

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์ประเภททั่วไป  
(สนับสนุนโครงการวิจัยด้วยเงินรายได้ของคณะวิทยาศาสตร์  
ประจำปีงบประมาณ 2548)

เรื่อง

การสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนโดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ของออกซิเอททีนและ  
ออกซิบิวทีนชนิด  $E_{45}B_{10}$ ,  $E_{33}B_{10}E_{33}$  และ  $E_{43}B_{14}E_{43}$  เป็นแม่แบบ

Synthesis of mesoporous silica using oxyethylene/oxybutylene block  
copolymers:  $E_{45}B_{10}$ ,  $E_{33}B_{10}E_{33}$  and  $E_{43}B_{14}E_{43}$  as templates

โดย

ผศ.ดร.จิราภรณ์ ไชยบัญชาวิชชุ์

ผศ.ครุณี ผ่องสุวรรณ

นางจรรยา อินทมณี

นายสากล สุวักขณ์

## บทคัดย่อ

ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซ (mesoporous silica) สังเคราะห์โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุออกซิเจนหรืออินทรีย์ที่มีลิ้นบล็อกโคพอลิเมอร์ ได้แก่  $E_{4.5}B_{10}$ ,  $E_{1.8}B_{10}$ ,  $E_{3.3}B_{10}E_{3.3}$  และ  $E_{4.3}B_{1.4}E_{4.3}$  และออกซิเจนหรืออินทรีย์ที่มีลิ้นบล็อกโคพอลิเมอร์ ได้แก่  $E_{20}P_{70}E_{20}$  (P123) และ  $E_{106}P_{70}E_{106}$  (F127) และสารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุบวก cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) เป็นแม่แบบ ใช้ tetraethyl orthosilicate (TEOS) เป็นแหล่งให้ซิลิกา ศึกษาโครงสร้างของซิลิกาโดยใช้เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เครื่องวัดพื้นที่ผิว เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์ เครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อรูปร่างและโครงสร้างของซิลิกา เช่น เวลาในการกวนสารละลาย อัตราส่วนของ TEOS กับ พอลิเมอร์ ความเข้มข้นของกรดและอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม สำหรับซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้  $E_{4.5}B_{10}$ ,  $E_{1.8}B_{10}$ ,  $E_{3.3}B_{10}E_{3.3}$  และ  $E_{4.3}B_{1.4}E_{4.3}$  เป็นแม่แบบเพียงอย่างเดียว การกวนสารละลายเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ซิลิกาที่มีรูปร่างสม่ำเสมอมากขึ้น กว่าซิลิกาที่ได้จากการกวนสารละลายเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ค่าความหนาของผนังรูพรุนจะเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนของ TEOS กับ  $E_{1.8}B_{10}$  ลดลง สำหรับซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB: $E_{4.5}B_{10}$ ,  $E_{4.5}B_{10}$ : $E_{3.3}B_{10}E_{3.3}$  และ  $E_{4.5}B_{10}$ : $E_{4.3}B_{1.4}E_{4.3}$  เป็นแม่แบบร่วม การควบคุมปริมาตรรูพรุนขนาดไมโครทำได้โดยเปลี่ยนอัตราส่วนของ CTAB: $E_{4.5}B_{10}$  เมื่ออัตราส่วนของ CTAB มากขึ้น ปริมาตรรูพรุนขนาดไมโครจะมีค่าน้อย ปริมาตรรูพรุนขนาดไมโครของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้  $E_{4.5}B_{10}$ : $E_{3.3}B_{10}E_{3.3}$  และ  $E_{4.5}B_{10}$ : $E_{4.3}B_{1.4}E_{4.3}$  เป็นแม่แบบร่วม ปริมาตรรูพรุนขนาดไมโครจะมีค่าน้อยกว่าซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้  $E_{3.3}B_{10}E_{3.3}$  และ  $E_{4.3}B_{1.4}E_{4.3}$  เป็นแม่แบบเพียงอย่างเดียว ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดมีโซที่สังเคราะห์โดยใช้ระบบการรวมกันของ P123 และ F127 เป็นแม่แบบ จากผลที่ได้พบว่ารัศมีรูพรุนและความเป็นผลึกของซิลิกา สามารถควบคุมได้โดยเปลี่ยนอัตราส่วนของ P123:F127 และความเป็นกรด รัศมีรูพรุนของซิลิกาจะมีค่ามากขึ้นเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ P123:F127 มีค่าอยู่ระหว่าง 90:10 และ 50:50 อย่างไรก็ตามเมื่ออัตราส่วนโดยโมลมากขึ้น (30:70 และ 10:90) รัศมีรูพรุนของซิลิกาจะลดลงเล็กน้อย เมื่อกรดมีความเข้มข้นลดลง คือจาก 2 M HCl เป็น 0.6 M HCl ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จะมีรูปร่างดีขึ้น ความเป็นผลึกมีมากเมื่อใช้อัตราส่วนของ P123:F127 = 10:90, 30:70 และ 50:50 และใช้เกลือ  $Na_2SO_4$  = 0.15 M เมื่อเพิ่มปริมาณของเกลือเป็น 0.3 M พบว่าที่อัตราส่วนของ P123:F127 = 10:90 ให้ซิลิกาที่มีรูปร่างแบบผลึกมากที่สุดแต่ยังมีปริมาณน้อยอยู่

## Abstract

Mesoporous silicas were synthesized using nonionic surfactant oxyethylene/oxybutylene block copolymers ( $E_{45}B_{10}$ ,  $E_{18}B_{10}$ ,  $E_{33}B_{10}E_{33}$  and  $E_{43}B_{14}E_{43}$ ) and oxyethylene/oxypropylene block copolymers ( $E_{20}P_{70}E_{20}$  (P123) and  $E_{106}P_{70}E_{106}$  (F127)) and cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as templates. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) was used as silica source. Silica structures were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption analysis, thermogravimetric analysis (TGA), Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and transmission microscopy (TEM). Various factors effected the silica morphologies and silica mesostructures such as molar ratios of mixed copolymers, molar ratios of TEOS:copolymer, acidity and stirring time. For mesoporous silica synthesized by using  $E_{45}B_{10}$ ,  $E_{18}B_{10}$ ,  $E_{33}B_{10}E_{33}$  and  $E_{43}B_{14}E_{43}$  as template alone, the stirring time of 3 h showed more regular shape than that of 24 h. The wall thickness increased as decreasing TEOS: $E_{18}B_{10}$  ratios. For mesoporous silica synthesized by mixtures of CTAB: $E_{45}B_{10}$ ,  $E_{45}B_{10}$ : $E_{33}B_{10}E_{33}$  and  $E_{45}B_{10}$ : $E_{43}B_{14}E_{43}$  as templates, the control of micropore volume was achieved by changing the ratios of CTAB: $E_{45}B_{10}$ ,  $E_{45}B_{10}$ : $E_{33}B_{10}E_{33}$  and  $E_{45}B_{10}$ : $E_{43}B_{14}E_{43}$ . High ratios of CTAB decreased micropore volume. Micropore volume of mesoporous silicas synthesized by mixtures of  $E_{45}B_{10}$ : $E_{33}B_{10}E_{33}$  and  $E_{45}B_{10}$ : $E_{43}B_{14}E_{43}$  as templates were lower than that synthesized using  $E_{33}B_{10}E_{33}$  and  $E_{43}B_{14}E_{43}$  alone. Mesoporous silicas were synthesized by mixed systems of P123 and F127 as templates. The results show that the mesoporous radius and crystallinity of mesoporous silicas can be controlled by changing the ratios of P123 and F127 and cidity. Mesoporous radius increased when the molar ratios o P123:F127 were between 90:10 and 50:50. However, at high molar ratios (30:70 and 10:90), mesoporous radius slightly decreased. Highly crystalline of silica was tuned by decrease of acidity (2.0M HCl to 0.6M HCl). The silica morphologies and crystallinity of mesoporous silicas were enhanced by using the ratios of P123:F127 = 10:90, 30:70 and 50:50 and 0.15M  $Na_2SO_4$ . When the concentration of  $Na_2SO_4$  was increased up to 0.3 M, the ratio of P123:F127 = 10:90 gave small amount of the best silica morphologies.