

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

ในปี 1951 ได้มีการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ที่รู้จักในชื่อ Pluronic โดย Wyandotte Chemicals Corporation คือบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิด $E_mP_nE_m$ เป็นการรวมกันของส่วนที่ละลายน้ำได้ (hydrophilic part) คือ poly(oxyethylene)(OCH₂CH₂) เขียนแทนด้วย E กับส่วนที่ไม่ละลายน้ำ (hydrophobic part) คือ poly(oxypropylene)(OCH₂CH(CH₃)) เขียนแทนด้วย P เมื่อ m และ n คือหน่วยที่ซ้ำกัน (repeating unit) พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (nonionic surfactant) ต่อมาในปี 1955 บริษัทเดียวกัน ได้สังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิด $E_mB_nE_m$ ส่วนที่ไม่ละลายน้ำ คือ poly(oxybutylene)(OCH₂CH(C₂H₅)) เขียนแทนด้วย B แต่พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ส่วนใหญ่จะใช้ในงานวิจัย ไม่ใช่เพื่อการค้า และในปี 1992 Dow Chemical Company ได้สังเคราะห์ไดบล็อก (diblock) E_mB_n และไตรบล็อก (triblock) $E_mB_nE_m$ เพื่อการค้า และได้มีการศึกษาสมบัติของบล็อกโคพอลิเมอร์กันอย่างแพร่หลาย Szymanski และคณะศึกษาสมบัติของ E/B โคพอลิเมอร์ ทั้งไดบล็อกและไตรบล็อก นอกจากนี้ในการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดนี้ จะสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา anionic polymerization ในการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์โดยใช้ alkylene oxide เริ่มได้รับความสนใจในมหาวิทยาลัย Manchester ในปี 1950 เป็นต้นมา โดย Gee และคณะได้ศึกษาเกี่ยวกับกลไกของปฏิกิริยา anionic polymerization ของ propylene oxide และได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายในเวลาต่อมา โดยส่วนใหญ่จะศึกษาผลของโครงสร้าง (EP, PEP และ EPE) และความยาวของบล็อก งานวิจัยของมหาวิทยาลัย Manchester ได้เตรียม E/B บล็อกโคพอลิเมอร์และศึกษาการรวมกัน (self-assembly) ในสารละลายและศึกษาผลของโครงสร้าง (EB, EBE, BEB และ cyclo-BE) (Booth, 2000)

ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซ คือ ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาด 2-50 นาโนเมตร มีการสังเคราะห์ครั้งแรกในปี 1992 โดย Mobil และคณะ เป็นผู้ริเริ่มการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซ (mesoporous silica) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุบวก (cationic surfactant) คือ cetyltrimethylammonium bromide ($[C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3]Br^-$, CTAB) เป็นแม่แบบ

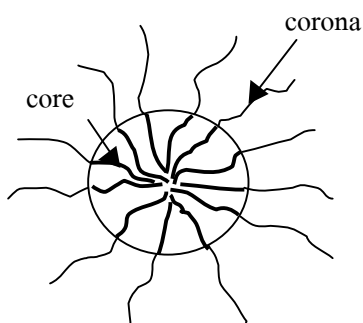
จากการค้นพบดังกล่าว ทำให้ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางจนถึงปัจจุบันและได้มีการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซกันอย่างแพร่หลาย เนื่อง

จากสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น ด้านการแยก (separation) ใช้เป็นเฟสอยู่กับที่ (stationary phase) ในเครื่องแยกของเหลวสมรรถนะสูง (high performance liquid chromatography, HPLC) (Ma et al, 2003) ด้านตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts) ใช้เป็นสารสำหรับให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอีตเกาะ เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น (James, 2003) ใช้เป็นสารแม่แบบในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Shin et al, 2001) ด้านการแพทย์ใช้เป็นวัสดุควบคุมการปล่อยยาเข้าสู่ร่างกายผู้ป่วย (Xue et al, 2004) งานด้านตรวจจับแก๊สพิษหรือความชื้น (Bearzotti et al, 2004) และงานด้านไฟฟ้าเนื่องจากมีค่า dielectric constant ต่ำ (Yu et al, 2004) เป็นต้น

สารลดแรงตึงผิวมีบทบาทสำคัญในการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซ เนื่องจากมีผลต่อโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซิลิกา สารลดแรงตึงผิวที่นิยมใช้เป็นแม่แบบ เช่น สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุบวก เช่น CTAB และสารลดแรงตึงผิวชนิดที่ไม่มีประจุ (non-ionic surfactant) เช่น ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิด $E_mP_nE_m$ ไคบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิด E_mB_n และไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิด $E_mB_nE_m$ (Tattershall et al, 2001; Yu et al, 2003.)

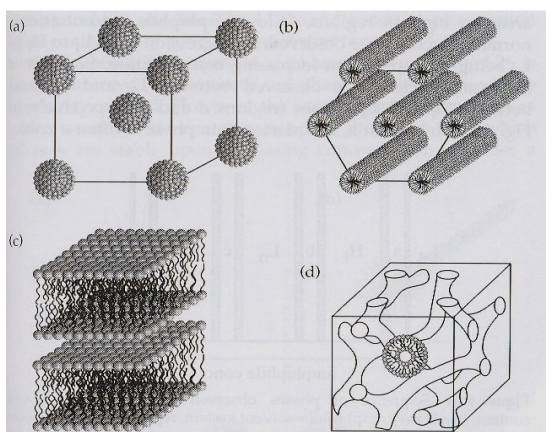
นอกจากนี้พบว่าอุณหภูมิ การกวนสารละลาย ชนิดของเกลือ ความเป็นกรด และอัตราส่วนของสารในการสังเคราะห์ มีผลต่อโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซิลิกาเช่นกัน (Yu et al, 2004)

ในการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนนิยมใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นแม่แบบเนื่องจากเมื่อสารลดแรงตึงผิวละลายน้ำ และมีความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับหรือมากกว่าค่าความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ (critical micelle concentration, cmc) โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะรวมตัวเกิดเป็นไมเซลล์ โดยไมเซลล์จะประกอบด้วย 2 ส่วนคือ ส่วนใจกลาง (core) ของไมเซลล์ ซึ่งเป็นส่วนที่ไม่ละลายน้ำ และส่วนรอบนอก (corona) ของไมเซลล์ ซึ่งเป็นส่วนที่สามารถละลายน้ำได้ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.1



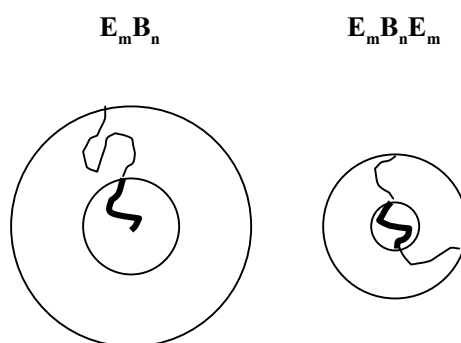
ภาพประกอบที่ 1.1 โครงสร้างของไมเซลล์ทรงกลม

ไมเซลล์ที่เกิดขึ้นในสารละลายจะไม่เป็นระเบียบ แต่ที่ความเข้มข้นสูงขึ้นไปมากกว่าค่า cmc ไมเซลล์จะรวมกลุ่มกันอย่างมีระเบียบ นั่นคือ ค่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดเจล (critical gel concentration, cgc) สารลดแรงตึงผิวจะรวมตัวกันเกิดเป็น โครงสร้างแบบต่างๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับค่า m และ n เช่น body-centered cubic (bcc), face-centered cubic (fcc), hexagonal, lamellar และ bicontinuous cubic ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.2



ภาพประกอบที่ 1.2 โครงสร้างแบบต่างๆของไมเซลล์ (a) body-centered cubic (bcc) ,
(b) hexagonal , (c) lamellar , (d) bicontinuous cubic
(Hamley, 2000)

สำหรับบล็อกโคพอลิเมอร์ ที่มีส่วน B_n ซึ่งเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ ยาวเท่ากันแต่มีโครงสร้างต่างกัน คือ $E_m B_n$ และ $E_m B_n E_m$ ขนาด core ของไมเซลล์ที่ได้จะต่างกัน โดย $E_m B_n$ จะมีขนาด core ของไมเซลล์ที่มีขนาดใหญ่กว่า $E_m B_n E_m$ เนื่องจากในการเกิดไมเซลล์ของ $E_m B_n E_m$ ส่วน E_m ซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำ ทั้งสองส่วนของ $E_m B_n E_m$ ของจะอยู่บริเวณส่วน corona ของไมเซลล์ ซึ่งทำให้ความยาวของส่วน B_n ลดลงเหลือครึ่งหนึ่ง จึงส่งผลให้บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิด $E_m B_n E_m$ มีขนาด core ของไมเซลล์เป็นครึ่งหนึ่งของ $E_m B_n$ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.3 โดยขนาด core ของไมเซลล์จะมีขนาดเท่ากับขนาด core ของรูพรุนของซิลิกา



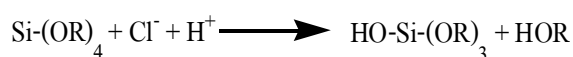
ภาพประกอบที่ 1.3 การเกิดไมเซลล์ที่ต่างกันของ $E_m B_n$ และ $E_m B_n E_m$

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นสารลดแรงดึงผิวชนิดไม่มีประจุเป็นแม่แบบในการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซ (mesoporous silica) โดยเปรียบเทียบความแตกต่างของโครงสร้างและชนิดของบล็อกโคพอลิเมอร์ ที่มีผลต่อซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ โดยบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดไดบล็อกโคพอลิเมอร์ คือ $E_m B_n$ และไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ คือ $E_m B_n E_m$ และ $E_m P_n E_m$ และใช้สารลดแรงดึงผิวชนิดที่มีประจุบวก คือ CTAB และนอกจากนี้ยังศึกษาปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซิลิกา เช่น ระยะเวลาในการกวนสารละลาย ความเข้มข้นของกรด และอัตราส่วนของสารในการสังเคราะห์

ในการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซ จะต้องมีสารที่เป็นแหล่งให้ซิลิกา โดยสารที่เป็นแหล่งให้ซิลิกามีหลายชนิด เช่น tetramethyl orthosilicate (TMOS), tetraethyl orthosilicate (TEOS), tetrapropyl orthosilicate (TPOS), tetrabutyl orthosilicate (TBOS) และ sodium metasilicate ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$) เป็นต้น ในการเลือกใช้แหล่งให้ซิลิกาจะขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ในการนำไปใช้งาน ในงานวิจัยนี้ใช้ TEOS เป็นแหล่งให้ซิลิกา

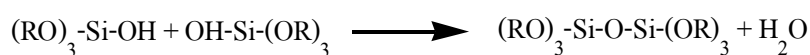
สารที่เป็นแหล่งให้ซิลิกาจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่นโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส



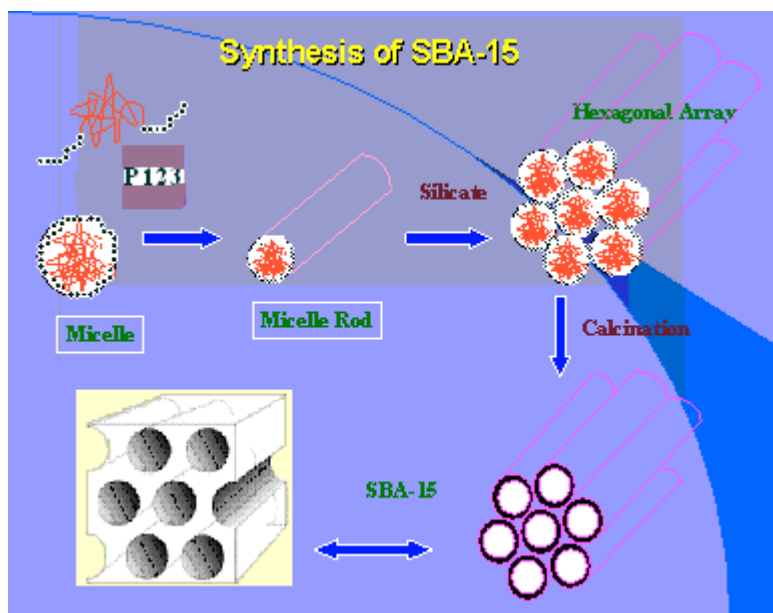
เช่น $\text{OR} = \text{OCH}_2\text{CH}_3$ และ OCH_3 เป็นต้น

ปฏิกิริยาควบแน่น



ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่นของแหล่งให้ซิลิกา จะเกิดการรวมกัน (cooperative assembly) กับไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว ทำให้โครงสร้างของซิลิกาที่ได้จะมีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างของไมเซลล์ที่เกิดขึ้นในสารละลายเข้มข้น หลังจากนั้นเผาสารลดแรงตึงผิวออกที่อุณหภูมิสูง (calcination) จะได้ซิลิกาที่มีรูพรุนเกิดขึ้น

จากภาพประกอบ 1.4 เมื่อสารละลายที่ประกอบด้วยโมเลกุลของ P123 มีความเข้มข้นมากกว่าหรือเท่ากับค่า cmc โมเลกุลของ P123 จะรวมตัวกันเกิดเป็นไมเซลล์ทรงกลม และเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสูงขึ้น ไมเซลล์จะจัดเรียงตัวเป็นแบบแท่งและรวมตัวเกิดเป็นโครงสร้างแบบ hexagonal หลังจากนั้นเติมสารที่เป็นแหล่งให้ซิลิกา โดยสารที่เป็นแหล่งให้ซิลิกาจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่นกับไมเซลล์ทำให้โครงสร้างของซิลิกาที่ได้มีโครงสร้างแบบ hexagonal คล้ายกับโครงสร้างของไมเซลล์ หลังจากนั้นเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อกำจัดเอา P123 ออก จะได้ซิลิกาที่โครงสร้างแบบ hexagonal เกิดขึ้น



ภาพประกอบที่ 1.4 การสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้ P123 ($E_{20}P_{70}E_{20}$) เป็นแม่แบบ

(www.alpha.che.uc.edu)

1.2 ตรวจสอบเอกสาร

1.2.1 พอลิเมอร์ (polymer)

คำว่า polymer มาจากคำกรีกสองคำ คือ poly แปลว่า หลายๆหรือมาก และ mer แปลว่า หน่วยหรือส่วน ดังนั้นพอลิเมอร์จึงเป็นสารที่มีโมเลกุลใหญ่มาก และโมเลกุลเหล่านี้ประกอบด้วยหน่วยที่ซ้ำๆกัน (repeating unit) เป็นจำนวนมาก

พอลิเมอร์แบ่งตามลักษณะการจัดตัวของโมโนเมอร์ได้เป็น 2 กลุ่มคือ

1.2.1.1. โฮโมพอลิเมอร์ (homopolymer) ในสายโซ่โมเลกุลประกอบด้วยโมโนเมอร์ชนิดเดียวเท่านั้น เช่น ถ้าโมโนเมอร์เป็น A สายโซ่โมเลกุลจะเป็น



1.2.1.2. โคพอลิเมอร์ (copolymer) ในสายโซ่โมเลกุลประกอบด้วยหน่วยที่ซ้ำๆกัน (repeating unit) ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป โคพอลิเมอร์สามารถแบ่งได้ 4 แบบตามลักษณะการจัดเรียงตัวของหน่วยที่ซ้ำๆกัน คือ

(i) **โคพอลิเมอร์แบบสลับ (alternating copolymer)** เช่น เมื่อ A และ B เป็นหน่วยที่ซ้ำๆกัน ในสายโซ่จะประกอบด้วย A และ B สลับกันไปอย่างเป็นระเบียบ



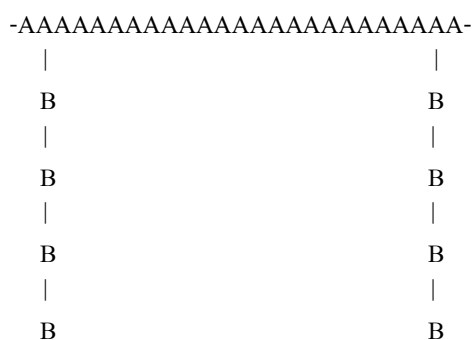
(ii) โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (random copolymer) เช่น เมื่อ A และ B เป็นหน่วยที่ซ้ำกัน ในสายโซ่จะประกอบด้วย A และ B ปะปนกันไปอย่างไม่เป็นระเบียบ



(iii) โคพอลิเมอร์แบบบล็อก (block copolymer) ในสายโซ่โมเลกุลประกอบด้วยหน่วยที่ซ้ำกัน 2 ชนิด แต่ละชนิดจะอยู่กันเป็นกลุ่มๆ ในสายโซ่พอลิเมอร์

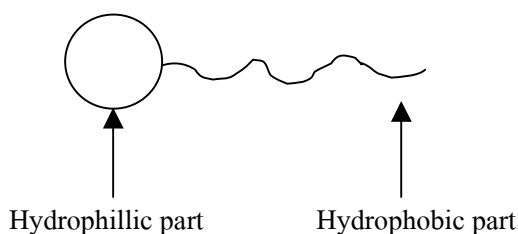


(iiii) โคพอลิเมอร์แบบกราฟ (graft copolymer) มีลักษณะเป็นสายโซ่โมเลกุลที่มีกิ่งแยกจากสายโซ่หลัก



1.2.2 สารลดแรงตึงผิว (surfactant)

สารลดแรงตึงผิวเป็นสารที่มีสมบัติในการดูดซับได้สูงที่พื้นผิวระหว่างวัฏภาค ทำให้แรงตึงผิว (surface tension) ของสารละลายต่ำลง โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะประกอบด้วยส่วนหัวหรือส่วนที่ชอบน้ำ และส่วนหางหรือส่วนไม่ชอบน้ำ ดังแสดงในภาพประกอบ 1.5 ส่วนไม่ชอบน้ำ เช่น ไฮโดรคาร์บอน หรือฟลูออโรคาร์บอน และส่วนชอบน้ำ เช่น หมู่ฟังก์ชันของอินทรีย์เคมี เช่น พวกที่มีออกซิเจนได้แก่ กรดคาร์บอกซิลิก เอสเตอร์ อีเทอร์ หรือแอลกอฮอล์ พวกที่มีซัลเฟอร์ได้แก่ กรดซัลโฟนิก ซัลเฟต นอกจากนี้ยังมี ฟอสฟอรัส ไนโตรเจนหรือเฮโลเจน



ภาพประกอบ 1.5 โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว

สามารถแบ่งชนิดของสารลดแรงตึงผิวตามชนิดของส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic part) ของโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว ได้เป็น 4 กลุ่ม คือ สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ส่วนหัวมีประจุเป็นบวก (cationic Surfactant) สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ส่วนหัวมีประจุเป็นลบ (anionic surfactant) สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ส่วนหัวไม่มีประจุ (non-ionic surfactant) และ สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ส่วนหัวมีทั้งประจุบวกและลบ (switterionic surfactant) (จินคาร์ตัน, 2544)

1.2.2.1 สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ส่วนหัวมีประจุเป็นลบ (Anionic Surfactant) เช่นเกลือของโซเดียม (sodium) โพแทสเซียม (potassium) แอมโมเนียม (ammonium) และกรดไขมัน (fatty acid) สารอนุพันธ์ (derivative) ซัลเฟต (sulphate) และซัลโฟเนต (sulphonate) ของสารประกอบพว กอะลิฟาติก (aliphatic) อะริล อะลิฟาติก (aryl aliphatic) หรือสารประกอบพวกแนฟทีนิก (naphthenic)

1.2.2.2 สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ส่วนหัวมีประจุเป็นบวก (Cationic Surfactant) ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เช่น ควอเทอร์นารีไนโตรเจน (quarternary nitrogen) ซึ่งอัลคิลแอมโมเนียมเฮไลด์ (alkylammonium halides) และเตตระอัลคิลแอมโมเนียมเฮไลด์ (tetra-alkylammonium halides) เป็นสารที่ใช้มากที่สุดในกลุ่มนี้ อัลคิลแอมโมเนียมเฮไลด์ ได้แก่ โดเดซิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (dodecyl ammonium bromide, DAB) (กฤษณี, 2546)

1.2.2.3 สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ส่วนหัวไม่มีประจุ (Non-ionic Surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดที่ส่วนหัวไม่มีประจุ แต่สามารถละลายน้ำได้เนื่องจากมีส่วนที่มีความเป็นขั้วสูง เช่น oxyethylene-oxybutylene diblock copolymer

1.2.2.4 สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ส่วนหัวมีทั้งประจุบวกและลบ (Switterionic Surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่สามารถเป็นได้ทั้งชนิดที่มีประจุบวกหรือลบ ขึ้นกับค่าพีเอช (pH) ของตัวกลาง เช่น กรดอะโรมาติก อะมิโนซัลโฟนิก (aromatic aminosulphonic acid) $RN^+H_2CH_2COO^-$ (long-chain Amino Acid) และ $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$ (sulfobetaine)

ตัวอย่างชนิดของส่วนหางมีดังนี้

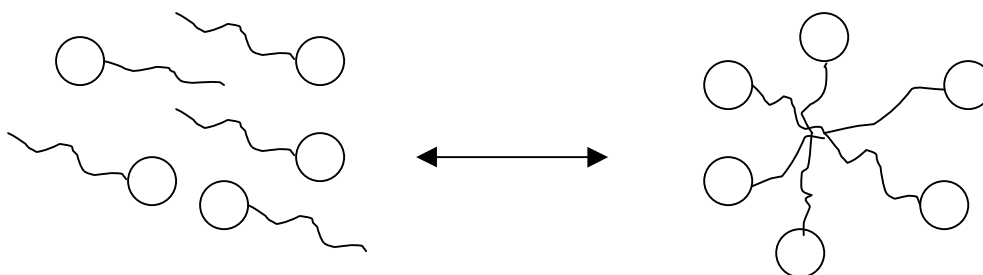
- Long, straight Chain Alkyl Groups
- Branched Chain Alkyl Groups
- Alkylbenzenes
- Alkylnaphthalenes
- Fluoroalkyl Groups
- Polydimethylsiloxenes
- High Molecular Weight Polyoxypropylene Glycol Derivatives

1.2.3 สมบัติทางฟิสิกส์ของสารละลายของสารลดแรงตึงผิว

ปัจจัยที่มีผลทำให้สารลดแรงตึงผิวเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มที่เรียกว่าไมเซลล์ ได้แก่ แรงทางไฟฟ้า (electrostatic force) และแรงไฮโดรโฟบิก (hydrophobic force) ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.6 แรงทางไฟฟ้าเกิดขึ้นที่ส่วนหัวของสารลดแรงตึงผิว ซึ่งจะเกิดแรงผลักรัง (repulsion) เนื่องจากส่วนหัวของสารลดแรงตึงผิวมีประจุเหมือนกัน ถ้าส่วนหัวมีความเป็นขั้วมากจะทำให้เกิดไมเซลล์ยากขึ้นด้วย ดังนั้นสารประกอบชนิดไม่มีประจุ จึงเกิดไมเซลล์ได้ง่ายกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับสารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุ ส่วนแรงไฮโดรโฟบิก เกิดขึ้นที่ส่วนหางของสารลดแรงตึงผิว เป็นแรงดึงดูดกัน (attractive force) การเกิดการดึงส่วนหางเข้าหากันนั้นซับซ้อนมาก เกิดจากเอนโทรปีและเอนทัลปีที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อสารลดแรงตึงผิวละลายน้ำ ส่วนหางซึ่งไม่ชอบน้ำจึงพยายามที่จะมารวมกันภายในเพื่อหนีน้ำ ส่วนหัวซึ่งชอบน้ำจะอยู่ด้านนอก ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.7

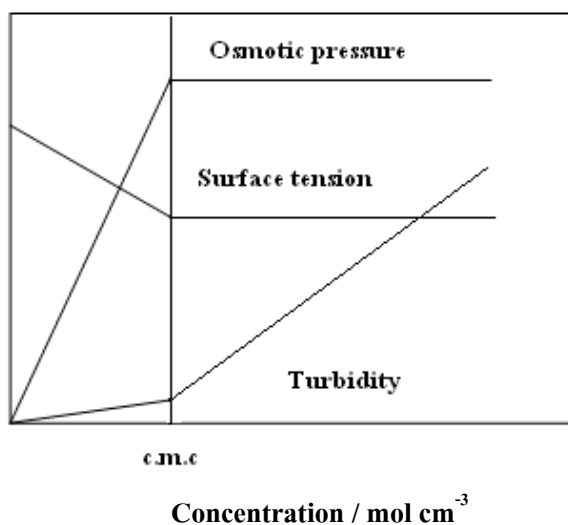


ภาพประกอบที่ 1.6 แรงระหว่างโมเลกุลของไมเซลล์



ภาพประกอบที่ 1.7 การเกิดไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว

สารละลายเจือจางของสารลดแรงตึงผิวจะมีสมบัติเช่นเดียวกับตัวถูกละลายปกติทั่วไป แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายมากขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางฟิสิกส์ เช่น ความดันออสโมติก (osmotic pressure) ความขุ่น (turbidity) และความตึงผิว (surface tension) เป็นต้น ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.8



ภาพประกอบที่ 1.8 สมบัติทางฟิสิกส์ของสารละลายของสารลดแรงตึงผิว

โดยสมบัติเหล่านี้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปที่ความเข้มข้นค่าหนึ่ง เนื่องจากที่ความเข้มข้นดังกล่าวจะมีการเกาะกลุ่มกันของสารลดแรงตึงผิว ที่เรียกว่า ไมเซลล์ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.7 ดังนั้นจึงเรียกความเข้มข้นที่เกิดไมเซลล์ว่า ความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ (critical micelle concentration, cmc)

1.2.4 ชนิดของการดูดซับ

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน สามารถวิเคราะห์ได้หลายวิธี การใช้การดูดซับด้วยแก๊สเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยใช้แก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สเฉื่อยอื่นๆ ที่ทราบสมบัติทางกายภาพ เช่น โครงสร้างและขนาดของโมเลกุล

ในกระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการที่โมเลกุลของแก๊สถูกดูดซับเข้าไปบนพื้นที่ผิวของตัวอย่างที่เป็นของแข็ง โดยพบว่าแรงที่ทำให้เกิดการดูดซับไม่เหมือนกันทุกกรณี ดังนั้นการดูดซับจึงแบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ

1.2.4.1 การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับเป็นแบบแวนเดอร์วาลส์ และมีค่าความร้อนของการดูดซับ (heat of adsorption) ต่ำ และไม่เกิดปฏิกิริยาใดๆระหว่างแก๊สกับสารตัวอย่าง เช่น การดูดซับแก๊สต่างๆบนผงถ่าน

1.2.4.2 การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะทำปฏิกิริยากับผิวของตัวอย่าง โดยมีการสร้างและทำลายพันธะ และมีค่าความร้อนของการดูดซับสูง เช่น การดูดซับแก๊สออกซิเจนบนทั้งสเดน

ตารางที่ 1.1 ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ (Bond, 1987)

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

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน โดยใช้หลักการวิเคราะห์แบบใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นสารดูดซับ (adsorbate) ควบคุมอุณหภูมิจนถึงจุดที่แก๊สไนโตรเจนเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลว เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ ส่วนสารที่แก๊สไนโตรเจนเข้าไปดูดซับบนผิวเรียกว่า ตัวดูดซับ (adsorbent) ทำการวัดความดันของไนโตรเจนแก๊สในหลอดอ้างอิง (Reference tube, P_0) และวัดความดันของไนโตรเจนแก๊สในหลอดตัวอย่าง (Sample tube, P) และบันทึกค่าความดันดังกล่าวจากปริมาตรที่ดูดซับหน่วยเป็น cm³/g ที่ STP จะนำมาสร้างตารางไอโซเทอร์ม และวาดกราฟระหว่างปริมาตรที่ดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P_0) โดยจากตารางไอโซเทอร์มสามารถนำมาคำนวณค่าพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน

1.2.5 ไอโซเทอร์มการดูดซับ

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

1.2.5.1 ไอโซเทอร์มการดูดซับของฟรอนลิช (Freundlich)

สมการนี้เป็นสมการการดูดซับสมการแรกที่ถูกเสนอขึ้นมาอย่างไรก็ตามไอโซเทอร์มของ Freundlich นี้จะนิยมใช้กันมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งใช้กับสารละลายที่ค่อนข้างเจือจางและมีความเข้มข้นค่อนข้างต่ำ แต่จะไม่ประสบความสำเร็จถ้าความเข้มข้น (หรือความดัน) ของตัวถูกดูดซับมีค่าสูงมากๆ (Adamson and Gast, 1997)

1.2.5.2 ไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir)

พิจารณาการดูดซับก๊าซโดยผิวของของแข็ง (สามารถประยุกต์ใช้กับการดูดซับสารละลาย) โดยมีเงื่อนไขดังนี้

1. เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวเท่านั้น (monolayer adsorption)
2. ของแข็งมีผิวสม่ำเสมอเหมือนกันตลอด นั่นคือไม่มีการเปลี่ยนแปลงของความร้อนของการดูดซับบนผิวที่ถูกปกคลุม
3. ไม่มีอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (ข้อ 2 และ 3 จะไม่เกิดขึ้นในสภาพที่เป็นจริง) (Adamson and Gast, 1997)

1.2.5.3. ไอโซเทอร์มการดูดซับของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer et al, 1938)

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 คือ ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับเมื่อผิวของของแข็งทั้งหมดถูกปกคลุมด้วยชั้น

ของแก๊สที่เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว

W คือ ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับที่ความดัน P

P คือ ความดันในหลอดใส่ตัวอย่าง

P_0 คือ ความดันในหลอดอ้างอิง

C คือ ค่าคงที่

จากสมการ 1.1 ในการคำนวณจะให้ค่า P/P_0 อยู่ในช่วง 0.05- 0.35 และวาดกราฟระหว่าง $\frac{1}{W((P_0 - P) - 1)}$ กับ P/P_0 จะได้กราฟเส้นตรงที่มีค่าความชัน (s) เท่ากับ $\frac{C - 1}{W_m C}$ และจุดตัดแกน y (i) เท่ากับ $\frac{1}{W_m C}$ และสามารถหาค่าปริมาตรของการดูดซับแบบชั้นเดียวได้ดังนี้

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

ค่าพื้นที่ผิวรวม (total surface area) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1.3

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

เมื่อ S_t คือ ค่าพื้นที่ผิวรวม

N คือ เลขอโวกาโด (Avogadro'number มีค่าเท่ากับ 6.023×10^{23})

A_{ca} คือ เส้นผ่านศูนย์กลางกลางของโมเลกุลของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ

M คือ ปริมาตรกรัม โมเลกุลของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ

ค่าพื้นที่ผิวเฉพาะ (specific surface area) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1.4

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

เมื่อ S คือ ค่าพื้นที่ผิวเฉพาะ

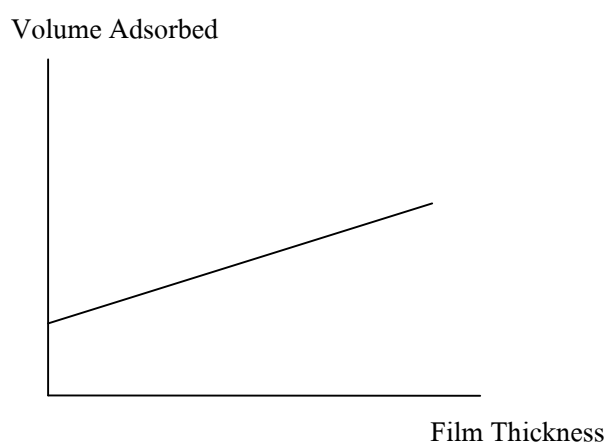
w คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์

และจากค่าปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับสามารถนำมาวาดกราฟกับความหนาของฟิล์มของแก๊สนั้น เรียกกราฟดังกล่าวว่า ที-พลอต (t-plot) ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.9 ค่าความหนาของฟิล์มสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1.5

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

จุดตัดแกน y ที่ได้จากกราฟที-พลอต สามารถใช้ในการคำนวณค่าปริมาตรรูพรุนขนาดไมโคร (micropore volume, V_{micro}) ได้จากสมการที่ 1.6

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



ภาพประกอบที่ 1.9 กราฟที-พลอต

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

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

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

1.8

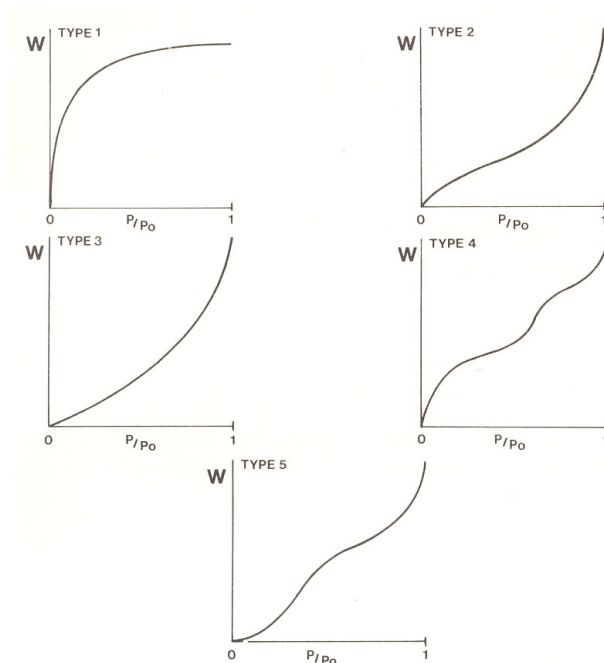
$$V_{\text{pore}} = V_{0.95} \times 0.001547 \quad (1.8)$$

เมื่อ V_{pore} คือ ปริมาตรรูพรุนรวม
 $V_{0.95}$ คือ ปริมาตรที่ $P/P_0 = 0.95$

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

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

นอกจากนี้รูปแบบการดูดซับแบบ Brunauer-Emmett-Teller (BET) สามารถจำแนกรูปแบบของกราฟไอโซเทอร์มได้ทั้งหมด 5 ชนิด ดังแสดงในภาพประกอบ 1.10

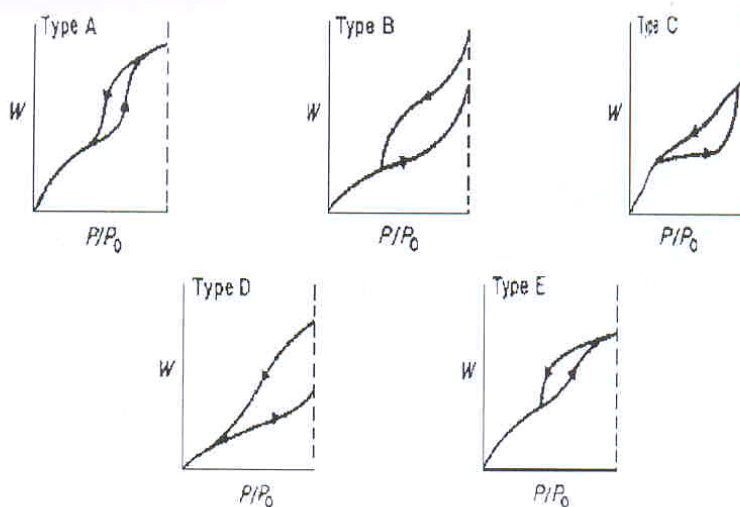


ภาพประกอบที่ 1.10 ชนิดไอโซเทอร์มของการดูดซับทั้ง 5 ชนิดของ Brunauer-Emmett-Teller (BET)(Brunauer, 1945)

การดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นในไอโซเทอร์มชนิดที่ 1 เท่านั้น ส่วนการดูดซับแบบฟิสิกส์เกิดขึ้นทั้ง 5 แบบ ไอโซเทอร์มชนิดที่ 1 จะเป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดไมโครอน เช่น

ซีโอไลต์ เป็นต้น ไอโซเทอร์มชนิดที่ 2 เป็นลักษณะของตัวอย่างที่ไม่มีรูพรุน สำหรับไอโซเทอร์มชนิดที่ 3 เป็นไอโซเทอร์มที่ไม่พบบ่อย คือ เป็นลักษณะการดูดซับไอน้ำของคาร์บอนที่ไม่มีรูพรุน สำหรับไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 เป็นไอโซเทอร์มของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซ ไอโซเทอร์มชนิดที่ 5 เป็นลักษณะไอโซเทอร์มที่ไม่ปกติและไม่พบบ่อยเหมือนชนิดที่ 3 แต่รูพรุนที่ได้มีขนาดอยู่ในช่วงมีโซ

กราฟไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 มีลักษณะเด่นคือการมี hysteresis loop โดย hysteresis loop เกิดจากความแตกต่างของความดันที่เกิดจากการดูดซับ (adsorption) แก๊สและความดันที่เกิดจากการเอาแก๊สออก (desorption) จากรูพรุน โดย hysteresis loop สามารถแบ่งได้ 5 ชนิดดังแสดงในภาพประกอบที่ 1.11 โดยแบ่งตามรูปร่างของรูพรุน ดังนี้ คือ ชนิด A เป็นรูพรุนที่มีรูปร่างทรงกระบอก (cylindrical pore) ชนิด B เป็นรูพรุนที่มีรอยปลาต (slit-shaped pore) ชนิด C เป็นรูพรุนที่มีรูปร่างเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าเปิดหนึ่งด้าน (wedge-shaped pore with open ends) ชนิด D เป็นรูพรุนที่มีรูปร่างเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าเปิดหนึ่งหรือทั้งสองด้าน (wedge-shaped pore with narrow necks at one or both open ends) ชนิด E เป็นรูพรุนที่มีรูปร่างเหมือนขวดน้ำหมึก (ink-bottle)



ภาพประกอบที่ 1.11 ชนิดของ hysteresis loop ทั้ง 5 ชนิด (de Boer, 1958)

1.2.6 ขนาดของรูพรุน

รูพรุนสามารถแบ่งตามขนาดได้เป็น 3 กลุ่มตามระบบ IUPAC คือ

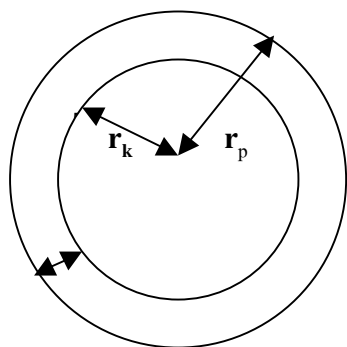
1. รูพรุนขนาดไมโคร (micropore) มีขนาดเล็กกว่า 2 นาโนเมตร
2. รูพรุนขนาดมีโซ (mesopore) มีขนาด 2-50 นาโนเมตร
3. รูพรุนขนาดแม็คโคร (macropore) มีขนาดใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร

1.2.7 การคำนวณรัศมีของรูพรุน (mesoporous radius)

รัศมีรูพรุนของซีลิกาสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1.10

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

- เมื่อ r_p คือ ค่ารัศมีรูพรุนของซีลิกา (mesoporous radius)
 t คือ ความหนาของผนังของรูพรุน (wall thickness) คำนวณได้จากสมการที่ 1.11
 r_k คือ รัศมีส่วนใจกลาง (core) ของรูพรุน คำนวณได้จากสมการเคลวิน (Kelvin equation) แสดงในสมการที่ 1.12



ภาพประกอบที่ 1.12 รูพรุนของซีลิกา (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 มิลลินิวตันต่อเมตร
- V_L คือ ค่าปริมาตรต่อโมล (molar volume) = 34.6 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมล
- R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) = 8.31 นิวตันเมตรต่อเคลวิน โมล
- T คือ จุดเดือดของแก๊สไนโตรเจน (boiling point of N_2) = 77.3 เคลวิน
- P/P_0 คือ จุดหักที่เกิดการเปลี่ยนแปลงความชันในกราฟไอโซเทอร์ม (step isotherm)

1.2.8 การคำนวณเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไป (Tattershall et al,2002)

เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1.13

$$\% \text{น้ำหนักที่หายไป} = [(\text{นน.สารก่อนเผา} - \text{นน.สารหลังเผา}) / \text{นน.สารก่อนเผา}] \times 100 \quad (1.13)$$

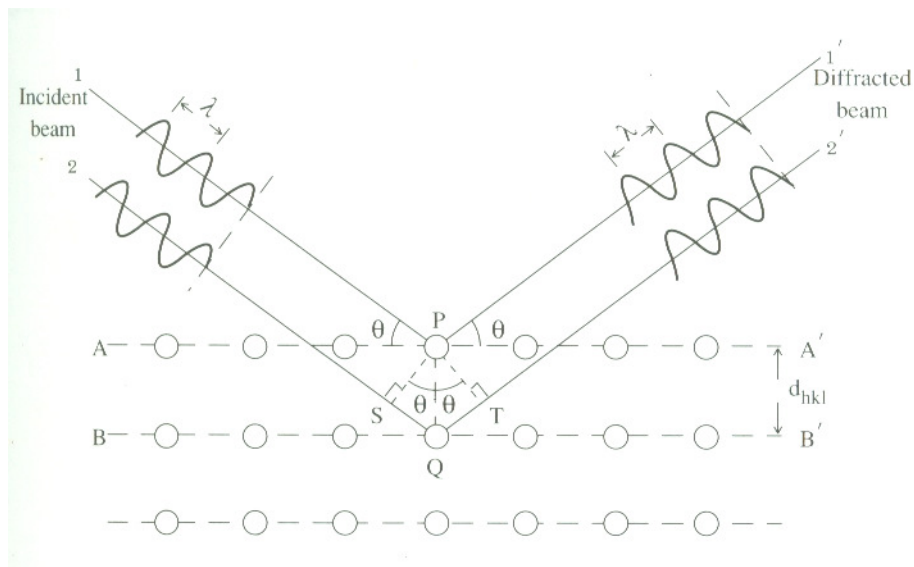
1.2.9 สมการแบรกก์ (The Bragg equation) (บัญชา, 2544)

W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่า เราสามารถมองผลึกว่าประกอบด้วย “ชั้น (layer)” หรือ “ระนาบ (plane)” ของอะตอมซึ่งสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยมุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้ลำคลื่นที่ “สะท้อน” ออกไปจากระนาบต่างๆ ดังกล่าวมีความเข้มสูงถ้าหากความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (path difference) ของคลื่นที่สะท้อนจากระนาบที่อยู่ข้างเคียงกันมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ ดังภาพประกอบ 1.13

แม้ว่า แบบจำลองที่กล่าวมานี้จะไม่ถูกต้องในทางกายภาพ เนื่องจากแท้จริงแล้วระนาบของอะตอมไม่ได้สะท้อนคลื่น แต่วิธีคิดแบบนี้ก็ใช้ในทางเรขาคณิตและทำให้ได้สมการที่ดูง่ายและถูกต้องในการศึกษาผลึกดังนี้

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.14)$$

เมื่อ λ เป็นความยาวคลื่น, n เป็นลำดับของการสะท้อน, d (d-spacing) เป็นระยะห่างระหว่างระนาบและ θ เป็นมุมตกกระทบและมุมสะท้อนเมื่อวัดจากแนวที่กำลังพิจารณา



ภาพประกอบที่ 1.13 แบบจำลองกฎของแบรกก์ (Callister, 1994)

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yaser et al. (1998)

ศึกษาการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุน ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด โดยใช้ไตรบีสกโคพอลิเมอร์ 2 ชนิด คือ $E_{33}B_{10}E_{33}$ และ $E_{43}B_{14}E_{43}$ โดยใช้อัตราส่วนโดยมวลของ TEOS: $E_{33}B_{10}E_{33}$ ($E_{43}B_{14}E_{43}$) = 1.1.6 ในการสังเคราะห์จะกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมงและวางไว้ในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยไม่กวนสารละลายเป็นเวลา 21 ชั่วโมง ค่า d-spacing ของตัวอย่างที่เผาแล้วของ $E_{33}B_{10}E_{33}$ มีค่าเท่ากับ 4.8 นาโนเมตร และมีค่าพื้นที่ผิวเท่ากับ 505 ตารางเมตรต่อกรัม และภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron micrograph, SEM) จะมีโครงสร้างแบบทรงกลม (spherical) สำหรับค่า d-spacing ของตัวอย่างที่เผาแล้วของ $E_{43}B_{14}E_{43}$ มีค่าเท่ากับ 3.8 นาโนเมตร และมีค่าพื้นที่ผิวเท่ากับ 520 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อดูด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะมีโครงสร้างที่ไม่เป็นทรงกลมและมีโครงสร้างที่ไม่ชัดเจน

Wang et al. (1999)

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนที่มีโครงสร้างแบบ hexagonal prism โดยใช้วิธีการสังเคราะห์อย่างรวดเร็ว คือใช้เวลาสังเคราะห์ 20 นาที ซึ่งในการสังเคราะห์ทั่วไปจะใช้เวลา 24 ชั่วโมง

โม่ง และนอกจากนี้มีการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนที่มีโครงสร้างแบบ hexagonal แบบแบ่งอย่างแพร่หลายแต่ยังไม่มียางานการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนที่มีโครงสร้างแบบ hexagonal prism

การสังเคราะห์วัสดุ MCM-41 โดยวัสดุ MCM-41 เป็นซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB เป็นแม่แบบ ในงานวิจัยนี้ใช้ CTAB ร่วมกับ HCl และใช้ TEOS เป็นแหล่งให้ซิลิกา ภายใต้สภาวะที่มีการกวน ของผสมจะเกิดเจลที่อุณหภูมิห้อง ทำการสังเคราะห์วัสดุ MCM-41 2 สูตรโดยสูตรที่ 1 มีอัตราส่วนโดยโมลดังนี้ $0.12\text{CTAB}:1\text{TEOS}:14.6\text{HCl}:100\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งแทนสูตรที่ 1 ด้วย G1 และสูตรที่ 2 จะใช้ TEOS น้อยกว่าสูตรที่ 1 แทนสูตรที่ 2 ด้วย S1 มีอัตราส่วนโดยโมลดังนี้ $0.12\text{CTAB}:0.12\text{TEOS}:14.6\text{HCl}:100\text{H}_2\text{O}$ กวนสารละลาย 5 นาที ที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที และนำไปวางในอ่างควบคุมอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที กรองตะกอนที่ได้ ล้างด้วยน้ำกลั่น อบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 540 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชม. โดยสูตรที่ 1 เป็นการสังเคราะห์แบบปกติ แต่สูตรที่ 2 ใช้ TEOS น้อยลง

ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง MCM-41 ซึ่งทั้ง G1 และ S1 มีโครงสร้างที่แตกต่างกันอย่างมากระหว่าง G1 และ S1 มีโครงสร้างแบบคล้ายตัวหนอน (wormlike) อย่างสมบูรณ์ ส่วน G1 แสดงลักษณะอนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งโดยปกติแล้วจากภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron micrograph, TEM) ส่วนปลายของ hexagonal ของโครงสร้างแบบตัวหนอนจะประกอบด้วยจุดสีดำจำนวนมาก ซึ่งเป็นลักษณะของโครงสร้างขนาดนาโน (nanostructure) ของซิลิกาที่มีรูพรุน แต่จากภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ S1 จะมีเส้นสีดำขนานกันในอนุภาค เป็นช่องขนาดมีโซ (meso-channel) ดังนั้นภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านจะแสดงลักษณะ hexagonal prism ของวัสดุ MCM-41 ซึ่งแตกต่างจากการสังเคราะห์โดยวิธีปกติ

Wang et al.(2000)

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนโดยใช้ CTAB เป็นแม่แบบ ใช้อัตราส่วนโดยโมลดังนี้ $0.48\text{CTAB}:1\text{TEOS}:0.6\text{NaOH}:65\text{H}_2\text{O}$ โดยแต่ละสูตรใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่างกัน จาก 75 องศาเซลเซียส ถึง 140 องศาเซลเซียส ตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องเขียนแทนด้วย S1(R.T.) สำหรับที่อุณหภูมิ 75, 95, 110 และ 140 องศาเซลเซียส คือ S2, S3, S4 และ S5 ตามลำดับ โดยศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อโครงสร้างของซิลิกา พบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 75 องศาเซลเซียส โครงสร้างที่ได้จะเป็นซิลิกาชนิด MCM-41 เพราะโครงสร้างจะเป็นแบบ hexagonal แต่มีความเป็น

ระเบียบต่ำ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 95 องศาเซลเซียส โครงสร้างที่ได้จะเป็นซิลิกาชนิด MCM-48 เพราะโครงสร้างจะเป็นแบบ cubic และมีความเป็นระเบียบสูง ผลที่ได้จากจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption analysis พบว่า S4 และ S5 จะให้กราฟไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ซึ่งเป็นลักษณะของซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซ และการกระจายขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วงแคบ แต่ S2 ได้กราฟไอโซเทอร์มที่ไม่ปกติไม่ใช่ลักษณะของซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซ และการกระจายขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วงกว้างเนื่อง จากที่อุณหภูมิสูงเกิดการควบแน่นของซิลิกากับสารลดแรงตึงผิว เกิดได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้โครงสร้างที่ได้มีความเป็นระเบียบและการกระจายขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วงแคบ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิมิผลต่อโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซิลิกา

Yu et al.(2000)

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนโดยใช้ไตรบล็อคโคพอลิเมอร์ชนิด $E_{39}B_{47}E_{39}$ เป็นแม่แบบ และใช้ TEOS เป็นแหล่งให้ซิลิกาโดยทำการสังเคราะห์ในสถานะที่เป็นกรด ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบ cubic ชนิด Im3m ที่มีความเป็นระเบียบสูงและได้รูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ และทนความร้อนได้ดี จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption analysis มีค่าพื้นที่ผิวเท่ากับ 740 ตารางเมตรต่อกรัม และมีค่าปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.77 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม

Zhao et al.(2000)

รายงานการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบสูง โดยใช้ P123 เป็นแม่แบบ และทำการควบคุมโครงสร้าง โดยการเปลี่ยนแปลงสถานะในการสังเคราะห์ เช่น ใช้สารลดแรงตึงผิวร่วม (cosurfactant) เช่น CTAB ตัวทำละลายร่วม (cosolvent) เช่น N,N-dimethylformamide (DMF) หรือเติมเกลือ เช่น Na_2SO_4 และ $MgSO_4$ เป็นต้น โดยโครงสร้างที่ได้คือ โครงสร้างแบบทรงกลมขนาดไมโครเมตร (micrometer-sized hard sphere-like) โครงสร้างแบบเส้นใย (fiber-like) และโครงสร้างแบบโดนัท (doughnut-like) เป็นต้น โครงสร้างแบบเส้นใยเตรียมโดยใช้ tetramethoxysilane (TMOS) เป็นแหล่งให้ซิลิกา ภายใต้สถานะที่เป็นกรด ซึ่งโครงสร้างแบบเส้นใยมีความยาวประมาณ 100 ไมโครเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 ไมโครเมตร โครงสร้างแบบโดนัทเตรียมโดยใช้ DMF เป็นสารตัวทำละลายร่วม ซึ่งได้ซิลิกาที่มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ คือ 9.9 นาโนเมตร และมีปริมาตรรูพรุนมากคือ 1.45 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม โครงสร้างแบบทรงกลมขนาดไมโครเมตร เตรียมโดยใช้ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมดังนั้นสรุปได้ว่าการควบคุมโครงสร้างของซิลิกาที่มีรูพรุนขึ้นอยู่กับสถานะในการสังเคราะห์

Cho et al. (2001)

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนโดยใช้ $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ (F127) และ $\text{E}_{43}(\text{L}_{23}\text{G}_6)\text{E}_{43}$ เป็นแม่แบบ และใช้ TEOS และ 1,2-bis(trimethoxysilyl)ethane (BTMSE) เป็นแหล่งให้ซิลิกา ร่วม โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของ BTMSE:TEOS คือ 0:100 , 5:95 , 10:90 และ 15:85 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เมื่อใช้ F127 เป็นแม่แบบและใช้ BTMSE 0-10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โครงสร้างที่ได้จะเป็น cubic แต่เมื่อใช้ BTMSE มากขึ้นคือมากกว่า 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะได้โครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ โดยจะสูญเสียลักษณะของซิลิกาที่มีรูพรุนอย่างไรก็ตามสำหรับ LEG76 เมื่อใช้ BTMSE 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ยังคงแสดงลักษณะซิลิกาที่มีรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบสูง

Dai et al (2001)

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนโดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดแคตไอออนิก คือ CTAB ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวชนิดนอนไอออนิก 6 ชนิด คือ polyoxyethylene(10)cetyl ether ($\text{C}_{16}\text{E}_{10}$), polyoxyethylene(10)stearyl ether ($\text{C}_{18}\text{E}_{10}$), polyoxyethylene(10)oleyl ether (OLE_{10}), polyoxyethylene(20)stearyl ether ($\text{C}_{18}\text{E}_{20}$), polyoxyethylene(10)octylphenyl ether (TX-100) และ polyoxyethylene-polyoxypropylene blockcopolymer (L-64) เป็นแม่แบบ พบว่าเมื่อเปลี่ยนอัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุต่อสารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุบวก หรือเพิ่มความยาวของส่วนไม่มีขั้วในสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ ทั้ง 2 ปัจจัยนี้จะมีอิทธิพลต่อการควบคุมขนาดของรูพรุน โดยจะส่งผลให้รูพรุนที่ได้มีขนาดใหญ่กว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB เป็นแม่แบบเพียงอย่างเดียวและโครงสร้างที่ได้มีความเป็นระเบียบมากกว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุเป็นแม่แบบเพียงอย่างเดียว เมื่อใช้ CTAB เป็นแม่แบบเพียงอย่างเดียวได้รูพรุนขนาด 24 อังสตรอม แต่เมื่อใช้ OLE_{10} :CTAB เท่ากับ 40:60 จะได้รูพรุนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น คือ 30 อังสตรอม และโครงสร้างที่ได้เป็นแบบ hexagonal ที่มีความเป็นระเบียบสูง นอกจากนี้พบว่าเมื่อความยาวของส่วนไม่มีขั้วของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุมากขึ้นจะทำให้ค่า d-spacing มากขึ้น และรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังนั้นการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุบวกร่วมกับสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุเป็นแม่แบบจะทำให้ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีรูพรุนขนาดใหญ่และมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุบวกจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างสารลดแรงตึงผิวกับแหล่งให้ซิลิกาเกิดได้ดีกว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุเป็นแม่แบบเพียงชนิดเดียว

Tattershall et al.(2001)

ศึกษาการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุน ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด โดยใช้บล็อกโค

พอลิเมอร์ของออกซิเอทรีนและออกซิบิวรีน 9 ชนิด โดยเป็นไดบล็อกโคพอลิเมอร์ 5 ชนิดคือ $E_{40}B_{10}$, $E_{54}B_{10}$, $E_{89}B_{10}$, $E_{56}B_{19}$ และ $E_{56}B_{27}$ และเป็นไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ 4 ชนิด คือ $E_{23}B_{11}E_{23}$, $E_{31}B_{12}E_{31}$, $E_{47}B_{10}E_{47}$ และ $E_{43}B_{14}E_{43}$ โดยใช้อัตราส่วนโดยมวลของ TEOS ต่อบล็อกโคพอลิเมอร์เท่ากับ 5.2 ในการสังเคราะห์จะกวนสารละลายของผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยศึกษาความสัมพันธ์ ระหว่างค่า d-spacing กับค่ารัศมีของไมเซลล์ที่ได้จากการคำนวณพบว่าเมื่อค่า d-spacing มีค่ามากขึ้นและค่ารัศมีของไมเซลล์ที่ได้จากการคำนวณก็มีค่ามากขึ้นเช่นกัน และได้ทำการศึกษา N_2 adsorption/desorption isotherm ของบล็อกโคพอลิเมอร์ แต่ละชนิด พบว่าบล็อกโคพอลิเมอร์ ที่มีส่วนของ B-block สั้น จะไม่มี step isotherm หรือปรากฏที่ P/P_0 ต่ำ โดย step isotherm คือ จุดหักที่เกิดการเปลี่ยนแปลงความชันในกราฟไอโซเทอร์ม ซึ่งเป็นจุดที่โมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับเข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวดูดซับเต็มพอดี วัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซจะแสดงลักษณะของ step isotherm ในกราฟไอโซเทอร์มอย่างชัดเจน ซึ่งจากการที่มี step isotherm ที่ต่ำมาก ๆ นี้ ทำให้รู้ว่าอาจจะเกิดการม้วนของผิวหรือเกิดรูพรุนขนาดไมโคร สำหรับบล็อกโคพอลิเมอร์ เมื่อ B-block มีความยาวมากขึ้น step isotherm ก็จะมีค่ามากขึ้น และจะมีค่าพื้นที่ผิวลดลง ค่า d-spacing เพิ่มขึ้น เนื่องจากขนาดรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น และสำหรับไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ จะมีค่าพื้นที่ผิวต่ำกว่าไดบล็อกโคพอลิเมอร์ เล็กน้อย เมื่อมีค่า d-spacing ใกล้เคียงกัน

Song et al.(2002)

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนโดยใช้ CTAB และ $C_{16}E_{10}$ เป็นแม่แบบ โดยทั้ง CTAB และ $C_{16}E_{10}$ เป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีความยาวของส่วนไม่ชอบน้ำยาวเท่ากัน แต่ส่วนชอบน้ำยาวต่างกัน โดยทำการทดลองในสถานะที่เป็นกรดและใช้ TEOS เป็นแหล่งให้ซิลิกา ในการสังเคราะห์จะเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของ CTAB: $C_{16}E_{10}$ พบว่าเมื่อ $C_{16}E_{10}$ มีปริมาณมากขึ้น เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนจะมีขนาดใหญ่ขึ้น แต่มีความเป็นระเบียบลดลง และได้ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของกรดที่มีผลต่อโครงสร้างของซิลิกาที่มีรูพรุน โดยเปรียบเทียบ 3 ความเข้มข้นคือ 3.15, 5.0 และ 9.0 โมลต่อลิตร พบว่าที่ความเข้มข้น 9.0 โมลต่อลิตร จะทำให้เกิดโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ ดังนั้นในการเพิ่มขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของซิลิกาที่มีรูพรุนและมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ โดยใช้ CTAB และ $C_{16}E_{10}$ เป็นแม่แบบ ทำได้โดยใช้ $C_{16}E_{10}$ ในปริมาณที่ไม่มากเกินไปและควบคุมความเข้มข้นของกรดไม่ให้สูงเกินไป

Han et al.(2003)

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนโดยใช้ CTAB และ เพนทานอล (pentanol) เป็นแม่แบบ โดยใช้อัตราส่วน CTAB:เพนทานอล เท่ากับ 2:1, 1:1, 2:1 และ 1:3 พบว่าที่อัตราส่วน CTAB:เพนทานอล เท่ากับ 2:1 และ 1:1 จะได้โครงสร้างแบบคล้ายตัวหนอน ที่อัตราส่วน CTABต่อเพนทานอล เท่ากับ 1:2 จะได้โครงสร้าง 2 แบบร่วมกันคือ แบบคล้ายตัวหนอน (worm-like) และแบบทรงกลม และเมื่อใช้อัตราส่วน CTABต่อเพนทานอล เท่ากับ 1:3 จะได้โครงสร้างแบบทรงกลม นอกจากนี้พบว่าเมื่อมีอัตราส่วนของเพนทานอลมากขึ้นขนาดของรูพรุนจะมีขนาดใหญ่ขึ้นและค่าปริมาตรรวมของรูพรุน (total pore volume) จะมีค่ามากขึ้น

Mesa et al.(2003)

ศึกษาสถานะในการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุน เพื่อให้ได้อนุภาคที่มีลักษณะกลม มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 3 ไมโครเมตร และมีขนาดรูพรุนอยู่ระหว่าง 5-10 นาโนเมตร เพื่อใช้เป็นเฟสอยู่กับที่ใน HPLC ใช้ P123 เป็นแม่แบบ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วม และใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้น ทำการสังเคราะห์ 2 วิธี คือ ขั้นตอนที่ 1 จะให้ความร้อนที่ 40 องศาเซลเซียส และ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-5 วัน และขั้นตอนที่ 2 จะให้ความร้อนที่ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 วัน และขั้นที่ 2 ให้ความร้อนที่ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 วัน และนอกจากนี้ยังทำการเปลี่ยนแปลงสถานะในการสังเคราะห์ เช่น ความเข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิ และ ความเป็นกรด จากการศึกษาพบว่าสภาวะที่ดีที่สุดที่จะได้อนุภาคที่มีลักษณะกลม มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 3 ไมโครเมตร และมีขนาดรูพรุนระหว่าง 5-10 นาโนเมตร คือ 1) สารละลายมีความเข้มข้นสูงโดยใช้อัตราส่วน $H_2O:TEOS$ มากกว่า 245 2) ความเป็นกรดต่ำโดยใช้อัตราส่วน $HCl:H_2O$ เท่ากับ 0.014 3) อุณหภูมิสูง (95 องศาเซลเซียส) 4) วิธีการให้ความร้อน 1 ขั้นตอน

Yu et al.(2003)

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนโดยใช้ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ 5 ชนิด คือ $E_{17}B_{14}E_{17}$, $E_{45}B_{14}E_{45}$, $E_{34}B_{11}E_{34}$, $E_{13}B_{11}E_{13}$ และ $E_{15}B_{45}E_{14}$ เป็นแม่แบบ ทำการสังเคราะห์ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด ศึกษาโครงสร้างซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption analysis , TEM และ XRD และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างของซิลิกา คือ ค่า cmc ของบล็อกโคพอลิเมอร์ ความยาวของส่วนที่ไม่ละลายน้ำและชนิดของบล็อกโคพอลิเมอร์ จากผลการสังเคราะห์พบว่าบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีส่วนที่ไม่ละลายน้ำสั้น จะมีค่า cmc ที่สูง ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จึงมีโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ จึงเติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์เพื่อลดค่า cmc ทำให้โครงสร้างมีความเป็นระเบียบมากขึ้น

Hwang et al. (2004)

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนที่มีโครงสร้างแบบ cubic โดยใช้ F127 เป็นแม่แบบและใช้ sodium metasilicate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) เป็นแหล่งให้ซิลิกา โดยใช้เทคนิคไมโครเวฟ และที่อัตราส่วน $1.0\text{SiO}_2:3.17 \times 10^{-4}\text{F127}:6.68\text{HCl}:137.9\text{H}_2\text{O}$ และศึกษาอิทธิพลที่มีผลต่อโครงสร้างและขนาดอนุภาค คือ ระยะเวลาในการกวนสารละลาย ระยะเวลาในการฉายรังสีไมโครเวฟและอุณหภูมิ เมื่อให้ระยะเวลาในการฉายรังสีไมโครเวฟและอุณหภูมิกงที่ คือ 60 นาทีและ 100 องศาเซลเซียส ตามลำดับเพื่อศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาในการกวนสารละลาย พบว่าเมื่อไม่กวนสารละลายจะได้โครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ แต่เมื่อกวนสารละลาย 30 นาที จะได้โครงสร้างแบบ cubic อย่างไรก็ตามเมื่อใช้เวลากวนสารละลายนานขึ้น โครงสร้างที่ได้จะมีความเป็นผลึกลดลง และศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาในการฉายรังสีไมโครเวฟ โดยให้ระยะเวลาในการกวนสารละลายและอุณหภูมิกงที่ คือ 30 นาทีและ 100 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าระยะเวลาในการฉายรังสีไมโครเวฟไม่มีผลต่อโครงสร้างของซิลิกา ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซิลิกาให้มีโครงสร้างแบบ cubic โดยให้ระยะเวลาในการกวนสารละลาย ระยะเวลาในการฉายรังสีไมโครเวฟ คือ 30 นาทีและ 60 นาที ตามลำดับ และทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ คือ 40, 100, 120 และ 150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าเฉพาะที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จะได้โครงสร้างแบบ cubic เกิดขึ้น แต่ในการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนโดยใช้ F127 แม่แบบ และใช้เทคนิคไมโครเวฟนั้น ควรใช้ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ เป็นแหล่งให้ซิลิกาแทน TEOS เนื่องจากโดยทั่วไปการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารลดแรงดึงผิวชนิดไม่มีประจุกับซิลิกาจะเกิดผ่านปฏิกิริยา $(\text{Si}^0\text{H}^+)(\text{X}^-\text{I}^+)$ โดย Si^0 คือ บล็อกโคพอลิเมอร์, H^+ คือ ไอออนของกรดในสารละลาย, X^- คือ ไอออนของเกลือ และ I^+ คือ ไอออนของซิลิกา (positive silica oligomer) แต่ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ มีความเป็นประจุสูงกว่า TEOS ดังนั้น $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ จึงเป็นแหล่งให้ซิลิกาที่เหมาะสมสำหรับเทคนิคไมโครเวฟ

Kim et al. (2004)

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนโดยใช้ P123 ร่วมกับ F127 เป็นแม่แบบ โดยสังเคราะห์ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด และใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้น โดยในการสังเคราะห์จะให้ความร้อน 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารละลายที่ได้นำมาทำไฮโดรเทอร์มัล ทรีทเมนต์ (hydrothermal treatment) ที่อุณหภูมิ 333, 353, 373 หรือ 403 เคลวิน และเปลี่ยนแปลงเวลาจาก 1 ชั่วโมง ถึง 7 วัน แต่อย่างไรก็ตามยังไม่มีการ

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุน โดยใช้ P123 ร่วมกับ F127 เป็นแม่แบบ และใช้เกลือในการสังเคราะห์ เนื่องจากเกลือจะลดค่า cmc ทำให้พอลิเมอร์รวมตัวกันเกิดเป็นไมเซลล์ได้ดีขึ้น

Kleitz et al. (2004)

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุน โดยใช้ F127 เป็นแม่แบบและใช้บิวทานอล (butanol) เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วม โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลของบิวทานอล:F127 คือ 0:1 ,1:1 , 2:1 , 3:1 และ 4:1 ตามลำดับ พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนบิวทานอล:F127 ต่ำ โครงสร้างที่ได้จะแสดงลักษณะโครงสร้างแบบ cubic ชนิด Fm3m เมื่ออัตราส่วนบิวทานอล:F127 = 3:1 โครงสร้างจะเปลี่ยนจาก cubic ชนิด Fm3m เป็น cubic ชนิด Im3m แต่เมื่อ อัตราส่วนเพิ่มขึ้นเป็น 4:1 โครงสร้างจะเปลี่ยนเป็น 2-D hexagonal

Yu et al.(2004)

ศึกษาภาวะในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อโครงสร้างของซิลิกา เช่น อุณหภูมิ การกวน ความแรงของไอออน (ionic strength) ความเป็นกรดและอัตราส่วนของสารตั้งต้น พบว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ P123 เป็นแม่แบบที่อุณหภูมิ 38 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนดังนี้ P123:KCl:2.0M HCl:H₂O:TEOS = 0.02:1.5:6:166:1 ในภาวะที่มีการกวนสารละลายตลอดเวลา จะได้โครงสร้างที่เป็นเส้นใย (fiber-like) แต่เมื่อทำการสังเคราะห์ในภาวะคงที่โดยไม่มีการกวนสารละลาย โครงสร้างที่ได้จะเป็นแบบแท่ง (rod-like) ที่อัตราส่วนดังกล่าวดังกล่าวและภาวะคงที่ได้ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆดังนี้คือ 20, 30, 38 และ 40 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์คืออุณหภูมิที่ไม่สูง โดยอยู่ระหว่าง 20-38 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงโครงสร้างที่ได้จะไม่เสถียร นอกจากนี้ยังทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้อัตราส่วน P123:KCl:2MHCl:TEOS = 2:2.2:60:4.2 โครงสร้างที่ได้จะเป็นแบบแท่ง แต่เมื่อเปลี่ยนอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ silica:P123 = 4.2:2 เป็น 6.3:2 โครงสร้างจะเปลี่ยนจากแบบแท่งเป็นทรงกลม ที่อัตราส่วนเดียวกันศึกษาผลของความเป็นกรดโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของ 2M HCl เป็น 0.5M HCl พบว่าโครงสร้างที่ได้จะเป็นแบบแท่งที่มีลักษณะโค้งเล็กน้อย และศึกษาผลของความแรงไอออนโดยเปลี่ยนชนิดของเกลือจาก KCl เป็นเกลือชนิดอื่นเช่น Na₂SO₄ และ K₂SO₄ พบว่าโครงสร้างที่ได้มีลักษณะตรงและยาวขึ้น ดังนั้นสรุปได้ว่าตัวแปรที่ทำให้เวลาการรวมตัว (induction time) ของไมเซลล์สั้นลง เช่น อุณหภูมิสูง, ความเข้มข้นของกรดสูง และความแรงของไอออนสูง จะส่งผลให้ซิลิกาที่ได้มีโครงสร้างตรงและยาวขึ้น จากผลดังกล่าวจึงศึกษาผลของเวลาการรวมตัวของไมเซลล์โดยใช้อัตราส่วน P123:KCl:2M HCl:H₂O:TEOS = 0.02:1.5:6:166:1 ที่อุณหภูมิ 45, 38, 30, 20 องศา

เซลเซียส ที่เวลา 9, 15, 24 และ 35 นาที ตามลำดับ จากสภาวะดังกล่าวจะทำให้โครงสร้างเปลี่ยนจากแท่งตรงค่อขยุกขยิกมากขึ้น และโครงสร้างสุดท้ายที่ได้มีลักษณะกลม ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าสภาวะในการสังเคราะห์ เช่น อุณหภูมิ การกวน ความแรงไอออน ความเป็นกรดและอัตราส่วนของสารตั้งต้น มีผลต่อโครงสร้างของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้โดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดไม่มีประจุเป็นแม่แบบ

Fulvio et al. (2005)

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนชนิด SBA-15 โดยใช้ P123 เป็นแม่แบบและใช้แหล่งให้ซิลิกาที่แตกต่างกันคือ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ และ TEOS โดยลักษณะของวัสดุ SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นทั้ง 2 มีความเป็นระเบียบสูงและมีค่าพื้นที่ผิวใกล้เคียงกัน แต่ค่าปริมาตรของรูพรุนที่ใช้ TEOS เป็นแหล่งให้ซิลิกาจะมีค่ามากกว่าใช้ sodium metasilicate เล็กน้อย แต่อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ จะมีปริมาตรรูขนาดไมโคร และความหนาของผนังรูพรุน (pore wall) มากกว่า นอกจากนี้ได้ทำการเปลี่ยนแปลงเวลาในการสังเคราะห์ให้น้อยลงคือ จาก 24 ชั่วโมง เป็น 2 ชั่วโมง โดยพบว่าวัสดุ SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้ ยังคงมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบสูงไม่แตกต่างจากการสังเคราะห์ที่ 24 ชั่วโมง

Kang et al. (2005)

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนชนิด SBA-15 โดยใช้ P123 เป็นแม่แบบและใช้แหล่งให้ซิลิกาที่แตกต่างกัน 4 ชนิด คือ tetramethyl orthosilicate (TMOS), tetraethyl orthosilicate (TEOS), tetrapropyl orthosilicate (TPOS) และ tetrabutyl orthosilicate (TBOS) เพื่อศึกษาอิทธิพลของแหล่งให้ซิลิกาที่มีผลต่อโครงสร้างของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ โดยแหล่งให้ซิลิกาทั้ง 4 ชนิดจะมีส่วน alkoxide ที่แตกต่างกันและใช้อัตราส่วนในการสังเคราะห์ คือ TMOS:0.017 P123:197.2H₂O:6.1 1.6M HCl และสำหรับ TEOS, TPOS และ TBOS ใช้อัตราส่วนเดียวกัน ตัวอย่างที่ใช้ TMOS เป็นแหล่งให้ซิลิกาเขียนแทนด้วย TM-SBA-15 สำหรับ TEOS, TPOS และ TBOS คือ TE-SBA-15, TP-SBA-15 และ TB-SBA-15 ตามลำดับ ผลการทดลองที่ได้จาก XRD, SEM, TEM พบว่า TM-SBA-15, TE-SBA-15 และ TP-SBA-15 มีโครงสร้างแบบ hexagonal ที่มีความเป็นระเบียบสูง แต่สำหรับ TB-SBA-15 จะมีโครงสร้างแบบตัวหนอน นอกจากนี้พบว่า TB-SBA-15 จะมีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่า TM-SBA-15, TE-SBA-15 และ TP-SBA-15 เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ของน้ำกับ TBOS ได้บิวทานอล เกิดขึ้น บิวทานอลที่เกิดขึ้นไม่มีขั้วจึงไม่รวมตัวกับน้ำแต่จะไปแทรกอยู่ภายในไมเซลล์ ทำให้ TB-SBA-15 มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่า TM-SBA-15, TE-SBA-15 และ TP-

SBA-15 ดังนั้น ชนิดของแหล่งให้ซิลิกามีอิทธิพลอย่างมากต่อโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้

1.4 วัตถุประสงค์

1. สังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนโดยใช้ CTAB, $E_{45}B_{10}$, $E_{18}B_{10}$, $E_{33}B_{10}E_{33}$, $E_{43}B_{14}E_{43}$, F127 และ P123 เป็นแม่แบบ
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุน เช่น วิธีการสังเคราะห์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ TEOS:สารลดแรงตึงผิว อัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม ชนิดของเกลือและความเข้มข้นของกรด เป็นต้น
3. ศึกษาโครงสร้างของซิลิกาที่มีรูพรุนที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์และเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์