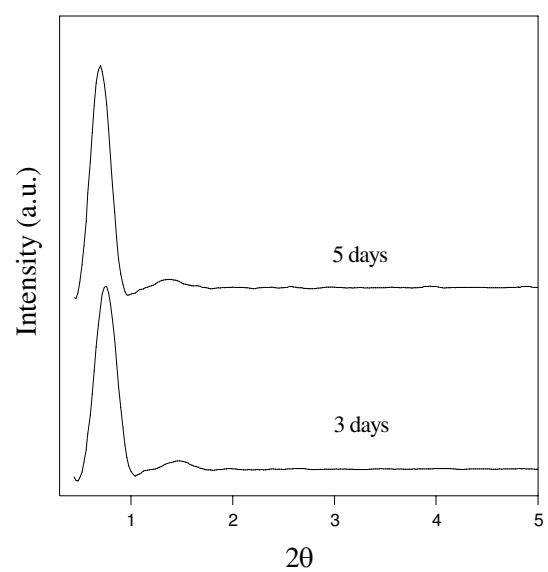
(ก)



(ข)



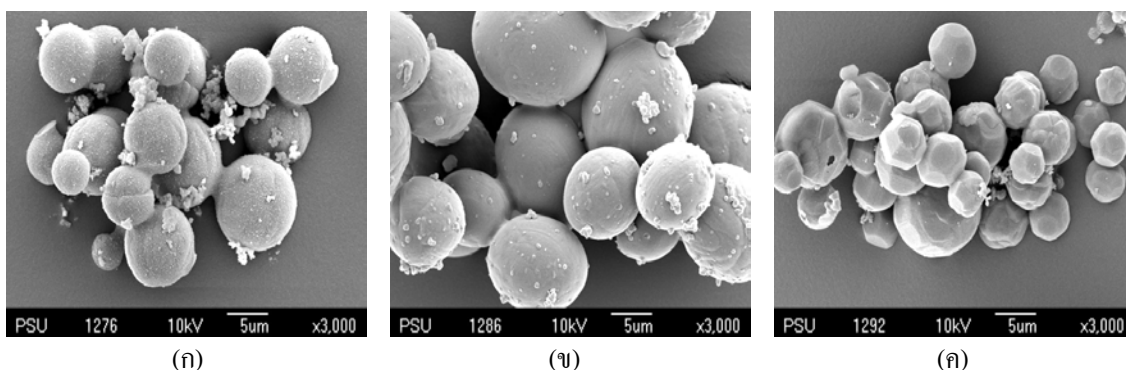
(ค)



(ง)

ภาพประกอบที่ 3 ผล XRD ของ

- (ก) ซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์
- (ข) ซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลความเข้มข้นของ CTAB
- (ค) ซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลความเข้มข้นของ ethanol
- (ง) ซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C



ภาพประกอบที่ 4 ภาพ SEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นและชนิดของเกลืออนินทรีย์ (ก) ตัวอย่างที่ 9 ซึ่งไม่มีการเติมเกลืออนินทรีย์ (ข) ตัวอย่างที่ 11 เติม 0.5M Na_2SO_4 (ค) ตัวอย่างที่ 13 เติม 0.5M KCl

ตารางที่ 3 สมบัติพื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและค่า d-spacing ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวร่วม โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123 :F127 = 3:7 ใช้ 0.5 M HCl ใช้ 0.1M Na_2SO_4 และเติม CTAB ที่อัตราส่วนโดยโมลของ(P123+F127):CTAB ต่างๆกัน

Sample No.	Molar ratio of CTAB	A^a (m^2/g)	V_{meso}^b (cm^3/g)	V_{pore}^c (cm^3/g)	r_p^d (nm)	d_{100} (nm)
14	1.7	757	0.43	0.55	3.66	9.80
15	2.0	804	0.50	0.60	3.19	9.80
16	2.3	755	0.48	0.57	3.11	9.69
17	2.6	782	0.50	0.58	2.97	9.59
18	2.9	809	0.52	0.61	2.89	9.19

^aค่าพื้นที่ผิว ^bปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ ^cปริมาตรรูพรุนรวม ^dค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกา

ตารางที่ 4 สมบัติพื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและค่า d-spacing ของซิลิกาที่สังเคราะห์เพื่อศึกษาอิทธิพลความเข้มข้นของ ethanol ซึ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 = 3:7 ใช้ 0.5 M HCl ใช้ 0.1M Na_2SO_4 และเติม EtOH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ ต่างๆกัน

Sample No.	Molar ratio $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$	A^a (m^2/g)	V_{meso}^b (cm^3/g)	V_{pore}^c (cm^3/g)	r_p^d (nm)	d_{100} (nm)
19	1:1.9	931	0.57	0.70	3.70	11.45
20	1:2.2	887	0.54	0.65	3.59	11.31
21	1:5.5	973	0.57	0.67	3.08	10.50
22	1:7.3	770	0.50	0.58	2.97	10.26

^aค่าพื้นที่ผิว ^bปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ ^cปริมาตรรูพรุนรวม ^dค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกา

ตารางที่ 5 สมบัติพื้นที่ผิว รัศมีรูพรุนและค่า d-spacing ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 = 30:70 ใช้ 0.5 M HCl ใช้ 0.1M Na₂SO₄ และใช้เวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C ต่างๆกัน

Sample No.	Time for heat (day)	A ^a (m ² /g)	V _{meso} ^d (cm ³ /g)	V _{pore} ^c (cm ³ /g)	r _p ^g (nm)	d ₁₀₀ (nm)
23	3	909	0.70	0.75	4.11	11.92
24	5	1176	0.95	0.99	4.21	12.42

^aค่าพื้นที่ผิว ^bปริมาตรรูพรุนขนาดมีโซ ^cปริมาตรรูพรุนรวม ^dค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกา

บทวิจารณ์

จากการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ 1-8 ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน พบว่าที่ความเข้มข้น 0.3M HCl เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 เพิ่มขึ้นจาก 1:9 เป็น 3:7 ขนาดของรูพรุนเพิ่มขึ้นแต่เมื่ออัตราส่วนเพิ่มขึ้นอีกจาก 3:7 เป็น 7:3 ขนาดของรูพรุนจะลดลงดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งในช่วงแรกอาจเนื่องมาจาก P123 มีส่วนที่ชอบน้ำ (E block) น้อยกว่า F127 ซึ่งเมื่อส่วนที่ชอบน้ำลดลงจะทำให้จำนวนบล็อกโคพอลิเมอร์ในไมเซลล์เพิ่มขึ้น ทำให้ไมเซลล์มีขนาดเพิ่มขึ้น รูพรุนของซิลิกาจึงมีขนาดเพิ่มขึ้นด้วย ส่วนในช่วงที่สองนั้นอาจเป็นผลมาจากเมื่ออัตราส่วนของ P123 เพิ่มขึ้นทำให้ส่วนของ corona ในไมเซลล์ซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำมีความยาวลดลง ไมเซลล์มีขนาดเล็กลง รูพรุนของซิลิกาจึงมีขนาดเล็กลงด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อความเข้มข้นของ HCl ลดลงจาก 0.5M เป็น 0.3M ขนาดรูพรุนของซิลิกาจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากกรดทำหน้าที่เร่งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของซิลิกา เมื่อความเข้มข้นกรดลดลงปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของซิลิกาจะเกิดช้าลง ซิลิกาที่จะไปจับกับสารลดแรงตึงผิวก็จะเกิดขึ้นช้าลงทำให้สารลดแรงตึงผิวมีเวลาในการรวมตัวเกิดเป็นไมเซลล์มากขึ้น ทำให้ได้ไมเซลล์ที่มีขนาดเพิ่มขึ้น รูพรุนของซิลิกาจึงมีขนาดเพิ่มขึ้นด้วย

จากภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างที่ 1-8 พบว่าโดยรวมแล้วรูปร่างของซิลิกาที่ได้เป็นทรงกลมเนื่องมาจากกรดที่ใช้ในการสังเคราะห์นั้นมีความเข้มข้นต่ำซึ่งกรดจะทำหน้าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของซิลิกา เมื่อความเข้มข้นของกรดต่ำซิลิกาจะเกิดการไฮโดรไลซิสช้าทำให้พอลิเมอร์ที่ใช้เป็นแม่แบบมีเวลาในการรวมตัวเกิดเป็นไมเซลล์มากขึ้นเป็นการเพิ่มความโค้งให้กับพื้นผิวทำให้เกิดเป็นรูปร่างแบบทรงกลมมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 เท่ากันพบว่าที่ 0.3M HCl จะมีซิลิกาที่เป็นที่รูปร่างไม่เป็นทรงกลมมากกว่าที่ 0.5M HCl ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2 เนื่องจากเมื่อใช้ 0.3M HCl ซิลิกาจะเกิดการไฮโดรไลซิสช้ามากจึงทำให้เหลือซิลิกาที่ยังไม่ได้จับกับสารลดแรงตึงผิวอยู่มาก

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าพีคของตัวอย่างที่เติมเกลือ Na₂SO₄ จะแคบและสูงกว่าพีคของตัวอย่างที่เติมเกลือ KCl และพีคของตัวอย่างที่เติม KCl ก็จะแคบและสูงกว่าพีคของตัวอย่างที่ไม่มีการเติมเกลืออนินทรีย์ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3(ก) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhan และคณะ(4) ที่พบว่า KCl จะเพิ่มความเป็นระเบียบให้กับโครงสร้างของซิลิกา

จะเห็นว่าโครงสร้างของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยมีการเติมเกลือ Na_2SO_4 นั้นจะมีความเป็นระเบียบมากที่สุดคือมีการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่สม่ำเสมอ แล้วตามมาด้วยตัวอย่างที่เติมเกลือ KCl และตัวอย่างที่ไม่เติมเกลือจะมีความเป็นระเบียบต่ำที่สุด ส่วนตัวอย่างที่มีการเติมเกลือชนิดเดียวกันพบว่าตัวอย่างที่เติมเกลือ $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ จะมีพีกที่มีความสูงและแคบใกล้เคียงกับตัวอย่างที่เติม $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4$ แต่ตัวอย่างที่เติมเกลือ 0.1M KCl จะมีพีกที่กว้างและต่ำกว่าที่เติม 0.5M HCl แต่ความแตกต่างนั้นไม่มากนัก ส่วนค่า $d\text{-spacing}$ ที่คำนวณจากสมการ $\lambda = 2d\sin\theta$ พบว่าตัวอย่างที่ไม่เติมเกลืออนินทรีย์จะมีค่า $d\text{-spacing}$ มากที่สุด ตามด้วยตัวอย่างที่เติม $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ตัวอย่างที่เติม $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ตัวอย่างที่เติม 0.1M KCl และตัวอย่างที่เติม 0.5M KCl จะมีค่า $d\text{-spacing}$ น้อยที่สุดดังแสดงในตารางที่ 2 จากภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างที่ 9-13 พบว่าตัวอย่างที่มีการเติม KCl จะได้รูปร่างของซิลิกาที่มีลักษณะที่เป็นเหลี่ยม ส่วนตัวอย่างที่มีการเติม Na_2SO_4 และตัวอย่างที่ไม่มีการเติมเกลืออนินทรีย์จะได้รูปร่างของซิลิกาที่มีลักษณะที่เป็นทรงกลมดังแสดงในภาพประกอบที่ 4

การศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวร่วม(cosurfactant)ซึ่งทำการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ 14-18 ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนพบว่าเมื่ออัตราส่วนของ CTAB เพิ่มขึ้น ขนาดของรูพรุนจะลดลง ค่า $d\text{-spacing}$ ก็จะลดลงด้วยดังแสดงในตารางที่ 3 เนื่องจาก CTAB มีความเป็นขั้วบวกเมื่อเข้าไปรวมตัวเกิดเป็นไมเซลล์ร่วมกับ P123 และ F127 จะทำให้ไมเซลล์นั้นมีความชอบน้ำมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับไมเซลล์ที่ไม่มี CTAB รวมอยู่ด้วย เมื่อความชอบน้ำเพิ่มมากขึ้นจนกระทั่งทำให้ไมเซลล์แตกออกก็จะทำให้ไมเซลล์มีขนาดเล็กลงด้วยเหตุนี้เมื่อซิลิกามาจับกับไมเซลล์ที่มีขนาดเล็กแล้วเผาเอาสารลดแรงตึงผิวที่เป็นไมเซลล์ขนาดเล็กนั้นออกก็จะเป็นผลให้ขนาดรูพรุนของซิลิกาตกลงด้วย จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าเมื่ออัตราส่วนของ CTAB เพิ่มขึ้น พีกจะกว้างและต่ำลงดังแสดงในภาพประกอบที่ 3(ข) แสดงว่าความเป็นระเบียบของโครงสร้างลดลงเนื่องมาจากเมื่อปริมาณของส่วนที่ชอบน้ำเพิ่มขึ้นมากทำให้ไมเซลล์แตกออก จะเป็นการทำลายความสม่ำเสมอของโครงสร้างซิลิกา ซึ่งจะสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhan และคณะ(4) ที่ใช้ P123 เป็นแม่แบบร่วมกับ CTAB ในการสังเคราะห์ซิลิกาและพบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ CTAB เพิ่มขึ้นขนาดของรูพรุนและความเป็นระเบียบของโครงสร้างซิลิกาจะลดลง

การศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายร่วม(cosolvent)ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ 19-22 ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนพบว่าเมื่ออัตราส่วนของ EtOH เพิ่มขึ้นค่าปริมาตรรูพรุนของซิลิกาจะลดลงและค่า $d\text{-spacing}$ ก็จะลดลงด้วยดังแสดงในตารางที่ 4 เนื่องจาก EtOH มีผลต่อการลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของแหล่งให้ซิลิกาทำให้ซิลิกาไปจับกับสารลดแรงตึงผิวได้ช้าลง พอลิเมอร์ที่ใช้เป็นแม่แบบจึงมีเวลาในการรวมตัวเกิดเป็นไมเซลล์เพิ่มขึ้นแต่เมื่อความเข้มข้นของ EtOH เพิ่มขึ้นไมเซลล์จะมีขนาดใหญ่ขึ้นจนกระทั่งแตกออกและเกิดเป็นไมเซลล์ที่มีขนาดเล็กลงดังนั้นจึงทำให้รูพรุนมีขนาดเล็กลง ซึ่งจะสอดคล้องกับงานวิจัยของ Katiyar และคณะ(3) ที่พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ EtOH จาก 20 ml เป็น 30 ml และ 40 ml จะทำให้รูพรุนของซิลิกามีขนาดเล็กลง จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าเมื่ออัตราส่วนของ EtOH เพิ่มขึ้น พีกจะกว้างและต่ำลงดังแสดงในภาพประกอบที่ 3(ค) ซึ่งแสดงว่าโครงสร้างมีความสม่ำเสมอลดลง เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของ EtOH เพิ่มขึ้นและไมเซลล์แตกออกจะทำให้เกิดการเสียโครงสร้างในการจัดเรียงตัวของไมเซลล์ทำให้ความสม่ำเสมอของโครงสร้างซิลิกาที่ได้ลดลงด้วย

การศึกษาอิทธิพลของเวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ 23-24 ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนพบว่าเมื่อเวลาในการอบเพิ่มขึ้นค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกาจะเพิ่มขึ้นและค่า d-spacing ก็เพิ่มขึ้นด้วยดังแสดงในตารางที่ 5 เนื่องจากโครงสร้างของผนังรูพรุนจะเกิดการรวมตัวกันแน่นมากขึ้นทำให้ผนังรูพรุนหดตัวขนาดของรูพรุนจึงเพิ่มขึ้น จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าเมื่อเวลาในการอบสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นพีคจะยังคงแคบและสูงดังแสดงในภาพประกอบที่ 3(ง) ให้ทราบว่าถึงแม้ขนาดของรูพรุนจะเพิ่มขึ้นแต่ซิลิกาก็ยังมีโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Chen และคณะ(5) ที่พบว่าเมื่อเวลาในการอบสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกาจะเพิ่มขึ้นและ โครงสร้างของซิลิกาจะไม่สูญเสียความเป็นระเบียบ

บทสรุป

จากการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ P123 และ F127 เป็นแม่แบบและใช้ TEOS เป็นแหล่งให้ซิลิกา เพื่อศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อขนาดรูพรุน รูปร่างและ โครงสร้างของซิลิกา พบว่า

- 1.เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 เพิ่มขึ้นจาก 1:9 เป็น 3:7 มีผลให้ค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกาเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 เพิ่มขึ้นจาก 3:7 เป็น 5:5 และ 7:3 พบว่าค่ารัศมีรูพรุนของซิลิกามีค่าลดลง ส่วนรูปร่างของซิลิกาที่ได้จะเป็นทรงกลม
- 2.เมื่อความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกเพิ่มขึ้นจาก 0.3M เป็น 0.5M มีผลให้ขนาดรูพรุนของซิลิกาลดลงและซิลิกามีลักษณะเป็นทรงกลมมากขึ้น
- 3.เมื่อเติม Na_2SO_4 มีผลให้โครงสร้างมีความเป็นระเบียบมากกว่าเมื่อเติม KCl และไม่เติมเกลืออนินทรีย์
- 4.KCl มีผลให้รูปร่างของซิลิกามีลักษณะเป็นเหลี่ยม ส่วน Na_2SO_4 พบว่าซิลิกาที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม เช่นเดียวกับการไม่เติมเกลืออนินทรีย์
- 5.เมื่ออัตราส่วนของ CTAB เพิ่มขึ้น มีผลให้ขนาดรูพรุนของซิลิกาและความเป็นระเบียบของโครงสร้างลดลง
- 6.เมื่ออัตราส่วนของ ethanol เพิ่มขึ้น มีผลให้ขนาดรูพรุนของซิลิกาและความเป็นระเบียบของโครงสร้างลดลง
- 7.เมื่อเวลาในการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100°C เพิ่มขึ้น มีผลให้ขนาดรูพรุนของซิลิกาและความเป็นระเบียบของโครงสร้างเพิ่มขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่ให้ทุนอุดหนุนในการทำวิจัย ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เตาเผาอุณหภูมิสูงและเครื่องวัดพื้นที่ผิว Counter 3100

เอกสารอ้างอิง

1. Yamada T, Zhou H, Asai K, Honma I. Pore size controlled mesoporous silicate powder prepared by triblock copolymer templates. *J Mater Sci Lett* 2002;56:93-96.
2. Ma Y, Qi L, Ma J, Wu Y, Liu O, Chen H. Large pore mesoporous silica spheres: synthesis and application in HPLC. *Colloids Surf A Physicochem En Asp* 2003;229:1-8.
3. Katiyar A, Yadav S, Smirniotis PG, Pinto NG. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *J Chromatogr A* 2006;1122:13-20.
4. Zhan WH, Zhan L, Xiu J, Shen Z, Li Y, Yin P et al. Pore size design of ordered mesoporous silicas by controlling micellar properties of triblock copolymer $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$. *Microporous Mesoporous Mater* 2006;89:179-185.
5. Chen D, Li Z, Yu C, Shi Y, Zhan Z, Tu B et al. Nonionic block copolymer and anionic mixed surfactants directed synthesis of highly ordered mesoporous silica with bicontinuous cubic structure. *Chem Mater* 2005;17:3228-3234.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นางสาวศศิรินทร์ ทองมาก		
รหัสประจำตัวนักศึกษา	4822073		
วุฒิการศึกษา			
วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา	
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมี)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2548	

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

ศศิรินทร์ ทองมาก และจิราภรณ์ ไชยบุญดิษฐ์. 2550. การสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซโดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดไม่มีประจุ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ. การประชุมเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 8. มหาวิทยาลัยมหิดล (ศาลายา).