

การเตรียมคอมพิวเตอร์ระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกาตัดแปรด้วย
หมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์สำหรับเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน



ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีประยุกต์
มหาวิทยาลัยแม่โจ้
พ.ศ. 2566

การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกาตัดแปรด้วย
หมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์สำหรับเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของความสมบูรณ์ของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีประยุกต์

สำนักบริหารและพัฒนาระบบการศึกษา มหาวิทยาลัยแม่โจ้

พ.ศ. 2566

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่โจ้

การเตรียมคอมพิวเตอร์ระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มิโซพอร์สซิลิกาตัดแปรด้วย
หมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์สำหรับเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ธนภรณ์ สาดเจริญวัฒนา

วิทยานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของความสมบูรณ์ของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีประยุกต์

พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศักดิ์นันท์ นันตัง)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนรรฆอร ศรีไสยเพชร)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัชดาภรณ์ ปันทะรส)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

ประธานอาจารย์ผู้รับผิดชอบหลักสูตร

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภูสิต ปุกมณี)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

สำนักบริหารและพัฒนาวิชาการรับรองแล้ว

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ญาณิน โอภาสพัฒนกิจ)

รองอธิการบดี

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

ชื่อเรื่อง	การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกา ดัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์สำหรับเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน
ชื่อผู้เขียน	นางสาวธนาภรณ์ สาดเจริญวัฒนา
ชื่อปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศักดินันท์ นันต์ตั้ง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกา ดัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์ (NR/HMS-SO₃H) สำหรับเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่า วัสดุชนิดนี้เมื่อดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์ คือ 3-Mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) และ 2-(4-Chlorosulfonylphenyl) ethyltrimethoxysilane (CSPTMS) ผ่านวิธีควบแน่นร่วม ต่อติดเชิงเคมี และต่อติดแบบแห้ง แสดงลักษณะสมบัติเชิงโครงสร้างของเมโซพอร์สแบบเฮกซะโกนอล มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 48-394 ตารางเมตรต่อกรัม รัศมีรูพรุน 2.60-4.03 นาโนเมตร และมีปริมาตรรูพรุน 0.11-1.60 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และความเป็นกรด 0.74-3.64 มิลลิโมล H⁺ต่อกรัม นอกจากนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-SO₃H มีการรวมกลุ่มของอนุภาคซิลิกามากขึ้น ส่งผลให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น จากการศึกษาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดปาล์มิติกและเมทานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-Pr-SO₃H-co เตรียมโดยการดัดแปรพื้นผิวผ่านวิธีการควบแน่นร่วมโดยใช้หมู่กรดโพรพิลซัลโฟนิก แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มิติก สูงที่สุด เท่ากับ 62.61

คำสำคัญ : มีโซพอร์ซิลิกา, นาโนคอมพอสิต, ยางธรรมชาติ, ค่าความเป็นกรด, ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

Title	PREPARATION OF ORGANOSULFONIC ACID GROUPS MODIFIED NATURAL RUBBER / MESOPOROUS SILICA NANOCOMPOSITES FOR CATALYTIC ESTERIFICATION
Author	Miss Tanaporn Sadcharoenwattana
Degree	Master of Science in Applied Chemistry
Advisory Committee Chairperson	Assistant Professor Dr. Sakdinun Nuntang

ABSTRACT

This research studied the preparation of organosulfonic acid groups modified natural rubber/mesoporous silica nanocomposites (NR/HMS-SO₃H) for catalytic esterification. It was found that these materials functionalized with organosulfonic acids such as 3-Mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) and 2-(4 Chlorosulfonylphenyl) ethyltrimethoxysilane (CSPTMS) via co-condensation, post grafting and dry grafting method exhibited hexagonal mesoporous structure, high specific surface area of 48 – 394 m²/g, pore diameter of 2.60-4.03 nm, pore volume of 0.11-1.60 cm³/g and acidity of 0.74 - 3.64 mmol H⁺/g. In addition, NR/HMS-SO₃H catalysts have more silica particle aggregation, resulting in a larger particle. The esterification of palmitic acid and methanol was studied using these catalysts. It was found that the NR/HMS-Pr-SO₃H-co catalyst was prepared by surface modification via co-condensation method using propylsulfonic acid group, exhibited the highest palmitic acid conversion as 62.61

Keywords : Mesoporous silica, Nanocomposites, Natural rubber, Acidity, Esterification

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาอย่างสูงจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศักดินันท์ นันตัง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาสละเวลาให้คำปรึกษา คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่างๆที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย รวมทั้งมอบความรู้ ความเข้าใจด้านวิชาการอย่างดียิ่งตลอดระยะเวลาการศึกษาจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีและขอขอบพระคุณคณาจารย์ในภาควิชาเคมีประยุกต์ทุกท่าน ที่ได้อบรมสั่งสอนด้านวิชาการมาตลอด กราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิธร สรรพพ้อคำ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนรรฆอร ศรีไสยเพชร และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัชดาภรณ์ ปันทะรส กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อวิทยานิพนธ์ ขอขอบคุณบุคลากรภายในภาควิชาเคมีอุตสาหกรรมและเทคโนโลยีสิ่งทอทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและในความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่สั่งสอนให้คำแนะนำ และให้การสนับสนุนด้านต่าง ๆ จนสำเร็จการศึกษา

ธนภรณ์ สาดเจริญวัฒนา

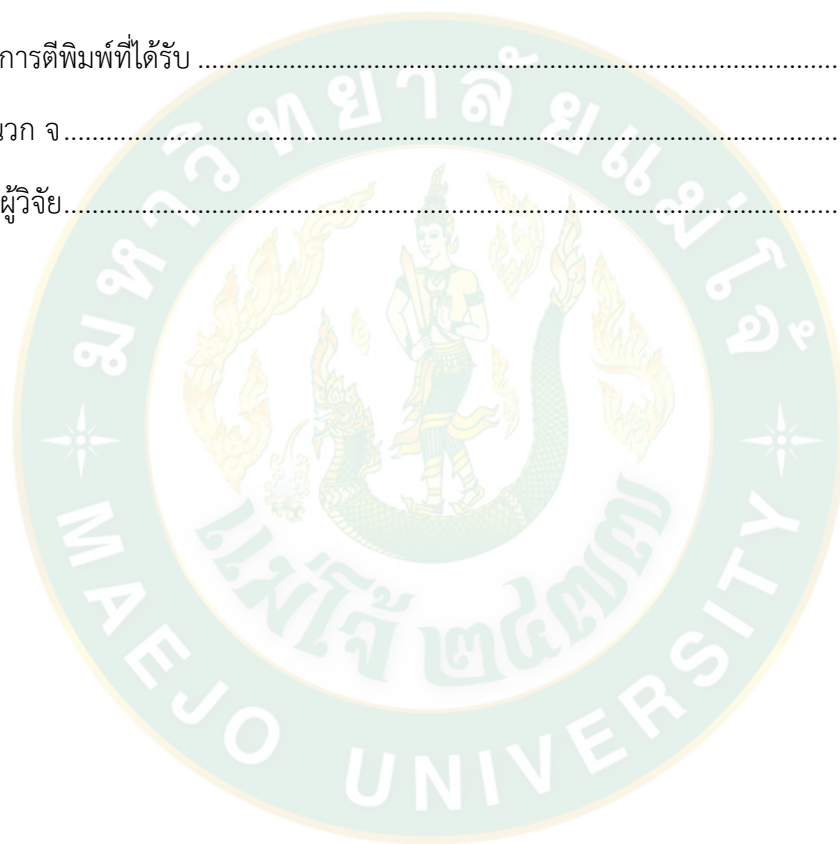
สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	5
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 วัสดุที่มีรูพรุน (Porous material).....	6
2.2 วัสดุชนิดมีโซพอร์ซิลิกา (Mesoporous silica).....	9
2.2.1 ส่วนประกอบในการเตรียมวัสดุชนิดมีโซพอร์ซิลิกา.....	11
2.2.2 การเตรียมวัสดุมีโซพอร์ซิลิกา.....	12
2.3 สารกำหนดโครงสร้างชนิดเอมีนปฐมภูมิ.....	14
2.4 เฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกา (Hexagonal Mesoporous Silica, HMS).....	15
2.5 การสังเคราะห์ HMS.....	16
2.6 การดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกา.....	17
2.7 ยางธรรมชาติ (Natural rubber).....	18
2.7.1 ความหมายของน้ำยาง.....	18

2.7.2 ส่วนประกอบของน้ำยางสด	18
2.7.3 ยางแปรรูปขั้นต้น.....	20
2.8 คอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกา	22
2.9 เอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification)	23
2.9.1 สมบัติทางเคมี.....	24
2.9.2 ประโยชน์ของเอสเทอร์	24
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	25
บทที่ 3 วิธีการทดลอง.....	27
3.1 สารเคมี.....	27
3.2 เครื่องมือ.....	28
3.3 การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกาตัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกรีนทรีย์	28
3.3.1 การเตรียม HMS และ NR/HMS นาโนคอมพอสิต	28
3.3.2 การตัดแปรพื้นผิวด้วยด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกรีนทรีย์ มีทั้งหมด 3 วิธี.....	29
3.3.2.1 การเตรียม HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H ด้วยวิธีการควบแน่นร่วม	29
3.3.2.2 การเตรียม HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H ด้วยวิธีการต่อติดเชิงเคมี.....	30
3.3.2.3 การเตรียม HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H ด้วยวิธีการต่อติดแบบแห้ง.....	31
3.4 การศึกษาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H	32
3.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffraction (XRD).....	32
3.4.2 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: Scanning electron microscopy (SEM)	33
3.4.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	33
3.4.4 เทคนิคการวัดการดูดซับเชิงกายภาพของแก๊สไนโตรเจน: N ₂ physisorption measurement.....	34

3.4.5 การไทเทรตหาค่าความเป็นกรดของตัวเร่ง (HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H) โดย วิธีการไทเทรตย้อนกลับ (Back titration).....	36
3.4.6 เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์: CHNS elemental analysis	37
3.5 การศึกษาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H	37
3.5.1 วิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มิติก	37
บทที่ 4	39
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล	39
4.1 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H.....	39
4.2 การศึกษาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H	40
4.2.1 สมบัติเชิงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H.....	40
4.2.2 โครงสร้างหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H.....	42
4.2.3 สมบัติความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H	45
4.2.4 องค์ประกอบธาตุและค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO ₃ H และ NR/HMS- SO ₃ H	50
4.2.5 สันฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-SO ₃ H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคแตกต่าง กัน.....	51
4.3 ผลการศึกษาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H.....	52
บทที่ 5	56
สรุปและข้อเสนอแนะ.....	56
5.1 สรุปผลการวิจัย	56
5.2 ข้อเสนอแนะ	57
บรรณานุกรม.....	58
ภาคผนวก.....	62
ภาคผนวก ก.....	63

ภาพอุปกรณ์ในการทดลอง	63
ภาคผนวก ข.....	65
การคำนวณหาค่าความเป็นกรด.....	65
ภาคผนวก ค.....	67
การคำนวณการเตรียมสารละลาย.....	67
ภาคผนวก ง.....	69
ผลงานการตีพิมพ์ที่ได้รับ	69
ภาคผนวก จ.....	74
ประวัติผู้วิจัย.....	75



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 สมบัติความพรุนและโครงสร้างของมีโซพอร์สซิลิกาชนิดต่าง ๆ.....	10
ตารางที่ 2 สัดส่วนของส่วนประกอบของน้ำยางสด.....	19
ตารางที่ 3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	27
ตารางที่ 4 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	28
ตารางที่ 5 สภาพของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	38
ตารางที่ 6 สมบัติความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน.....	49
ตารางที่ 7 องค์กรประกอบธาตุและค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน.....	51
ตารางที่ 8 แสดงการเปรียบเทียบพื้นที่ผิวจำเพาะ ความเป็นกรด และ %conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน.....	55

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 การจำแนกประเภทของวัสดุที่มีรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC.....	6
รูปที่ 2 ไอโซเทิร์มแสดงการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของ MCM-41 และ MCM-48	7
รูปที่ 3 การจำแนกประเภทของไอโซเทิร์มตามมาตรฐาน IUPAC	8
รูปที่ 4 การจำแนกลักษณะของวงฮีสเทอรีซิสตามมาตรฐาน IUPAC.....	9
รูปที่ 5 กลไกการเกิดมีโซพอร์ซิลิกาชนิด MCM-41	11
รูปที่ 6 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรูปร่างของไมเซลล์กับความเข้มข้นของ CTAB และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์	13
รูปที่ 7 รูปแบบอันตรกิริยาระหว่างซิลิกา (S) กับสารกำหนดโครงสร้าง (S, I) ชนิดต่าง ๆ โดยเกิดผ่าน (a-d) อันตรกิริยาระหว่างประจุ (e, f) พันธะไฮโดรเจน และ (f) พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)	14
รูปที่ 8 แผนภาพแสดงการประกอบตัวเองของสารเอมีนปฐมภูมิในตัวทำละลายที่มีขั้ว	15
รูปที่ 9 รูปร่างรูพรุนคล้ายรูหนอนของ HMS.....	16
รูปที่ 10 แผนภาพกลไกการเกิด HMS.....	16
รูปที่ 11 การตัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาด้วยการต่อติดเชิงเคมี	17
รูปที่ 12 การตัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาด้วยการต่อติดเชิงเคมี	17
รูปที่ 13 การตัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาด้วยการควบแน่นร่วม.....	18
รูปที่ 14 สูตรโครงสร้างของไอโซพรีนและพอลิไอโซพรีน.....	19
รูปที่ 15 กระบวนการผลิตยางแผ่นรมควัน	21
รูปที่ 16 กระบวนการผลิตยางแท่ง (ก) จากน้ำยางและ (ข) จากยางแห้ง.....	21
รูปที่ 17 กระบวนการผลิตน้ำยางข้น	22
รูปที่ 18 วัสดุคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกา.....	23
รูปที่ 19 การเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	23

รูปที่ 20 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น Epyrian 3 Panalytical	32
รูปที่ 21 กล้อง Scanning electron microscope รุ่น TESCAN VEGA3	33
รูปที่ 22 เครื่อง Fourier transform infrared spectroscopes ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Spectrum One	34
รูปที่ 23 เครื่อง Surface area and porosity analyzer	36
รูปที่ 24 อุณหภูมิการฉีดเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	38
รูปที่ 25 วัสดุ HMS NR/HMS และตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO ₃ H NR/HMS-SO ₃ H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน	40
รูปที่ 26 รูปแบบ XRD ของ HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน	42
รูปที่ 27 สเปกตรัม FTIR ของ HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน	45
รูปที่ 28 กราฟไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของ HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน	47
รูปที่ 29 กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน	48
รูปที่ 30 ภาพ SEM (กำลังขยาย 80,000 เท่า) ของ (ก) NR/HMS และตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52
รูปที่ 31 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO ₃ H และ NR/HMS-SO ₃ H ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดปาล์มติกกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1:20 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3% โดยน้ำหนัก เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 7 ชั่วโมง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส.....	53

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

เอสเทอร์ิฟิเคชัน (Esterification) เป็นปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญในการสังเคราะห์สารประกอบเอสเทอร์เพื่อใช้เป็นสารเคมี พอลิเมอร์ สารหล่อลื่น และเชื้อเพลิง เป็นต้น โดยมีกรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้น เอสเทอร์ิฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเองที่อุณหภูมิสูงกว่า 60 องศาเซลเซียส เนื่องจากกรดคาร์บอกซิลิกแตกตัวให้โปรตอนซึ่งช่วยเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน จะได้เอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ซึ่งน้ำมีความเป็นขั้วสูงจึงรวมตัวกับกรดได้อย่างดีส่งผลให้ปริมาณและความแรงของตัวเร่งปฏิกิริยากรดลดลง นอกจากนี้น้ำจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์กลับเป็นสารตั้งต้นอีกครั้งหนึ่ง ปัจจุบันการสังเคราะห์เอสเทอร์ผ่านเอสเทอร์ิฟิเคชันทำได้ในเชิงพาณิชย์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดเหลว เช่น กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก และกรดพารา-โทลูอินซัลโฟนิก (p-TsOH) ซึ่งข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ คือมีความกัดกร่อนสูงและแยกยาก จึงมีการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิดกรด (Heterogeneous acid catalysts) เช่น Amberlyst15 และ Sac13 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีค่าความเป็นกรดสูง ใช้ซ้ำได้และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิดกรด สามารถลดของเสียจากกระบวนการเอสเทอร์ิฟิเคชันในปัจจุบันได้ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เป็นของแข็งจึงแยกออกจากผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ได้ง่าย นอกจากนี้ไม่ทำให้เกิดการกัดกร่อนเครื่องปฏิกรณ์ด้วย โดยความสามารถในการเร่งเอสเทอร์ิฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นกับโครงสร้างของสารตั้งต้น และสมบัติความเป็นกรด (Acid properties) สมบัติความพรุน (Textural properties) และสภาพไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสำคัญ

มีโซพอร์ซิลิกา (Mesoporous silica) เป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างกว้างขวางเนื่องจากรูพรุนภายในโครงสร้างมีขนาดในช่วง 2–50 นาโนเมตร มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนสูงมีเสถียรภาพทางความร้อน และสามารถดัดแปรพื้นผิวของรูพรุนได้ง่าย (Galarnau et al., 2001) มีโซพอร์ซิลิกาสามารถนำไปประยุกต์ในงานที่หลากหลาย เช่น ตัวดูดซับ (Adsorbent) ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ตัวนำส่งยา (Drug carrier) เป็นต้น (Beck et al., 1992) ชนิดของมีโซพอร์ซิลิกาที่คิดค้นและนำไปใช้กันอย่างแพร่หลาย ได้แก่ Hexagonal Mesoporous Silica (HMS) (Tanev and Pinnavaia, 1995) Mobil Composition of Matter No. 41 (MCM-41) (Beck et al., 1992) และ Santa Barbara Amorphous No. 15 (SBA-15) (Zhao et al., 1998) ซึ่งมีโซพอร์ซิลิกาทั้ง

3 ชนิดนี้ มีโครงสร้างรูพรุนจัดเรียงแบบเฮกซะโกนอลที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและการกระจายตัวของรูพรุนแคบ (Tanev and Pinnavaia, 1995) มีโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 และ SBA-15 ประกอบด้วยโครงสร้างรูพรุนแบบทรงกระบอกใน 1 มิติ จัดเรียงแบบเฮกซะโกนอลที่มีความเป็นระเบียบสูง อย่างไรก็ตาม มีโซพอร์สซิลิกาชนิด HMS มีการจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนแบบทรงกระบอกใน 3 มิติ ที่ไม่เป็นระเบียบ ซึ่งมีรูปร่างรูพรุนคล้ายรูหนอน (Wormhole-like pores) หรือรูพรุนคล้ายฟองน้ำ (Sponge-like pore framework structure) ส่งผลให้วัสดุ HMS มีสมบัติความพรุนแบบมีโซพอร์ส (Textural mesoporosity) ที่สูง ทำให้การแพร่ของสารภายในรูพรุนมีความสะดวกและเกิดการดูดซับที่ดี (Chen et al., 2010; Song et al., 2017) ยิ่งไปกว่านั้นวัสดุ HMS ยังมีผนังของซิลิกาที่หนา ซึ่งทำให้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงในกระบวนการสังเคราะห์ HMS จะใช้เอมีนปฐมภูมิ (Primary amine) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง (Template) ซึ่งมีราคาถูกเมื่อเปรียบเทียบกับสารกำหนดโครงสร้างจำพวกไร้ประจุ (Nonionic) และ ประจุบวก (Cationic) ที่ใช้ในการสังเคราะห์มีโซพอร์สซิลิกา SBA-15 และ MCM-41 ตามลำดับ นอกจากนี้สารกำหนดโครงสร้างที่ใช้ในการสังเคราะห์ HMS ยังสามารถกำจัดออกได้ง่ายโดยการชะด้วยตัวทำละลาย เช่น เอทานอล เป็นต้น (Cassiers et al., 2000; Tanev et al.) จากข้อดีเหล่านี้ส่งผลให้วัสดุ HMS ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้สำหรับการใช้งานที่หลากหลาย

เฮกซะโกนอลมีโซพอร์สซิลิกา (HMS) ที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่กรดซัลโฟนิคอินทรีย์ (Organosulfonic acid groups) ได้รับความสนใจเพิ่มสูงขึ้นในการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) เนื่องจากรวมคุณสมบัติที่ดีเข้าด้วยกัน คือ พื้นที่ผิวจำเพาะสูงและความแข็งแรงของกรดซัลโฟนิค (Mbaraka et al., 2003; Nakajima et al., 2006; Sherry and Sullivan, 2011) การฟังก์ชันหมู่กรดซัลโฟนิคบนพื้นผิวของเฮกซะโกนอลมีโซพอร์สซิลิกาเป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดที่มีประสิทธิภาพช่วยเพิ่มคุณสมบัติเชิงเร่งเนื่องจากเป็นการเพิ่มจำนวนและความแข็งแรงของตำแหน่งกรดบรอนสเตด (Brønsted acid) นอกจากนี้พื้นผิวของ HMS ถูกปกคลุมด้วยหมู่ไฮลันอล (Silanol group, $\equiv\text{Si}-\text{OH}$) จำนวนมากจึงสามารถถูกดัดแปรให้มีหมู่กรดซัลโฟนิคอินทรีย์ได้ง่าย เช่น โพรพิลซัลโฟนิค แอซิด (Propylsulfonic acid, $-\text{PrSO}_3\text{H}$) แอริลซัลโฟนิคแอซิด (Arenesulfonic acid, $-\text{ArSO}_3\text{H}$) การดัดแปรพื้นผิวของ HMS สามารถกระทำได้ 2 รูปแบบ ได้แก่ การต่อติดเชิงเคมี (Chemical grafting หรือ Post grafting) โดยการนำ HMS ที่สังเคราะห์ได้ไปทำปฏิกิริยาซิลิเลชัน (Silylation) กับไตรแอลคอกซีไฮเลน (trialkoxysilanes) หรือคลอโรไฮเลน (Chlorosilanes) ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการ (Stein et al., 2000) ซึ่งวิธีการดัดแปรพื้นผิวรูปแบบนี้ จะทำให้ได้ HMS ที่มีความเป็นระเบียบของโครงสร้างแบบมีโซที่ตี แต่การดัดแปรด้วยวิธีการต่อติดเชิงเคมีมีจุดด้อยคือการกระจายของหมู่ฟังก์ชัน

ภายในรูพรุนของ HMS ไม่สม่ำเสมอ กล่าวคือ หมู่ฟังก์ชันส่วนใหญ่ติดบริเวณปากรูพรุนทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงและเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ที่อยู่ใกล้กัน (Huh et al., 2003) การดัดแปรพื้นผิวอีกวิธีการหนึ่ง คือ การควบแน่นร่วม (Co-condensation) โดยการผสมไซเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการพร้อมกับแหล่งซิลิกาตั้งต้นเพื่อให้เกิดการสังเคราะห์ HMS และการดัดแปรพื้นผิวในขั้นตอนเดียวจากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การควบแน่นร่วมจะให้ได้ HMS ดัดแปรที่มีการกระจายของหมู่ฟังก์ชันภายในรูพรุนอย่างสม่ำเสมอและสามารถควบคุมลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค HMS ได้ง่ายกว่าการต่อติดเชิงเคมี (Van Rhijn et al., 2010)

อย่างไรก็ตามการดัดแปรพื้นผิวทั้ง 2 เทคนิคที่กล่าวมามีข้อด้อยในการประยุกต์ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเกิดการหลุดของหมู่ฟังก์ชันที่ดัดแปรบนพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกา ส่งผลให้เกิดการสูญเสียตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ สาเหตุและกลไกการหลุดออกของหมู่ฟังก์ชันจากพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกายังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด แต่มีนักวิจัยบางกลุ่มได้ศึกษาและเสนอว่าเกี่ยวข้องกับสมบัติความไม่ชอบน้ำที่พื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาที่มาจากหมู่ไฮดรอกซิล ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) (Wang et al., 2018) ปัจจุบันมีหลายงานวิจัยที่ศึกษาวิธีการดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาให้มีหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ (Organo-functional groups) ด้วยวิธีการต่อติดแบบแห้ง (Dry grafting method) ซึ่งเป็นแนวทางใหม่ในการดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกา (Cano-Serrano et al., 2003; Chremos and Douglas, 2016; Tsubokawa, 2007) วิธีการต่อติดแบบแห้งจะดำเนินการภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูงโดยปราศจากการเติมตัวทำละลาย ซึ่งวิธีการนี้จะทำให้แอลคอกซีไซเลน (alkoxysilanes) เกิดปฏิกิริยาซิลิเลชัน (silylation) กับหมู่ไฮดรอกซิลที่พื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาอย่างสมบูรณ์ ส่งผลให้ได้หมู่ฟังก์ชันที่ต้องการในปริมาณที่สูง และเป็นการเพิ่มสมบัติความไม่ชอบน้ำของมีโซพอร์ซิลิกาเนื่องมาจากปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลที่พื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกา

ยางธรรมชาติ (Natural rubber) มีโครงสร้างเป็นพอลิเมอร์ของซิส 1,4-ไอโซพรีน ซึ่งมีสภาพไม่ชอบน้ำ โดยทั่วไปการเตรียมคอมพอสิตของยางธรรมชาติกับซิลิกาผ่านเทคนิคโซล-เจลเพื่อปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติเป็นหลักให้เหมาะสมกับการใช้งานและคอมพอสิตที่เตรียมได้จะมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น เนื่องจากมีการกระจายตัวของซิลิกาเข้าไปในเนื้อยาง ซิลิกาที่เกิดขึ้นในเนื้อยางด้วยวิธีนี้เรียกว่า “อินซิทูซิลิกา (*in situ* silica)” เมื่อไม่นานนี้ได้มีการศึกษาการเตรียมคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/เฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกา (NR/HMS) ผ่านวิธีอินซิทู โซล-เจล โดยใช้โดเดคซิลลามีน (Dodecylamine, DDA) เป็นสารกำหนดโครงสร้างอินทรีย์ (Organic template) และใช้เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF) เป็นตัวทำละลายร่วม (Co-solvent) (Nuntang et al., 2014) พบว่า คอมพอสิตที่เตรียมได้มีกระจายตัวของยางธรรมชาติแทรกระหว่างโครงสร้างของ

HMS ส่งผลให้มีพื้นผิวจำเพาะสูง ปริมาตรรูพรุนสูง การกระจายตัวขนาดรูพรุนแคบ การจัดเรียงตัวของโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลที่มีความเป็นระเบียบสูงรวมถึงแสดงสภาพไม่ชอบน้ำ และพื้นผิวของ NR/HMS ยังมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลเหลืออยู่ในรูพรุนจำนวนมาก นอกจากนี้พื้นผิวของ NR/HMS สามารถดัดแปรด้วยอแกโนไซเลน (Organosilane) หลายชนิด เช่นเดียวกับวัสดุเฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกา (HMS) เพื่อสังเคราะห์เป็นนาโนคอมพอสิตที่มีโครงสร้างแบบมีโซพอร์และมิลักษณะสมบัติเชิงพื้นผิวเฉพาะตัวสำหรับประยุกต์ในการใช้งานที่หลากหลาย

มีงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้เตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/เฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกาที่ฟังก์ชันด้วยหมู่โปรพิลซัลโฟนิคแอซิด (NR/HMS-SO₃H) ผ่านวิธีการการควบแน่นร่วม (Nuntang et al., 2014) ซึ่งวัสดุ NR/HMS-SO₃H ที่เตรียมได้แสดงโครงสร้างของมีโซพอร์ซิลิกาที่มีรูปร่างรูพรุนคล้ายรูหนอนมีผนังซิลิกาที่หนาที่มีความพรุนแบบมีโซพอร์ที่สูง มีสมบัติความไม่ชอบน้ำที่ดีขึ้น และมีปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลที่พื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาที่ลดลง สมรรถนะเชิงเร่งของ NR/HMS-SO₃H นาโนคอมพอสิตถูกนำไปทดสอบในการเร่งเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) ของกรดคาร์บอกซิลิก ได้แก่ แอซิดิกแอซิด ออกทาลีนิกแอซิด ลอริกแอซิดและดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate, PFAD) กับ เอทานอล เปรียบเทียบประสิทธิภาพกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอมพอสิตชนิดกรดเชิงการค้า Nafion/silica SAC-13 และตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H (Sakdinun et al., 2014) จากการศึกษาพบว่า NR/HMS-SO₃H นาโนคอมพอสิตแสดงสมรรถนะเชิงเร่งเอสเทอริฟิเคชันที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SAC-13 และ HMS-SO₃H นอกจากนี้ NR/HMS-SO₃H ยังสามารถฟื้นฟู (Regenerate) โดยการชะด้วยตัวทำละลายเพื่อใช้ซ้ำ (Reuse) ในการเร่งเอสเทอริฟิเคชันได้ อย่างไรก็ตามค่าความเป็นกรด (Acidity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-SO₃H อยู่ในช่วง 0.83-1.61 mmol H⁺ g⁻¹ ซึ่งเป็นข้อจำกัดที่จำเป็นต้องพัฒนาต่อไป เนื่องจากยางธรรมชาติที่เติมไปของผสมในขั้นตอนการสังเคราะห์โดยวิธีการควบแน่นร่วมนำไปขัดขวางการฟังก์ชันของหมู่กรดซัลโฟนิคอินทรีย์บนพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกา

งานวิจัยนี้มีความสนใจเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกา ดัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิคอินทรีย์สำหรับเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (NR/HMS-SO₃H) โดยศึกษาผลของวิธีการดัดแปรพื้นผิวของนาโนคอมพอสิตด้วยเทคนิคแตกต่างกันและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิคอินทรีย์ที่ส่งผลต่อลักษณะสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-SO₃H นาโนคอมพอสิต นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนคอมพอสิตชนิดกรดที่เตรียมขึ้นจะถูกนำไปทดสอบประสิทธิภาพการเร่งในกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอลอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาผลของวิธีการตัดแปรพื้นผิวและชนิดของตัวตั้งต้นหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์ที่ใช้ในการเตรียม NR/HMS-SO₃H นาโนคอมพอสิต
2. ศึกษาลักษณะสมบัติและสมบัติเชิงแรงของ NR/HMS-SO₃H นาโนคอมพอสิต เพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ทราบถึงผลของวิธีการตัดแปรพื้นผิวและชนิดของตัวตั้งต้นหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์ที่ใช้ในการเตรียม NR/HMS-SO₃H นาโนคอมพอสิต
2. ได้ทราบลักษณะสมบัติและสมบัติเชิงแรงของ NR/HMS-SO₃H นาโนคอมพอสิต เพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล



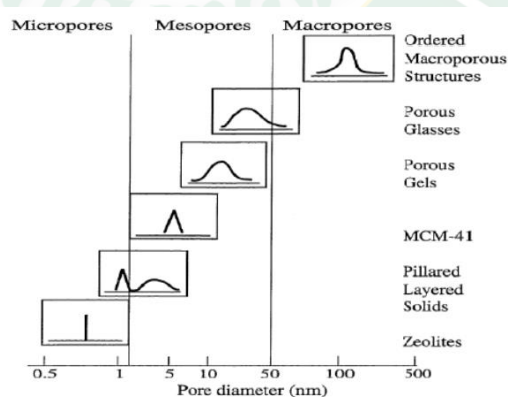
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

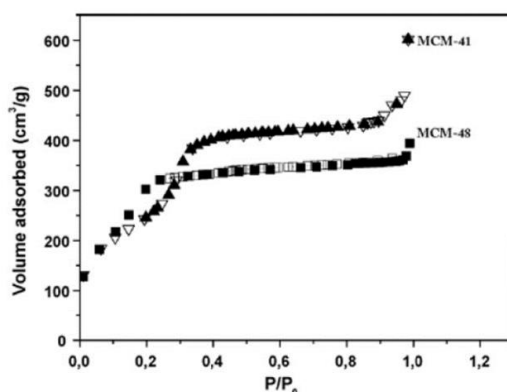
2.1 วัสดุที่มีรูพรุน (Porous material)

วัสดุที่มีรูพรุนเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างกว้างขวางเนื่องจากสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น ตัวดูดซับ ตัวกักเก็บสารชีวโมเลกุลที่สำคัญ (Biomolecules encapsulation) b ตัวนำส่งผ่านยา ตัวคัดขนาดระดับโมเลกุล (Molecular sieves) และตัวรองรับ (Support) เพื่อเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น โดยวัสดุกลุ่มนี้มีหลายชนิด ซึ่งวัสดุที่มีรูพรุนบางชนิดมีจุดเด่น คือพื้นที่ผิวจำเพาะสูง การกระจายขนาดของรูพรุนแคบ และการจัดเรียงรูพรุนมีความเป็นระเบียบสูงจึงมีส่วนสำคัญที่ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของตำแหน่งกัมมันต์บนตัวรองรับส่งผลให้เพิ่มโอกาสการดูดซับและสมบัติการเลือกจำเพาะ (Selectivity) ระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับตำแหน่งกัมมันต์บนตัวรองรับได้ดีกว่าวัสดุที่ไม่มีรูพรุน (Nonporous material) โดยทั่วไปการจำแนกขนาดของรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC สามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ ดังรูปที่ 1 (Zhao et al., 1998) ดังนี้

- รูพรุนขนาดเล็ก (Micropores) คือวัสดุที่มีขนาดรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร
- รูพรุนขนาดกลาง (Mesopores) คือวัสดุที่มีขนาดรูพรุนระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร
- รูพรุนขนาดใหญ่ (Macropores) คือวัสดุที่มีขนาดรูพรุนมากกว่า 50 นาโนเมตร



รูปที่ 1 การจำแนกประเภทของวัสดุที่มีรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC



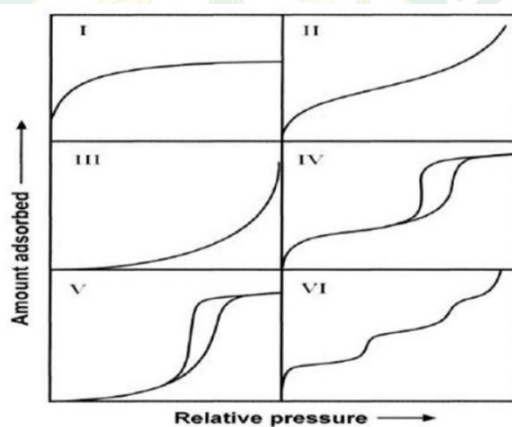
รูปที่ 2 ไอโซเทิร์มแสดงการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของ MCM-41 และ MCM-48

นอกจากนี้วัสดุที่มีรูพรุนยังสามารถจำแนกโดยอาศัยสมบัติการดูดซับของวัสดุ ซึ่งรูปร่างของไอโซเทิร์ม (Isotherm) ของการดูดซับเชิงกายภาพมีหลายรูปแบบขึ้นอยู่กับธรรมชาติของวัสดุที่มีรูพรุนชนิดนั้น ๆ โดยไอโซเทิร์มของการดูดซับเชิงกายภาพ จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันย่อย (P) ของแก๊สและปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับบนวัสดุที่มีรูพรุนที่จุดสมดุลเมื่ออุณหภูมิคงที่ ดังรูปที่ 2 (Wang et al., 2018) เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับมีค่าต่ำกว่าจุดวิกฤติของสาร ปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับในรูพรุนเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนระหว่างความดันย่อยที่สมดุลต่อความดันแก๊สเริ่มต้น (P_0) หรือความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ที่มีค่าเพิ่มขึ้นโดยปริมาณการดูดซับมีค่าตั้งแต่ 0 ที่ P/P_0 มีค่าเท่ากับ 0 จนกระทั่งมีค่าอนันต์ (Infinity) เมื่อ P/P_0 มีค่าเท่ากับ 1 ซึ่งเป็นจุดที่ทำให้มุมสัมผัส (Contact angle) ของแก๊สที่ควบแน่นในรูพรุนของตัวดูดซับมีค่าเท่ากับ 0 ซึ่งหมายความว่าพื้นผิวของตัวดูดซับเปียกอย่างสมบูรณ์ ถ้ามุมสัมผัสมีค่ามากกว่า 0 จะหมายถึงภาวะที่ทำให้แก๊สที่ควบแน่นกลายเป็นหยดของเหลว ดังนั้นภาวะที่จะทำให้เกิดชั้นของแก๊สที่ถูกควบแน่นจึงจำกัดที่ P/P_0 เท่ากับ 1 โดยการแบ่งประเภทไอโซเทิร์มของการดูดซับตามการจำแนกมาตรฐาน IUPAC สามารถแบ่งออกเป็น 6 ประเภท ดังรูปที่ 3 (Van Rhijn et al., 2010) ดังนี้

ไอโซเทิร์มแบบ I เป็นลักษณะของตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (Microporous material) ซึ่งที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำไอโซเทิร์มจะมีลักษณะชันมาก หลังจากนั้นปริมาณการดูดซับจะคงที่เนื่องจากพื้นที่ผิวของวัสดุที่มีรูพรุนถูกปกคลุมจนเต็มด้วยตัวถูกดูดซับ เรียกว่า การดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) หรือการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir type adsorption)

- ไอโซเทิร์มแบบ II แสดงถึงการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer adsorption) ภายหลังการดูดซับแบบชั้นเดียว และจะก่อให้เกิดการควบแน่นเมื่อความดันสัมพัทธ์ $P/P_0 = 1$

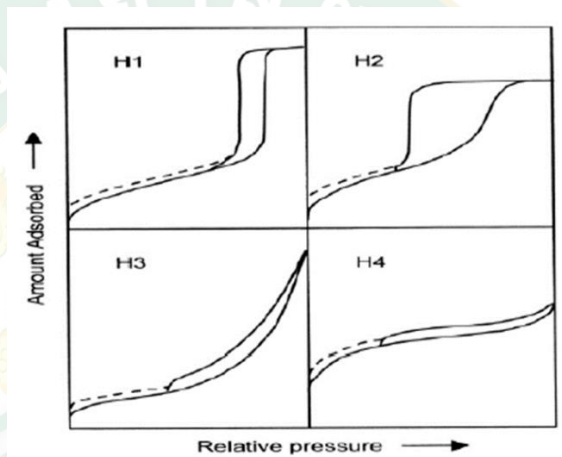
- ไอโซเทิร์มแบบ III และ V แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของปริมาณการดูดซับเมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่าสูง แสดงให้เห็นถึงอันตรกิริยาอย่างอ่อน (Weak interaction) ระหว่างวัสดุที่มีรูพรุนและตัวถูกดูดซับ
- ไอโซเทิร์มแบบ VI แสดงให้เห็นถึงการดูดซับแบบหลายๆ ชั้นที่แยกจากกันซึ่งพบในวัสดุที่มีรูพรุนที่มีการกระจายขนาดรูพรุนหลายขนาด (Multimodal pore distribution)
- ไอโซเทิร์มแบบ IV และ V แสดงการเกิดวงฮีสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ของรูพรุนขนาดกลาง ปรากฏการณ์นี้เกิดจากการควบแน่นของตัวดูดซับภายในรูพรุนของวัสดุซึ่งมีลักษณะเหมือนการควบแน่นในหลอดแคปิลลารี (Capillary condensation) เมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่ามากกว่าความดันสัมพัทธ์ ณ จุดที่เกิดการดูดซับแบบขั้นเดียว รูปร่างของวงฮีสเทอรีซิสมีความสัมพันธ์กับรูปร่างของรูพรุนในวัสดุ



รูปที่ 3 การจำแนกประเภทของไอโซเทิร์มตามมาตรฐาน IUPAC

ขนาดและโครงสร้างของรูพรุนของวัสดุมีอิทธิพลต่อปริมาณและกักเก็บตัวถูกดูดซับ พฤติกรรมของการดูดซับที่เกิดภายในรูพรุนมีลักษณะเหมือนการควบแน่นในหลอดแคปิลลารี เมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่ามากกว่าความดันสัมพัทธ์ ณ จุดที่เกิดการดูดซับแบบขั้นเดียว ทำให้ภายในรูพรุนเต็มไปด้วยตัวถูกดูดซับจนกระทั่งเข้าสู่จุดสมดุล เมื่อลดความดันลงพบว่าปริมาณการดูดซับขณะเกิดการคายมีค่าสูงกว่าขั้นตอนการดูดซับ ณ ที่ความดันสัมพัทธ์เดียวกันดังแสดงในไอโซเทิร์มแบบ IV และ V (รูปที่ 3) ก่อให้เกิดวงฮีสเทอรีซิสซึ่งสัมพันธ์กับรูปร่างรูพรุนของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง IUPAC จำแนก รูปร่างรูพรุนตามลักษณะของวงฮีสเทอรีซิสได้เป็น 4 ประเภท ดังรูปที่ 4 (Beck et al., 1992) ดังนี้

- H1 แสดงถึงวัสดุที่มีรูพรุนลักษณะเป็นทรงกระบอก (Cylindrical pores) หรือเกิดจากการรวมกันของรูพรุนลักษณะทรงกลมอย่างเป็นระเบียบ
- H2 แสดงถึงวัสดุที่มีการกระจายขนาดรูพรุนและรูปร่างที่ไม่ค่อยเป็นระเบียบซึ่งรูพรุนมีลักษณะเหมือนกับคอขวด (Bottleneck)
- H3 แสดงถึงรูพรุนที่มีลักษณะเหมือนร่องเป็นแนวยาว (Slit-shaped pores) นอกจากนี้เส้นโค้งการคายของฮีสเทอรีซิส H3 ยังมีความลาดชัน เนื่องจากปรากฏการณ์ ความต้านทานแรงดึง (Tensile strength effect)
- H4 แสดงถึงรูพรุนที่มีลักษณะเหมือนร่องแคบเป็นแนวยาว



รูปที่ 4 การจำแนกลักษณะของวงฮีสเทอรีซิสตามมาตรฐาน IUPAC

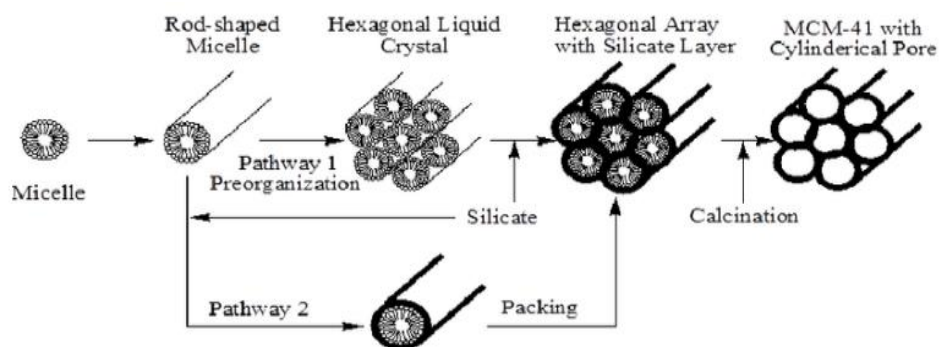
2.2 วัสดุชนิดมีโซพอร์ซิลิกา (Mesoporous silica)

จากที่ผ่านมามีงานวิจัยจำนวนมากพยายามศึกษาการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อลดข้อจำกัดการถ่ายโอนมวล (Mass transfer limitation) โดยวัสดุชนิดใหม่ที่ถูกคิดค้นและพัฒนาต่อมาอย่างกว้างขวาง คือวัสดุชนิดมีโซพอร์ซิลิกา เช่น MCM-41 MCM-48 MCM-50 SBA-15 SBA16 และ HMS ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 600-1300 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2-17 นาโนเมตร และปริมาตรรูพรุนในช่วง 0.8-1.2 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ซึ่งโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของมีโซพอร์ซิลิกาขึ้นกับภาวะการสังเคราะห์ ได้แก่ สภาพกรด-เบส (Galarnau et al.) ชนิดของสารตั้งต้นและสารกำหนดโครงสร้างสัดส่วนขององค์ประกอบ อุณหภูมิและเวลา แสดงดังตารางที่ 1

การเตรียมวัสดุมีโซพอร์ซิลิกาใช้วิธีโซล-เจล โดยใช้สารกำหนดโครงสร้างเป็นตัวกำหนดขนาดและโครงสร้างรูพรุน การสังเคราะห์จำเป็นต้องทำในภาวะที่เหมาะสมโดยเริ่มจากการละลายสารกำหนดโครงสร้างในตัวทำละลายที่มีขั้วซึ่งน้ำเป็นตัวทำละลายที่นิยมใช้มากที่สุด โดยโมเลกุลของน้ำจะเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ล้อมรอบโมเลกุลสารกำหนดโครงสร้างก่อให้เกิดการจัดเรียงเป็นไมเซลล์ จากนั้นเติมสารตั้งต้นซิลิกาซึ่งเป็นโครงสร้างหลักซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) กับน้ำเป็นโอลิโกเมอร์ซิลิเกต (Silicate oligomers) โดยโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดอันตรกิริยากับสารกำหนดโครงสร้างที่จัดเรียงเป็นไมเซลล์แล้ว จากนั้นจึงการประกอบตัวเอง (Self-assembly) กลายเป็นโครงข่ายผ่านการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation) ของโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจนเกิดเป็นมีโซพอร์ซิลิกาซึ่งมีลักษณะคล้ายเจล (Gel) การเติมกรดหรือเบสในระบบช่วยเร่งอัตราการเกิดไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของซิลิกาเมื่อนำเจลที่ได้ไปอบแห้ง (Dry) และเผา (Calcine) ที่อุณหภูมิสูงหรือสกัดด้วยสารละลาย สารกำหนดโครงสร้างสารอินทรีย์อื่น ๆ รวมทั้งไอออนบวกและลบที่ไม่เสถียรจะสลายตัว จึงเกิดรูพรุนในโครงสร้างของซิลิกาดังแสดงในรูปที่ 5 (Beck et al., 1992)

ตารางที่ 1 สมบัติความพรุนและโครงสร้างของมีโซพอร์ซิลิกาชนิดต่าง ๆ

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



รูปที่ 5 กลไกการเกิดมีโซพอร์ซิลิกาชนิด MCM-41

2.2.1 ส่วนประกอบในการเตรียมวัสดุชนิดมีโซพอร์ซิลิกา

การสังเคราะห์มีโซพอร์ซิลิกาใช้วิธีโซล-เจลร่วมกับการบ่มแบบไฮโดรเทอร์มัล (Hydro thermal treatment) โดยมีส่วนประกอบที่สำคัญ ดังนี้

1) สารตั้งต้น/แหล่งซิลิกา (Silica precursor/source) ซึ่งเป็นโครงสร้างและองค์ประกอบหลักที่สำคัญสำหรับการสังเคราะห์วัสดุมีโซพอร์ซิลิกา นิยมใช้แอลคอกซีไฮเลน (alkoxysilanes) เช่น เตตระเมทิลออร์โธซิลิเกต (Tetramethyl orthosilicate; TMOS) เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate; TEOS) เป็นต้น เนื่องจากมีความบริสุทธิ์สูงและการเกิดการไฮโดรไลส (Hydrolyze) ด้วยน้ำได้ง่าย

2) กรดหรือเบส (Acid or Base) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และการควบแน่น (Condensation) ของซิลิกาตั้งต้น เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นต้น

3) ตัวทำละลาย (Solvent) ใช้เป็นตัวทำละลายของสารตั้งต้นและสารกำหนดโครงสร้างซึ่งนิยมใช้น้ำและเอทานอล เนื่องจากความมีขั้วภายในโมเลกุลที่สูง (High polarity) ในบางงานวิจัยใช้เตตระไฮโดรฟิวแรน (Tetrahydrofuran, THF) เป็นตัวทำละลายเพื่อเตรียมมีโซพอร์ซิลิกาที่มีลักษณะเป็นคอมพอสิตกับพอลิเมอร์

4) สารกำหนดโครงสร้าง (Structure-directing agent) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) อนุกรมความเข้มข้นและภาวะที่เหมาะสมหนึ่งๆ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะก่อตัวเป็นไมเซลล์ และจัดเรียงตัวเป็นแม่แบบ (Template) สำหรับโครงสร้างซิลิกา ดังนั้นชนิดและโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวจึงเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดโครงสร้างรูพรุนของมีโซพอร์ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้โดยทั่วไปสารลดแรงตึงผิวเชิงพาณิชย์สามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่

4.1) สารลดแรงตึงผิวประจุบวก (Cationic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่แตกตัวในน้ำจะให้ไอออนประจุบวกเกิดขึ้น เช่น ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (Cetyltrimethylammonium chloride, CTAC) และซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) จุดเด่นของสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ คือ สมบัติการละลายน้ำที่ดี อุณหภูมิวิกฤติของไมเซลล์ (Critical micelle temperature) สูง และสามารถนำไปใช้ร่วมกับตัวทำละลายหรือสารละลายที่เป็นกรดและเบสได้อย่างดีมีพิษสูงจึงจำเป็นต้องมีการควบคุมปริมาณและสัดส่วนระหว่างสารตั้งต้นต่อสารลดแรงตึงผิวในภาวะที่เหมาะสม

4.2) สารลดแรงตึงผิวประจุลบ (Anionic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่แตกตัวในน้ำจะให้ไอออนประจุลบเกิดขึ้น เช่น โซเดียมโดเดซิลซัลโฟเนต (Sodium dodecyl sulfonate) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodium dodecyl sulphate) อย่างไรก็ตาม สารลดแรงตึงผิวประจุลบไม่นิยมนำมาใช้เป็นสารกำหนดโครงสร้างเนื่องจากอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงระหว่างสารลดแรงตึงผิวกับซิลิกา ส่วนใหญ่ถูกนำมาใช้ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวประจุบวกชนิดอื่น ๆ (Co-structure directing agent) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของโครงสร้างรูพรุนและขนาดรูพรุนของวัสดุแบบมีโซพอร์รัส

4.3) สารลดแรงตึงผิวไร้ประจุ (Nonionic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ละลายในน้ำจะไม่แตกตัวเป็นประจุเกิดขึ้น สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากราคาถูกเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมค่อนข้างต่ำย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ และอุณหภูมิวิกฤติของไมเซลล์ไม่สูงมากเมื่อเทียบกับสารลดแรงตึงผิวชนิดอื่นๆ ตัวอย่างสารลดแรงตึงผิวในกลุ่มนี้ที่ได้รับความนิยมเลือกใช้เป็นแม่แบบ ได้แก่ บล็อกโคพอลิเมอร์ (Block copolymers) เช่น พลูโรนิค พี 123 (Pluronic P123) และเอมีนปฐมภูมิ เช่น โดเดซิลเอมีน (Dodecylamine, DDA)

2.2.2 การเตรียมวัสดุมีโซพอร์รัสซิลิกา

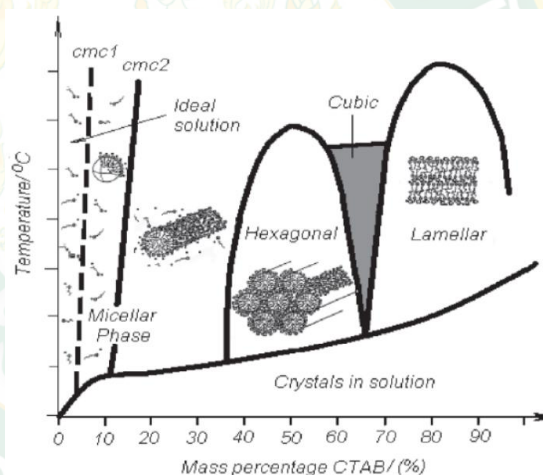
กระบวนการสังเคราะห์วัสดุมีโซพอร์รัสซิลิกาประกอบด้วย 3 ขั้นตอนดังนี้

- เคมีไมเซลล์ (Micelle chemistry)
- กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process)
- การอบแห้ง และการเผาที่อุณหภูมิสูง (Drying and calcination)

1) เคมีไมเซลล์

เริ่มจากการนำสารกำหนดโครงสร้างมาละลายในตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำหรือเอทานอล สารละลายกรดหรือเบส ซึ่งโครงสร้างของวัสดุมีโซพอร์รัสจะขึ้นกับความเข้มข้น ของสารลดแรงตึงผิวในตัวทำละลายและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ ดังรูปที่ 6 (Sakdinun et al.,

2014) ที่ความเข้มข้นต่ำโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะมีการกระจายเป็นโมเลกุลเดี่ยว (Monomolecules) เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น บริเวณส่วนหัวของโมเลกุลซึ่งมีสภาพชอบน้ำ จะเกาะกันเป็นกลุ่มในสารละลายตัวกลางพร้อมเกิดอันตรกิริยากับสารละลายที่มี สภาพขั้ว ด้วยแรงดึงดูดระหว่างประจุ (Electrostatic interaction) สำหรับสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุ หรือพันธะไฮโดรเจนสำหรับสารลดแรงตึงผิวไร้ประจุส่งผลให้เกิดเป็นไมเซลล์และรวมตัวกัน ผ่านการประกอบตัวเองจนเหนียวนำไปให้มีการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างมีโซพอร์รูปแบบต่าง ๆ ซึ่งความเข้มข้นเริ่มต้นของสารลดแรงตึงผิวที่ทำให้ โมเลกุลเดี่ยวเกิดการก่อตัวเป็นรูปร่าง ไมเซลล์นั้นเรียกว่า ความเข้มข้นวิกฤติของไมเซลล์ (Critical micelle concentration, CMC) นอกจากนี้ลักษณะการจัดเรียงตัวของไมเซลล์ ยังขึ้นกับภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น สภาพกรด-เบส อุณหภูมิและธรรมชาติของสารกำหนดโครงสร้าง

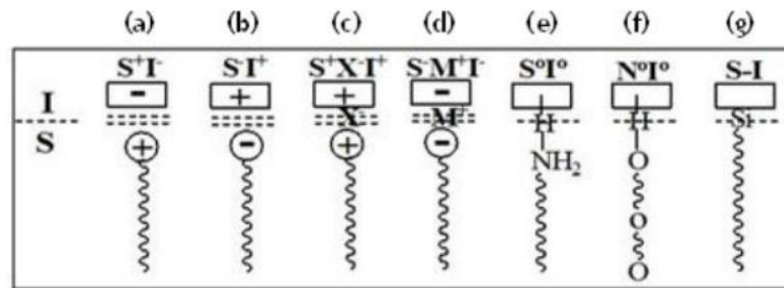


รูปที่ 6 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรูปร่างของไมเซลล์กับความเข้มข้นของ CTAB และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์

2) กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process)

ในขั้นตอนของกระบวนการโซล-เจล เริ่มจากสารตั้งต้นซิลิกาซึ่งเป็นโครงสร้างหลัก ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำเป็นโพลิโอมเมอร์ซิลิเกต โดยโมเลกุลของซิลิเกตจะเกิดอันตรกิริยากับสารกำหนดโครงสร้างที่จัดเรียงเป็นไมเซลล์ผ่านแรงดึงดูดระหว่างประจุหรือพันธะไฮโดรเจนขึ้นอยู่ชนิดของสารกำหนดโครงสร้างและความเป็นกรดเบสของสารละลายที่ใช้เป็นตัวทำละลายดังแสดงในรูปที่ 7 (Sakdinun et al., 2014)

จากนั้นโพลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นและรวมตัวกันกลายเป็นโครงข่าย ล้อมรอบไมเซลล์ของสารกำหนดโครงสร้างนั้น พร้อมกับเกิดการขยายขนาดโครงสร้างผ่านกลไกการ ควบแน่นซึ่งเป็นวัฏภาคที่มีสมบัติระหว่างของแข็งกับของเหลวโดยกระบวนการสังเคราะห์ในขั้นตอนนี้อาจใช้กรดและเบสอินทรีย์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้สูงขึ้น



รูปที่ 7 รูปแบบอันตรกิริยาระหว่างซิลิกา (S) กับสารกำหนดโครงสร้าง (S, I) ชนิดต่าง ๆ โดยเกิดผ่าน (a-d) อันตรกิริยาระหว่างประจุ (e, f) พันธะไฮโดรเจน และ (f) พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

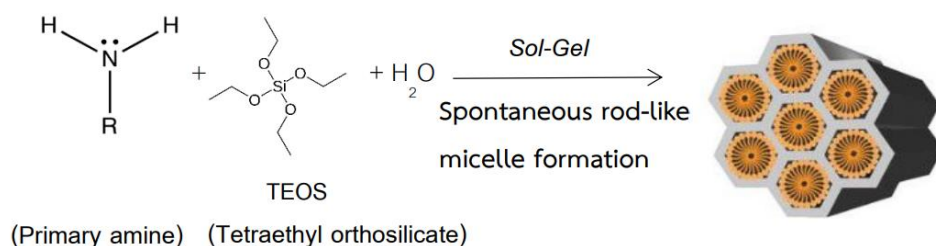
3) การอบแห้งและการเผาที่อุณหภูมิสูง (Drying and calcination)

ขั้นตอนต่อมาเป็นการกำจัดน้ำหรือตัวทำละลายที่อยู่ระหว่างชั้นเจลและไมเซลล์ด้วยการอบให้ความร้อนในภาวะที่เหมาะสม เพื่อให้ตัวทำละลายที่อยู่ในโครงสร้างถูกระเหยออกไป และขั้นตอนสุดท้ายเป็นขั้นตอนการเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-6 ชั่วโมง ซึ่งความร้อนจากการเผามีส่วนช่วยกำจัดสารกำหนดโครงสร้างรวมทั้งไอออนบวกและลบที่ไม่เสถียร ส่งผลให้เกิดรูพรุนขึ้นภายในโครงสร้างของวัสดุ

2.3 สารกำหนดโครงสร้างชนิดเอมีนปฐมภูมิ

สารกำหนดโครงสร้างชนิดเอมีนปฐมภูมิ (Primary amine) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีเกิดจากหมู่แอลคิล (Alkyl) เข้าแทนที่ไฮโดรเจนในโมเลกุลของแอมโมเนีย ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชัน คือ หมู่เอมีโน (-NH₂) ซึ่งสามารถเขียนสูตรเคมีทั่วไป คือ R-NH₂ ซึ่งเอมีนปฐมภูมิสามารถละลายได้ในน้ำและตัวทำละลายที่มีขั้ว สารละลายของเอมีนในน้ำมีสมบัติเป็นเบส เนื่องจากไนโตรเจนมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวซึ่งรับโปรตอนจากน้ำได้เกิดเป็นแอลคิลแอมโมเนียมไอออน (Alkyl ammonium ion) [RNH₃]⁺ และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH⁻) นอกจากนี้ ภายในโครงสร้างของเอมีนปฐมภูมียังประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic part) และไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic part) (Sakdinun et al., 2014) เมื่อนำมาละลายในสารละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำหรือเอทานอล ส่วนหัว (Head group) หรือส่วนที่ชอบน้ำ

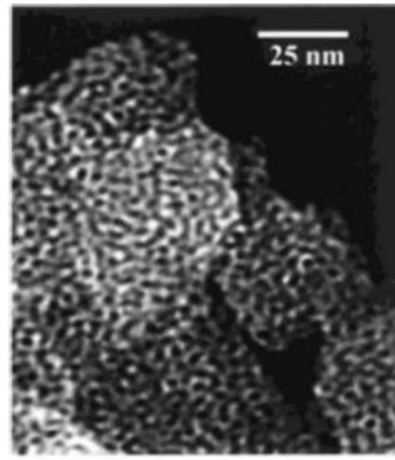
ของไมเซลล์จะเกิดอันตรกิริยาอย่างอ่อนกับสารละลายที่มีสภาพขั้วผ่านพันธะไฮโดรเจน ส่งผลให้ก่อตัวเป็นรูปร่างของไมเซลล์ผ่านการประกอบตัวเอง ดังแสดงในรูปที่ 8 (Sakdinun et al., 2014) ซึ่งสามารถเกาะกลุ่มเป็นรูปทรงกลม ทรงกลมรีหรือทรงกระบอกขึ้นกับความเข้มข้นของสารกำหนดโครงสร้างหรือสารลดแรงตึงผิวในตัวทำละลายและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์



รูปที่ 8 แผนภาพแสดงการประกอบตัวเองของสารเอมีนปฐมภูมิในตัวทำละลายที่มีขั้ว

2.4 เฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกา (Hexagonal Mesoporous Silica, HMS)

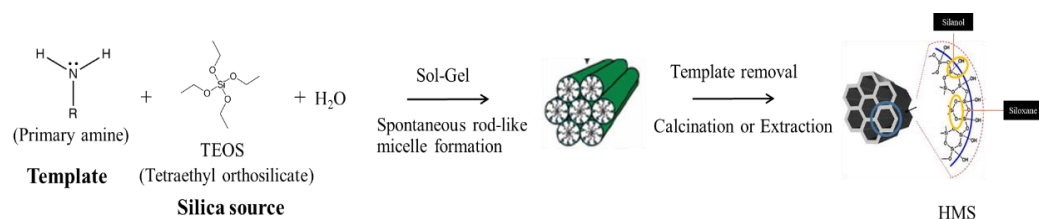
เฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกาเป็นมีโซพอร์ซิลิกาที่มีการจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนแบบเฮกซะโกนอลและรูปร่างรูพรุนคล้ายรูหนอน ดังแสดงในรูปที่ 9 (Sakdinun et al., 2014) ซึ่งส่งเสริมการแพร่ภายในรูพรุนผนังซิลิกาของ HMS ค่อนข้างหนาจึงมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง การเตรียม HMS จะใช้เอมีนปฐมภูมิที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวเป็นสารกำหนดโครงสร้างในภาวะที่เป็นกลาง โดยโมเลกุลเอมีนปฐมภูมิจะรวมกันเป็นไมเซลล์และเกิดอันตรกิริยากับไฮโดรไลต์ซิลิกาผ่านพันธะไฮโดรเจน ดังนั้นจึงสามารถกำจัดสารกำหนดโครงสร้างด้วยวิธีการสกัดด้วยเอทานอล สารละลายกรดในน้ำและสารละลายกรดในเอทานอล HMS สามารถนำมาประยุกต์เป็นตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้พื้นผิวรูพรุนของ HMS นั้นปกคลุมไปด้วยหมู่ซิลานอลจึงสามารถดัดแปรพื้นผิวรูพรุนของ HMS ด้วยหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ได้ง่ายเป็นผลให้สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของวัสดุเปลี่ยนแปลงไป จึงสามารถนำมาประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับ



รูปที่ 9 รูปร่างรูพรุนคล้ายรูหนอนของ HMS

2.5 การสังเคราะห์ HMS

เริ่มจากการนำเอมีนปฐมภูมิซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้างละลายในตัวทำละลายที่ขี้ว เช่น น้ำ หรือเอทานอล จากนั้นส่วนหัว (Head group) หรือส่วนที่ชอบน้ำของเอมีนปฐมภูมิจะเกิดอันตรกิริยากับสารละลายที่มีสภาพขี้วผ่านพันธะไฮโดรเจน ส่งผลให้ก่อตัวเป็นไมเซลล์มีลักษณะแบบเฮกซะโกนอลผ่านการประกอบตัวเอง จากนั้นเติม TEOS ที่เป็นสารตั้งต้นซิลิกาซึ่งจะถูกไฮโดรไลส์ด้วยน้ำ กลายเป็นโอลิโกเมอร์ซิลิเกต โดยโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดอันตรกิริยากับสารกำหนดโครงสร้างที่จัดเรียงเป็นไมเซลล์แล้วผ่านพันธะไฮโดรเจน จากนั้นโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดการควบแน่นกันเป็นผนังซิลิกาล้อมรอบไมเซลล์ของเอมีนปฐมภูมิ เกิดเป็นมิโซพอร์ซิลิกาซึ่งมีลักษณะคล้ายเจล เมื่อนำเจลที่ได้ไปอบแห้ง แล้วทำการกำจัดเอมีนปฐมภูมิ ด้วยเผาที่อุณหภูมิสูงหรือสกัดออกด้วยเอทานอลโดยการทำรีฟลักซ์ ดังรูปที่ 10 (Sakdinun et al., 2014) สำหรับ HMS นั้นวิธีการสกัดด้วยเอทานอลนั้นจะส่งผลให้ HMS มีสมบัติที่ดีกว่าการเผาที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูงจะส่งผลให้โครงสร้างของ HMS เกิดการพังทลายไปบางส่วนทำให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างมีค่าลดลง

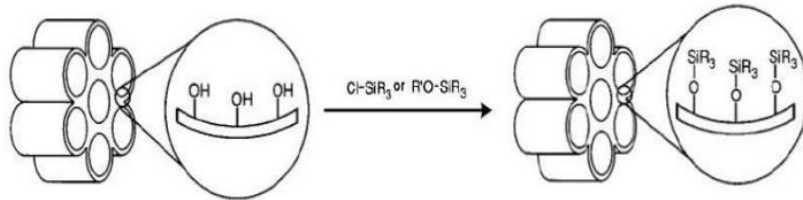


รูปที่ 10 แผนภาพกลไกการเกิด HMS

2.6 การดัดแปรพื้นผิวของมิโซพอร์สซิลิกา

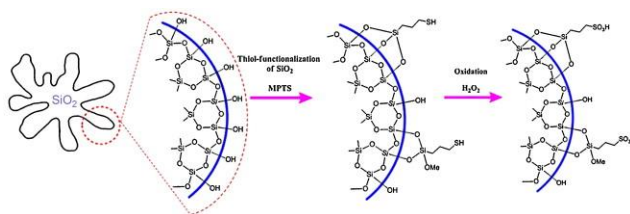
มิโซพอร์สซิลิกาที่มีพื้นผิวที่สูงและพื้นผิวถูกปกคลุมไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจึงสามารถดัดแปรหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวรูพรุนของมิโซพอร์สซิลิกาให้มีสมบัติเหมาะสมต่อการใช้งาน นอกจากนี้การดัดแปรพื้นผิวของมิโซพอร์สซิลิกาด้วยหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ส่งผลให้สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุเปลี่ยนไป โดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์สามารถทำได้ 3 วิธี ได้แก่

(1) วิธีทางอ้อม (Indirect method) หรือการต่อติดเชิงเคมี (Chemical grafting) ดังรูปที่ 11 เป็นการนำมิโซพอร์สซิลิกาที่สังเคราะห์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยาซิลิเลชัน (Silylation) กับไตรแอลคอกซีไฮโดรเจน (trialkoxysilanes) หรือคลอโรไฮโดรเจน (Chlorosilanes) ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการในสภาวะรีฟลักซ์ (Reflux conditions) ของตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น โทลูอีน



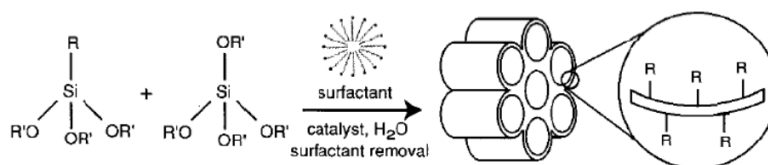
รูปที่ 11 การดัดแปรพื้นผิวของมิโซพอร์สซิลิกาด้วยการต่อติดเชิงเคมี

(2) วิธีต่อติดเชิงเคมีแบบแห้ง (dry grafting) ดำเนินการภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูงโดยปราศจากการเติมตัวทำละลาย ซึ่งวิธีการนี้จะทำให้แอลคอกซีไฮโดรเจน (alkoxysilanes) เกิดปฏิกิริยาซิลิเลชัน (silylation) กับหมู่ไฮดรอกซิลที่พื้นผิวของมิโซพอร์สซิลิกาอย่างสมบูรณ์ ส่งผลให้ได้หมู่ฟังก์ชันที่ต้องการในปริมาณที่สูง และเป็นการเพิ่มสมบัติความไม่ชอบน้ำของมิโซพอร์สซิลิกาเนื่องจากปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลที่พื้นผิวของมิโซพอร์สซิลิกาตกลง ดังรูปที่ 12



รูปที่ 12 การดัดแปรพื้นผิวของมิโซพอร์สซิลิกาด้วยการต่อติดเชิงเคมี

(3) วิธีทางตรง (Direct method) หรือการควบแน่นร่วม ดังรูปที่ 13 เป็นการผสมไซเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการพร้อมกับสารตั้งต้นซิลิกาหลักในขั้นตอนเดียวเพื่อให้เกิดการสังเคราะห์มีโซพอร์สซิลิกาและการดัดแปรพื้นผิวพร้อมกัน



รูปที่ 13 การดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิกาด้วยการควบแน่นร่วม

2.7 ยางธรรมชาติ (Natural rubber)

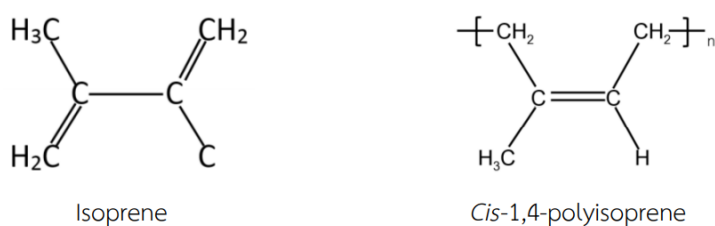
2.7.1 ความหมายของน้ำยาง

น้ำยาง (Latex) มาจากภาษาละติน หมายถึง ของเหลว (Liquid) หรือของไหล (Fluid) ในบางครั้งก็มีการให้ความหมายว่าเป็นของเหลวหรือของไหลที่มีลักษณะคล้ายน้ำนม (Milky) โดยเฉพาะของไหลที่มีส่วนประกอบของน้ำ ในระยะเวลา 10 ปี ก่อนศตวรรษที่ 19 นักพฤกษศาสตร์ให้ความหมายของน้ำยางว่าเป็นน้ำจากเนื้อเยื่อพืชที่มีลักษณะคล้ายน้ำนม สีขาว ต่อมากลางศตวรรษที่ 19 น้ำยางจึงเป็นคำที่ใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรมยาง ความหมายของน้ำยางทางด้านวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์และเทคโนโลยีเป็นสารพอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวแบบคอลลอยด์ในตัวกลางที่มีน้ำเป็นส่วนประกอบ ดังนั้นน้ำธรรมชาติที่ได้จากต้นยางพารา *Hevea brasiliensis* จึงเป็นสารพอลิเมอร์ของอนุภาคยางที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกระจายตัวอยู่ในตัวกลางน้ำ ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น มีสมบัติเชิงกลดีมีความยืดหยุ่น (Elastic) สูง มีความเหนียว (Toughness) มีความต้านทานต่อการขัดถู (Abrasion resistance) สูงและสามารถยึดติดกับวัสดุอื่น เช่น โลหะและสิ่งทอได้ดี จึงสามารถนำไปใช้งานทางวิศวกรรมได้หลากหลายมากขึ้น

2.7.2 ส่วนประกอบของน้ำยางสด

น้ำยางจากต้นยางพาราขณะที่ยังสดจะมีสีขาวหรือสีครีม สามารถไหลได้เองโดยอิสระมีความหนืดประมาณ 12-15 เซนติพอยส์ (Centipoises) ความหนาแน่นประมาณ 0.975-0.980 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรและสภาพกรดเบส (Galarnau et al.) 6.5-7.0 รูปร่างของอนุภาคยางเป็นรูปกลมหรือรูปลูกแพร์ ขนาด 0.05-5 ไมโครเมตร โดยสัดส่วนของส่วนประกอบของน้ำยางสดแสดงไว้ในตารางที่ 2 น้ำยางสดเป็นสารแขวนลอยของอนุภาคยางในของเหลวที่เรียกว่า ซีรัม (Serum) อนุภาค

ยางดังกล่าวเป็นสารพอลิเมอร์ไฮโดรคาร์บอนที่มีชื่อทางเคมีว่า 1,4-พอลิไอโซพรีน ที่มีโครงสร้างโมเลกุลแบบซิส (Cis-1,4-polyisoprene) ประกอบด้วยมอนอเมอร์ของไอโซพรีน (Isoprene) ซึ่งมีคาร์บอน 5 อะตอมกับไฮโดรเจน 8 อะตอม ต่อกันจำนวนมากเป็นสายโซ่โมเลกุลยาวดังแสดงในรูปที่ 14



รูปที่ 14 สูตรโครงสร้างของไอโซพรีนและพอลิไอโซพรีน

1. ส่วนที่เป็นยาง (Dry rubber content, DRC) เป็นอนุภาคยางของไอโซพรีนที่เชื่อมต่อกัน ประมาณ 2000-5000 หน่วยต่อ 1 โมเลกุล
2. ส่วนที่ไม่ใช่ยาง (Non-rubber content) เป็นส่วนประกอบอื่น ๆ ทั้งหมดที่ไม่ใช่ยางมีสารประกอบต่าง ๆ หลายชนิด เช่น น้ำตาล โปรตีน ไขมัน คาร์ทีนอยด์ กลีเซอรอล เอนไซม์ และสารประกอบไนโตรเจน เป็นต้น

ตารางที่ 2 สัดส่วนของส่วนประกอบของน้ำยางสด

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

2.7.3 ยางแปรรูปขั้นต้น

ยางแปรรูปขั้นต้นได้มาจากวัตถุดิบ คือ น้ำยางสดที่ได้จากการกรีดต้นยางพารามีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวคล้ายน้ำมัน ต้องเติมสารรักษาสภาพน้ำยางไม่ให้ยางจับตัวเป็นก้อนก่อนเวลาที่ต้องการ ซึ่งการนำน้ำยางสดมาแปรรูปเป็นยางแปรรูปขั้นต้นสามารถจำแนกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

1. ยางแห้ง แบ่งตามกรรมวิธีการผลิตเป็น 3 ประเภท คือ

1.1 ยางแบบธรรมชาติผลิตโดยวิธีดั้งเดิม ได้แก่ ยางแผ่นรมควัน ยางแผ่นผึ่งแห้ง ยางเครพ

1.2 ยางแบบระบุคุณภาพมาตรฐานซึ่งผลิตโดยมีเงื่อนไขการระบุคุณภาพมาตรฐานตามสากล ได้แก่ ยางแท่งมาตรฐาน

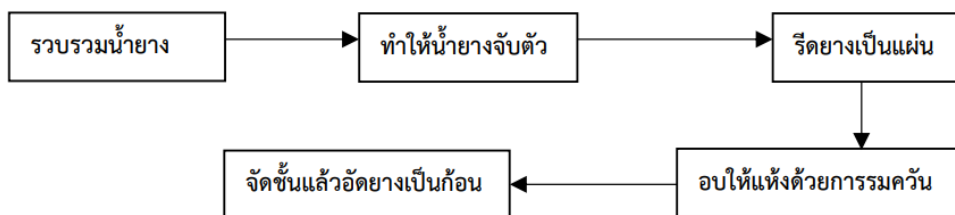
1.3 ยางแบบอื่น ๆ ที่มีวิธีการผลิตเฉพาะตัว เพื่อให้ได้ผลผลิตเหมาะสมกับงานขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ชนิดใดชนิดหนึ่งโดยเฉพาะหรือเพื่อวัตถุประสงค์จะปรับปรุงสมบัติบางประการของ ยางธรรมชาติ ได้แก่ ยางที่มีความหนืดคงที่ ยางเทอร์โมพลาสติก ยางอีพอกซีไดซ์ ยางผงยางเหลว เป็นต้น

2. ของเหลว ได้แก่ น้ำยางข้น ซึ่งมี 2 ประเภท คือ

2.1 น้ำยางข้นธรรมชาติไม่ผ่านการตัดแปรด้วยสารเคมีหรือวิธีการใด ๆ เพื่อให้โมเลกุลของยางเปลี่ยนไป

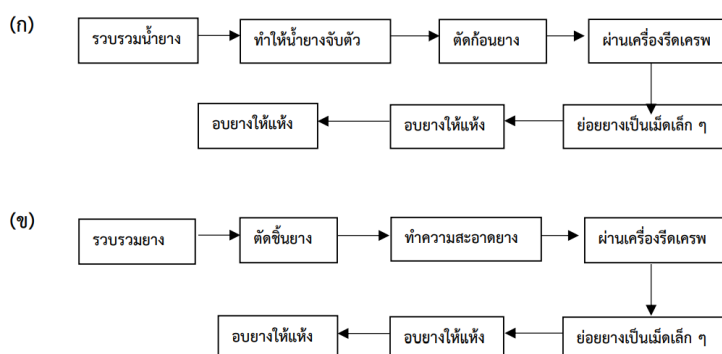
2.2 น้ำยางข้นที่ผ่านกระบวนการตัดแปรด้วยสารเคมีหรือการฉายรังสีให้โมเลกุลของยาง เปลี่ยนแปลง เรียกว่า “น้ำยางคงรูป” หรือ “น้ำยางพรีวัลคาไนซ์”

ยางแผ่นรมควัน (Ribbed smoked sheet; RSS) ยางแผ่นได้จากการนำน้ำยางสดมาใส่ในตะกุงจากนั้นจึงเติมน้ำเพื่อเจือจางน้ำยางให้มีปริมาณเนื้อยางแห้งเหลือเพียงร้อยละ 12-18 ก่อนเติมกรดเพื่อให้ยางจับตัวกันและแยกตัวออกจากน้ำหลังจากนั้นจึงนำไปรีดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องรีดยางแผ่น ล้างน้ำ และทำให้แห้ง ซึ่งการทำให้แห้งนี้ทำได้ 2 วิธี คือ 1) นำไปตากแดดหรือผึ่งในอากาศร้อนเพื่อไล่ความชื้น ยางที่ได้เรียกว่า ยางแผ่นแห้ง (Air dried sheet; ADS) และ 2) นำไปอบรมควันที่อุณหภูมิประมาณ 60-70 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 3-4 วัน ยางที่ได้เรียกว่า ยางแผ่นรมควัน (Ribbed smoked sheet; RSS) ดังแสดงในรูปที่ 15 ยางแผ่นรมควันแบ่งออกเป็นชั้นลำดับด้วยสายตา (ตามปริมาณสิ่งสกปรก หรือสิ่งปนเปื้อนในยาง) โดยชั้นที่ 1 จัดเป็นเกรดที่ดีที่สุดไปจนถึงชั้นที่ 5 ซึ่งเป็นเกรดที่ต่ำที่สุด ภายหลังจากที่แผ่นยางแห้งสนิทจะถูกนำมาอัดให้เป็นก้อนทาลคัม (Talcum) ที่บริเวณพื้นผิวของก้อนยางเพื่อป้องกันการเกาะติดกันระหว่างการขนส่ง



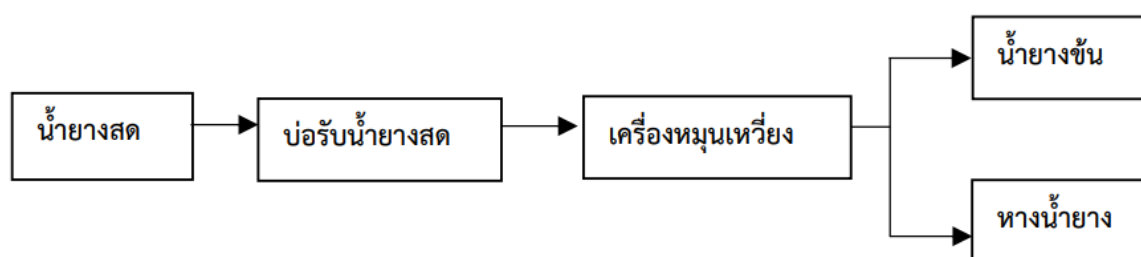
รูปที่ 15 กระบวนการผลิตยางแผ่นรมควัน

• ยางแท่ง (Standard Thai Rubber; STR) เนื่องด้วยยางแผ่นมีการจัดลำดับชั้นด้วยสายตา ซึ่งให้ผลที่ไม่แน่นอน อุตสาหกรรมยางส่วนใหญ่ในปัจจุบันจึงเริ่มเปลี่ยนมาใช้ยางแท่งเป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์แทน เนื่องจากยางแท่งมีคุณภาพสม่ำเสมอกว่ายางแผ่นและผ่านการทดสอบเพื่อจัดลำดับชั้นคุณภาพตามหลักวิชาการ โดยพิจารณาจากปริมาณของสิ่งสกปรกที่มีอยู่ในยางเป็นสำคัญ นอกจากนี้ก็อาจพิจารณาตัวแปรอื่นร่วมด้วย เช่น ปริมาณเถ้า (Ash content) ดัชนีความอ่อนตัว (Plasticity retention index; PRI) ฯลฯ ปัจจุบันประเทศไทยมีมาตรฐานยางแท่งที่เรียกว่า Standard Thai Rubber (STR) (เดิมเรียกว่า Technically Specified Rubber (TSR)) โดยมีการกำหนดให้ยางแท่ง STR รวบรวมน้ำยาง ทำให้น้ำยางจับตัว รีดยางเป็นแผ่น จัดชั้นแล้วอัดยางเป็นก้อน อบให้แห้งด้วยการรมควัน ประกอบด้วยลำดับชั้นยาง 8 ชั้น ได้แก่ STR 5L, STR 5, STR 10, STR 20, STR XL, STR 5CV, STR 10CV, STR 20CV ยางแท่งสามารถผลิตได้จากทั้งน้ำยางและยางแท่ง (รูปที่ 16) โดยมีหลักการคือ เริ่มต้นนำยางมาทำให้เป็นก้อนเล็ก ๆ (ถ้าเป็นจากน้ำยางก็ต้องผ่านการจับตัวน้ำยางให้เป็นก้อนยางก่อน) เพื่อให้ง่ายต่อการชำระล้างสิ่งสกปรกออกไปและทำให้แห้งในขั้นตอนถัดไป หลังจากอบยางให้แห้งด้วยอากาศร้อนแล้ว นำยางแท่งก้อนเล็ก ๆ นี้ไปอัดให้เป็นแท่งมาตรฐานขนาด 330x670x170 มิลลิเมตร น้ำหนักประมาณ 33.33 กิโลกรัม



รูปที่ 16 กระบวนการผลิตยางแท่ง (ก) จากน้ำยางและ (ข) จากยางแท่ง

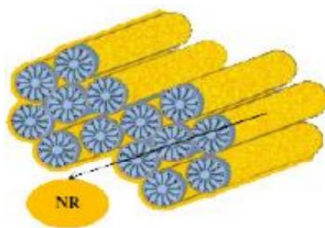
• น้ำยางข้น (Concentrated latex) เนื่องจากน้ำยางสดที่กรี๊ดได้จากต้นยางมีปริมาณน้ำมากเกินไป ไม่เหมาะที่จะนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์และทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการขนส่ง จึงต้องนำน้ำยางที่ได้นี้ไปผ่านกระบวนการปั่นเหวี่ยง (Centrifugation) เพื่อลดปริมาณน้ำในน้ำยางสด จนกระทั่งได้น้ำยางที่มีปริมาณเนื้อยางแห้งเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 30 เป็นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก (รูปที่ 17) น้ำยางที่ได้นี้เรียกว่า น้ำยางข้น (Concentrated latex) โดยจะต้องเติมสารรักษาสภาพ เช่น แอมโมเนีย หรือแอมโมเนียร่วมกับสารอื่นลงไป เพื่อป้องกันการบูดเน่าของน้ำยาง จึงทำให้น้ำยางสามารถเก็บไว้ได้นาน



รูปที่ 17 กระบวนการผลิตน้ำยางข้น

2.8 คอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกา

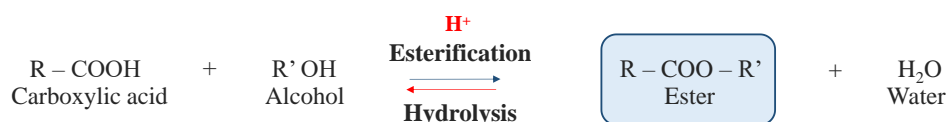
การสังเคราะห์คอมพอสิตของพอลิเมอร์/มีโซพอร์สซิลิกายังคงได้รับการศึกษาอย่างต่อเนื่อง เพราะพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิกาถูกปกคลุมด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก ถึงแม้จะผ่านการตัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่อินทรีย์แล้วก็ยังมีหมู่ไฮดรอกซิลที่เหลือในมีโซพอร์สซิลิกาส่งผลให้เกิดการดูดซับน้ำและความชื้นได้ง่าย ทำให้ประสิทธิภาพของการใช้งานลดลง เมื่อเร็วๆ นี้มีงานวิจัยที่ศึกษาการสังเคราะห์คอมพอสิตของยางธรรมชาติกับมีโซพอร์สซิลิกาผ่านวิธีอินซิทูโซล-เจล (In situ sol-gel method) รูปที่ 18 เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำและมีสภาพขี้เข้ากับ TEOS ได้ดี ซึ่งจากการศึกษาพบว่า วัสดุคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกาที่ได้นั้นมีพื้นที่ผิวสูง ปริมาตรรูพรุนสูง และสภาพชอบน้ำลดลง นอกจากนี้เมื่อนำวัสดุคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกามาตัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่ซัลโฟนิค ($-SO_3H$) สามารถนำไปประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) ของกรดอินทรีย์กับเอทานอล โดยมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่ามีโซพอร์สซิลิกาตัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่ซัลโฟนิค โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้กับสารตั้งต้นกรดอินทรีย์ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่และมีสภาพขี้ตัว (Sakdinun et al., 2014)



รูปที่ 18 วัสดุคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกา

2.9 เอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification)

เอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) เป็นปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญในการสังเคราะห์สารประกอบเอสเทอร์เพื่อใช้เป็นสารเคมี พอลิเมอร์ สารหล่อลื่น และเชื้อเพลิง โดยมีกรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้น ดังรูปที่ 19 เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเองที่อุณหภูมิสูงกว่า 60 องศาเซลเซียส เนื่องจากกรดคาร์บอกซิลิกแตกตัวให้โปรตอนซึ่งช่วยเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ ซึ่งเอสเทอร์ฟิเคชันจะได้เอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ในอุตสาหกรรมกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันจะเติมกรดเข้มข้น เช่น กรดซัลฟิวริก กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิค (*p*-toluene sulfonic acid) ผสมลงในสารตั้งต้นเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous acid catalysts) เพื่อเพิ่มอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะต้องมีขั้นตอนการสะเทินตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เหลือและการล้างด้วยน้ำ/ไอน้ำเพื่อกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกซึ่งจะทำให้เกิดน้ำเสียที่มีปริมาณเกลือสูง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด (Heterogeneous acid catalysts) สามารถลดของเสียจากกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันในปัจจุบันได้ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เป็นของแข็งจึงแยกออกจากผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ได้ง่าย นอกจากนั้นไม่ทำให้เกิดการกัดกร่อนเครื่องปฏิกรณ์ด้วย โดยความสามารถในการเร่งเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นกับโครงสร้างของสารตั้งต้น สมบัติความเป็นกรด (Acid properties) สมบัติความพรุน (Textural properties) และสภาพความไม่ชอบน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสำคัญ



รูปที่ 19 การเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

เอสเทอร์เป็นสารประกอบทางเคมีที่เกิดจากออกซิเจนแอซิด (หนึ่งในหมู่ oxo , X=O) และสารประกอบไฮดรอกซิล เช่น แอลกอฮอล์หรือฟีนอล เป็นต้น เอสเทอร์ประกอบด้วยกรดอินทรีย์หรือกรดอินทรีย์โดยที่หมู่ $-\text{OH}$ (ไฮดรอกซิล) อย่างน้อยหนึ่งหมู่ถูกแทนที่ด้วยหมู่ $-\text{O}-$ แอลคิล (แอลคอกซี) คล้ายกับเกลือที่ใช้แอลกอฮอล์อินทรีย์แทนที่ไฮดรอกไซด์ของโลหะ เอสเทอร์มีอยู่ทุกหนทุกแห่ง มีไขมันและน้ำมันจำนวนมากที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติเป็นเอสเทอร์กรดไขมันของกลีเซอริน โมเลกุลของเอสเทอร์มีน้ำหนักเบา ปกติมีกลิ่นหอมพบในน้ำมันหอมระเหยและฟีโรโมน ฟอสโฟ เอสเทอร์เป็นรูปร่างแกนหลักของโมเลกุล DNA เอสเทอร์ในเตรต เช่น ไนโตรกลีเซอริน มีคุณสมบัติในการทำระเบิด ขณะที่โพลีเอสเทอร์เป็นพลาสติกที่สำคัญที่มอนอเมอร์เชื่อมโดยเอสเทอร์ ส่วนหนึ่ง กรดบางชนิดที่ปกติจะเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ คือ กรดคาร์บอกซิลิก กรดฟอสฟอริก กรดกำมะถัน กรดไนตริก และกรดบอริก วัฏจักรเอสเทอร์เรียกว่าแลกโตน เอสเทอร์ที่มีมวลโมเลกุลน้อย ๆ เป็นของเหลวที่มีกลิ่นหอม ส่วนมากใช้เป็นตัวทำละลาย และมีมวลโมเลกุลมาก ๆ เป็นของแข็งและละลายได้ดีในอีเทอร์เนื่องจากโมเลกุลของเอสเทอร์มีแค่แรงลอนดอนอ่อนๆเท่านั้นทำให้เอสเทอร์เป็นสารที่มีขี้้นน้อยและมีจุดเดือดจุดหลอมเหลวต่ำซึ่งจุดเดือดจุดหลอมเหลวจะมากกว่าไฮโดรคาร์บอนและอีเทอร์แต่น้อยกว่าเอมีน แอลกอฮอล์และเอสเทอร์ละลายน้ำได้น้อยมากยกเว้นโมเลกุลเล็กๆ เช่น เอทิลแอสีเตต ที่ละลายได้บ้างเล็กน้อย

2.9.1 สมบัติทางเคมี

1. เอสเทอร์กับกรดคาร์บอกซิลิกเป็นไอโซเมอร์โครงสร้างกัน โดยเอสเทอร์จะมีจุดเดือดต่ำกว่ากรดคาร์บอกซิลิก เนื่องจากเอสเทอร์ไม่มีพันธะไฮโดรเจนยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลจึงน้อยกว่ากรดคาร์บอกซิลิก
2. เมื่อมีจำนวนอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้น เอสเทอร์จะมีจุดเดือดสูงขึ้น
3. เอสเทอร์โมเลกุลขนาดเล็กสามารถละลายน้ำได้ แต่การละลายจะลดลงเมื่อจำนวนอะตอมเพิ่มขึ้น

2.9.2 ประโยชน์ของเอสเทอร์

1. ใช้เป็นหัวน้ำหอม และสารปรุงแต่งรส
2. เป็นตัวทำละลายที่ดี เช่น เอทิลแอสีเตตใช้เป็นตัวทำละลายแลกเกอร์
3. พอลิเมอร์ของเอสเทอร์บางชนิดใช้ทำพลาสติกและใยสังเคราะห์ เช่น เซลลูโลสแอสีเตต พอลิไวนิลแอสีเตต
4. ใช้ทำเป็นยา เช่น ยาแอสไพริน

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กลุ่มวิจัยของ P.A. Jacobs (Collignon et al., 1999) และ J. Perez-Pariente (Díaz et al., 2000a, 2000b; Pérez-Pariente et al., 2003) ศึกษาการพัฒนา มีโซพอร์สซิลิกา ที่มีพื้นที่ผิวสูงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอน ในช่วง 12–18 อะตอมกับกลีเซอรอล โดยนำมีโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 มาผ่านการตัดแปรพื้นผิว ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิก ($-SO_3H$) ซึ่งมีความแรงกรด (Acid strength) มาก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เร่ง เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีและให้การเปลี่ยนของกรดไขมันสูงแต่ความจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์โมโนกลีเซอไรด์ ที่ต้องการไม่สูงนัก ซึ่งสามารถพัฒนาให้ดีขึ้นได้ด้วยการกราฟ (Grafting) หมู่เมทิลบนพื้นผิวร่วมด้วย เพื่อเพิ่มสมบัติความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic property) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (Díaz et al., 2000a, 2000b) นอกจากนี้ยังศึกษาผลของการฟื้นฟูสภาพด้วยวิธีการล้างและการนำกลับมาใช้ซ้ำ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเร่งเอสเทอร์ฟิเคชัน

Sastre และคณะ (Díaz et al., 2005) ศึกษาผลของความยาวของหมู่แทนที่บนตัวเร่ง ปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับกรดไขมันอิสระ (FFA) โดยใช้ MCM-41 ที่มีการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันเป็น $HSO_3-R-MCM-41$ จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นวัสดुरुพุนขนาดกลาง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดย R เป็นหมู่อัลคิลที่มีความยาวแตกต่างกัน พบว่า $HSO_3-ethyl-MCM-41$ ให้ %conversion สูงที่สุดมากกว่าร้อยละ 95 ที่เวลา 5 ชั่วโมงเมื่อเทียบกับ MCM-41 ที่มีหมู่อัลคิล เป็นเมทิล ($HSO_3-methyl-MCM-41$) และ MCM-41 ที่มีหมู่อัลคิลผสมระหว่างเมทิลและเอทิล $HSO_3-ethyl/methyl-MCM-41$ และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดจะมีความเลือกจำเพาะ ต่อเอสเทอร์ชนิดโมโนเอสเทอร์ต่ำ

Nuntang และคณะ (Nuntang et al., 2014) ศึกษาการสังเคราะห์คอมพอสิตของยาง ธรรมชาติ/HMS (NR/HMS composites) เพื่อลดสภาพชอบน้ำ (Hydrophilicity) บนพื้นผิวของ HMS ด้วยยางธรรมชาติ การสังเคราะห์ใช้วิธีอินซิทูโซล-เจล (In situ sol-gel method) โดยมี TEOS เป็นซิลิกาตั้งต้น DDA เป็นสารกำหนดโครงสร้างและเตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) เป็นตัวทำละลาย ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมล TEOS: DDA: H_2O : THF: NR ในช่วง 0.1: 0.3–0.7: 2.94–5.89: 0.37–0.74: 0.01–0.02 ที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของคอม พอสิตที่เตรียมได้ จากการทดลองพบว่าคอมพอสิต NR/HMS ยังมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบและความ พหุนสูง โมเลกุลของยางธรรมชาติที่แทรกตัวในโครงสร้างของ HMS ส่งผลให้เซลล์หน่วยของเฮกซะ โทนอน (Hexagonal unit cell) ขยายตัวและความหนาของผนังรูพหุนมีค่าเพิ่มขึ้น คอมพอสิต NR/HMS ที่สังเคราะห์ได้ในภาวะที่เหมาะสมมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพหุนที่สูง (570 ตาราง เมตรต่อกรัม และ 2.0 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ) และการกระจายขนาดรูพหุนแคบ

(Narrow pore size distribution) นอกจากนี้การเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติ และพื้นผิวของ HMS ช่วยลดการดูดซับน้ำ

Nuntang และคณะ (Nuntang et al., 2016; Sakdinun et al., 2014) ศึกษาการสังเคราะห์คอมพอสิตของยางธรรมชาติและเฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันด้วยกรดซัลโฟนิค (NR/HMS-SO₃H) ซึ่งเตรียมโดยใช้สัดส่วนผสมของ 3-เมอร์แคปโตโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (MPTMS) ต่อเตตระเอทิลอโทซิลเกต (TEOS) หลายสัดส่วนและศึกษาลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมี ลักษณะโครงสร้างและสมบัติความพรุนของ NR/HMS-SO₃H คอมพอสิตที่เตรียมขึ้นเปรียบเทียบกับเฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันด้วยกรดซัลโฟนิค (HMS-SO₃H) จากผลวิเคราะห์ที่ได้พบว่า NR/HMS-SO₃H มีความเป็นกรดสูงและแสดงข้อดีของลักษณะความพรุนแบบมีโซพอร์ร่วมกับสมบัติความไม่ชอบน้ำจากการคอมพอสิตกับยางธรรมชาติ และทำการศึกษาสมรรถนะเชิงเร่งปฏิกิริยาของคอมพอสิตที่เตรียมได้ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอล จากผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดคอมพอสิต NR/HMS-SO₃H มีความว่องไวในการเร่งเอสเทอร์ฟิเคชันที่ดีกว่า HMS-SO₃H และคอมพอสิตของแนฟิออนและซิลิกา (SAC-13) นอกจากนี้ NR/HMS-SO₃H ยังมีความสามารถในการกลับมาใช้ซ้ำสำหรับการเร่งเอสเทอร์ฟิเคชันอย่างน้อย 4 รอบ

Ibrahim และคณะ (Lokman et al., 2016) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งชนิดกรด (ICS-SO₃H) ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม พบว่าสารเปลี่ยนเป็นกรดไขมันอิสระสูงสุดและอัตราการเกิด FAME สูงถึง 94.6% และ 90.4% ตามลำดับที่ 75 องศาเซลเซียส โดยใช้สัดส่วนเมทานอลต่อเมทิลแอลกอฮอล์ PFAD 10:1 และ 2 %wt ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลา 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถรีไซเคิลได้ถึง 6 ปฏิกิริยา โดยไม่มีขั้นตอนการกระตุ้นและการสูญเสียความสามารถการเร่งปฏิกิริยา พบว่าสารตัวเร่งปฏิกิริยา ICS-SO₃H สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้และสามารถเร่งปฏิกิริยาได้

Ziarani และคณะ (Shen et al., 2002) สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากรดโพรพาเนซัลโฟนิคบนตัวรองรับเอสปีเอ 15 ขนาดเมโซพอร์ (Propane sulfonic acid-derivatized mesoporous SBA-15 catalyst) พบว่าลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือการที่มีพื้นที่ผิวสูง ให้ค่าการเลือกเกิดอีเทอร์สูงจากสารตั้งต้นที่เป็นแอลกอฮอล์ โดยเฉพาะการรวมกันของเมทานอลและไอโซบิวทานอลเกิดเป็นเมทิลไอโซบิวทิลอีเทอร์ ซึ่งไม่มีบิวทิน (ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง) ปรากฏในปฏิกิริยาที่อุณหภูมิน้อยกว่า 400 เคลวิน ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาพบว่ามีการแข่งขันการดูดซับระหว่างแอลกอฮอล์สองตัวบนตำแหน่งบรอนสเตท แต่พบว่าไอโซบิวทานอลมีการดูดซับที่แข็งแรงมากกว่าเมทานอลบนตำแหน่งบรอนสเตท

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยการเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกาตัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์สำหรับเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ลำดับที่	สารเคมี	ความบริสุทธิ์ของสาร	ผู้ผลิต
1	Methanol	99%	Rcl Labscan
2	H ₂ O ₂	95%	Merck
3	Sulfuric acid	98%	Merck
4	(3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS)	95%	Sigma
5	2-(4-Chlorosulfonylphenyl) ethyltrimethoxysilane (CSPTMS)	50%	Sigma
6	Toluene	99.5%	QRec
7	Acetone	99%	Merck
8	Palmitic acid	98%	Sigma
9	Ethanol	99%	Rcl Labscan
10	Tetraethoxysilanes (TEOS)	99%	Sigma
11	Tetradecyl amine (TDA)	98%	Sigma
12	Tetrahydrofuran (THF)	99.9%	Sigma

3.2 เครื่องมือ

เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยการเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกาตัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์สำหรับเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

ลำดับ	ชื่อเครื่องมือ	ผู้ผลิต/รุ่น	ประเทศ
1	Beaker	Pyrex	USA
2	Thermometer	Pyrex	USA
3	Round bottom flask	Pyrex	USA
4	Condenser	Pyrex	USA
5	Oil bath	-	-
6	Hotplate stirrer	Harmony	Japan
7	X-ray diffractometer	Malvern/Empryan 3 Panalytical	USA
8	Fourier transform infrared spectrometer	PerkinElmer/Spectrum One	England
9	Scanning electron microscope	TESCAN/TESCAN VEGA3	Czech
10	Surface area and porosity analyzer	Shimadzu	Japan

3.3 การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกาตัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์

3.3.1 การเตรียม HMS และ NR/HMS นาโนคอมพอสิต

- การเตรียม HMS นาโนคอมพอสิต

ผสม TDA 4.32 กรัม กับ THF 13.34 กรัม กวนเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมน้ำ TEOS 10.5 กรัม ตามลำดับ กวนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และบ่มทิ้งไว้ 18 ชั่วโมง จากนั้นนำมากรอง ล้าง อบให้แห้ง แล้วนำของแข็งที่ได้มารีฟลักซ์กับกรดซัลฟิวริกในเอทานอล ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จะได้ HMS

- การเตรียม NR/HMS นาโนคอมพอสิต

นำยางธรรมชาติที่ตัดแล้วมา 0.5 กรัม ผสมกับ TEOS 10 กรัม จากนั้นบ่มทิ้งไว้ 16 ชั่วโมง จากนั้นเติม THF และกวนต่อ 24 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาแล้วเติม TDA 4.3 กรัม TEOS 10 กรัมและ น้ำ ตามลำดับ กวนทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเติมเอทานอล 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำมากรอง ล้าง แล้วอบให้แห้ง แล้วนำของแข็งที่ได้มารีฟลักซ์กับกรดซัลฟิวริกในเอทานอล ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จะได้ NR/HMS

3.3.2 การตัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกรีนทรีย์ มีทั้งหมด 3 วิธี

3.3.2.1 การเตรียม HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ด้วยวิธีการควบแน่นร่วม

- การเตรียม HMS-SO₃H

ผสม TDA 4.33 กรัม กับ THF 13.34 กรัม หยดน้ำ และ TEOS 10.5 กรัม กวนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แล้วหยด MPTMS H₂O₂ กวนต่ออีก 1 ชั่วโมง แล้วบ่ม 18 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำมากรองและอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำของแข็งที่ได้มารีฟลักซ์กับกรดซัลฟิวริกในเอทานอล ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ HMS-Pr-SO₃H-co ผสม TDA กับ THF หยดน้ำ และ TEOS กวนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แล้วหยด CSPTMS กวนที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง แล้วบ่มที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมากรอง และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำของแข็งที่ได้มารีฟลักซ์กับกรดซัลฟิวริกในเอทานอล ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ HMS-Ar-SO₃H-co

- การเตรียม NR/HMS-SO₃H

นำยางธรรมชาติที่ตัดแล้วมา 0.5 กรัม ผสมกับ TEOS 10 กรัม จากนั้นบ่มทิ้งไว้ 16 ชั่วโมง จากนั้นเติม THF 13.34 กรัม และกวนต่อ 24 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาแล้วเติม TDA 4.33 กรัม TEOS 10.51 กรัมและน้ำ ตามลำดับ แล้วหยด MPTMS 7.6 กรัมและ H₂O₂ 32 มิลลิลิตร บ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วัน เติมเอทานอล 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำมากรอง ล้าง แล้วอบให้แห้ง แล้วนำของแข็งที่ได้มารีฟลักซ์กับกรดซัลฟิวริก ในเอทานอลความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ NR/HMS-Pr-SO₃H-co

นำยางธรรมชาติที่ตัดแล้วมา 0.5 กรัม ผสมกับ TEOS 10 กรัม จากนั้นบ่มทิ้งไว้ 16 ชั่วโมง จากนั้นเติม THF 13.34 กรัมและกวนต่อ 24 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาแล้วเติม TDA 4.33 กรัม TEOS 10.51 กรัม และน้ำ ตามลำดับ กวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วหยุด CSPTMS จนอิมตัว กวนต่อที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง จากนั้นบ่มที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เติมเอทานอล 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำมากรอง ล้าง แล้วอบให้แห้ง แล้วนำของแข็งที่ได้มารีฟลักซ์กับกรดซัลฟิวริกในเอทานอล ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ NR/HMS-Ar-SO₃H-co

3.3.2.2 การเตรียม HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ด้วยวิธีการต่อติดเชิงเคมี

- การเตรียม HMS-SO₃H

ซึ่ง HMS ที่เตรียมได้ 2.5 กรัม ผสมกับโทลูอีน 21.67 กรัม กวนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเติม MPTMS 3.28 กรัม แล้วกวนต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิเดิม จากนั้นนำมากรอง ล้าง และอบให้แห้ง หยุด H₂O₂ 42 มิลลิลิตร ลงบนของแข็งที่แห้งและกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เสร็จแล้วนำมากรองและอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ HMS-Pr-SO₃H-pg

ผสม HMS ที่เตรียมได้ 1.5 กรัม กับโทลูอีน 21.67 กรัม กวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เติม CSPTMS 6.43 กรัม แล้วกวนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมากรอง ล้างและอบให้แห้ง จะได้ HMS-Ar-SO₃H-pg

- การเตรียม NR/HMS-SO₃H

ซึ่ง NR/HMS ที่เตรียมได้ 1 กรัม ผสมกับอะซิโตน 13.92 กรัม กวนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แล้วเติม MPTMS 3.28 กรัม กวนต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไปกรองเพื่อแยกของแข็ง ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน 1,000 มิลลิลิตร และอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ต่อมานำของแข็งที่ได้ปริมาณ 1 กรัม มาเติมด้วย H₂O₂ ปริมาตร 42 มิลลิลิตร ทำการกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง สุดท้ายกรองแยกของแข็ง ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน 500 มิลลิลิตร และอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ NR/HMS-SO₃H-Pr-pg

ซึ่ง NR/HMS ที่เตรียมได้ 1 กรัม ผสมกับอะซิโตน 5.45 กรัม กวนที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เติม CSPTMS 1.5 กรัม กวนต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิเดิม จากนั้นนำมากรอง ล้างและอบให้แห้ง จะได้ NR/HMS-Ar-SO₃H-pg

3.3.2.3 การเตรียม HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ด้วยวิธีการต่อติดแบบแห้ง

- การเตรียม HMS-SO₃H

หยด MPTMS แบบที่ละลายไปยัง HMS ปริมาณ 2 กรัม ที่ผ่านการอบให้แห้ง เติมนจนกระทั่งของแข็งอิมัตว์ (incipient wetness) และตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเติมนสารละลาย H₂O₂ ที่ความเข้มข้น 30% โดยน้ำหนัก ปริมาตร 32 มิลลิลิตร เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำการกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง กรองเพื่อแยกของแข็งและนำไปผสมกับสารละลายกรด H₂SO₄ ความเข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก ปริมาตร 32 มิลลิลิตร กวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง กรองเพื่อแยกของแข็ง ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 32 มิลลิลิตร จำนวน 3 ครั้ง สุดท้ายยอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ HMS-Pr-SO₃H-dg

หยด CSPTMS แบบที่ละลายไปยัง HMS ปริมาณ 2 กรัม ที่ผ่านการอบให้แห้ง เติมนจนกระทั่งของแข็งอิมัตว์ (incipient wetness) และตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน กรองเพื่อแยกของแข็งและนำไปผสมกับสารละลายกรด H₂SO₄ ความเข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก ปริมาตร 32 มิลลิลิตร กวนอย่างต่อเนื่อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง กรองเพื่อแยกของแข็ง ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 32 มิลลิลิตร จำนวน 3 ครั้ง สุดท้ายยอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ HMS-Ar-SO₃H-dg

- การเตรียม NR/HMS-SO₃H

หยด MPTMS แบบที่ละลายไปยัง NR/HMS ปริมาณ 2 กรัม ที่ผ่านการอบให้แห้ง เติมนจนกระทั่งของแข็งอิมัตว์ (incipient wetness) และตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเติมนสารละลาย H₂O₂ ที่ความเข้มข้น 30% โดยน้ำหนัก ปริมาตร 32 มิลลิลิตร เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำการกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง กรองเพื่อแยกของแข็งและนำไปผสมกับสารละลายกรด H₂SO₄ ความเข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก ปริมาตร 32 มิลลิลิตร กวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง กรองเพื่อแยกของแข็ง ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 32 มิลลิลิตร จำนวน 3 ครั้ง สุดท้ายยอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ NR/HMS-Pr-SO₃H-dg

หยด CSPTMS แบบที่ละลายไปยัง NR/HMS ปริมาณ 2 กรัม ที่ผ่านการอบให้แห้ง เติมนจนกระทั่งของแข็งอิมัตว์ (incipient wetness) และตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน กรองเพื่อแยกของแข็งและนำไปผสมกับสารละลายกรด H₂SO₄ ความเข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก ปริมาตร 32 มิลลิลิตร กวนอย่าง

ต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง กรองเพื่อแยกของแข็ง ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 32 มิลลิลิตร จำนวน 3 ครั้ง สุดท้ายยอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ NR/HMS-Ar-SO₃H-dg

3.4 การศึกษาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H

3.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffraction (XRD)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หรือ X-ray diffraction เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างหรือ วัฏภาคผลึกของวัสดุแบบไม่ทำลายตัวอย่าง เครื่อง XRD ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ รุ่น Empyrian 3 Panalytical (รูปที่ 20) กำหนดภาวะในการวิเคราะห์ไว้ดังนี้ ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ (Cu K α) 15.406 นาโนเมตร แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ อัตราการสแกน 0.02 องศาต่อวินาที และมุมตกกระทบ (2 θ) ในช่วง 0.5 ถึง 10 องศา การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่าง (ประมาณ 0.5 ถึง 1 กรัม) บนภาชนะรองรับตัวอย่าง (sample holder) โดยเกลี่ยให้ผิวของตัวอย่างเรียบเสมอกับขอบของภาชนะรองรับตัวอย่าง จากนั้นนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง



รูปที่ 20 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น Empyrian 3 Panalytical

3.4.2 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: Scanning electron microscopy (SEM)

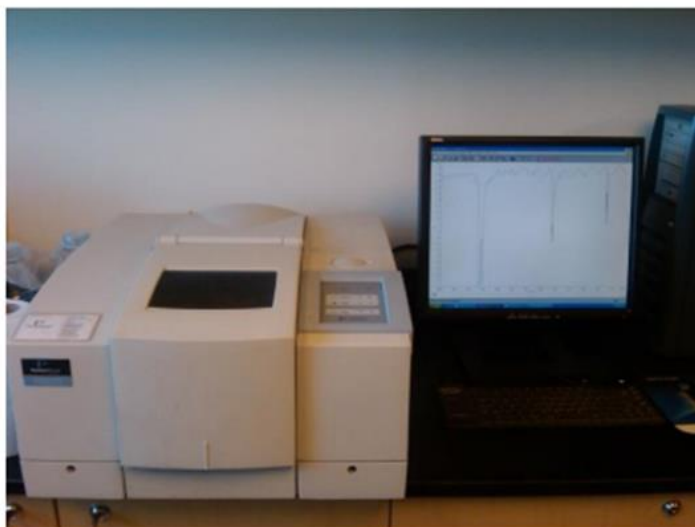
Scanning electron microscopy เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาสัณฐานวิทยา (morphology) เพื่อพิสูจน์ทราบลักษณะรูปร่าง ขนาดอนุภาค รวมทั้งให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของวัสดุ เช่น การจัดเรียงตัวและการกระจายตัวของอนุภาค การเตรียมตัวอย่างใช้วิธีโรยผงตัวอย่างประมาณ 0.5 ถึง 1 มิลลิกรัม บนเทปคาร์บอนที่ติดบนภาชนะทองเหลืองเป็นตัวรองรับ แล้วนำไปเคลือบผิวด้วยทองคำ จากนั้นนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง



รูปที่ 21 กล้อง Scanning electron microscope รุ่น TESCAN VEGA3

3.4.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Fourier transform infrared spectroscopy เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวและองค์ประกอบของวัสดุ โดยสังเกตการปรากฏแถบการดูดกลืน (absorption band) รังสีอินฟราเรดของพันธะชนิดต่างๆ ในตัวอย่างที่เกิดจากการกระตุ้นและการสั่นของโมเลกุลด้วยรังสีอินฟราเรด เครื่อง FTIR ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Spectrum One (รูปที่ 22) จำนวนสแกนทั้งหมด 64 สแกนในช่วงเลขคลื่น (wavenumber) 400 ถึง 4000 เซนติเมตร⁻¹ ที่ความละเอียดในการสแกน (resolution) 4 เซนติเมตร⁻¹ การวิเคราะห์ เริ่มจากการเตรียมตัวอย่างประมาณ 10 มิลลิกรัม ใส่ในภาชนะรองรับตัวอย่าง จากนั้นนำไปวางบน แท่นวางตัวอย่างของเครื่อง ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปสเปกตรัม FTIR ของร้อยละการส่องผ่าน (%transmittance) ในช่วงเลขคลื่น (wavenumber) 400 ถึง 4000 เซนติเมตร⁻¹



รูปที่ 22 เครื่อง Fourier transform infrared spectrosopes ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Spectrum One

3.4.4 เทคนิคการวัดการดูดซับเชิงกายภาพของแก๊สไนโตรเจน: N_2 physisorption measurement

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และการกระจายขนาดรูพรุนของวัสดุอาศัยเทคนิคการวัดการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนบนพื้นที่ผิวของวัสดุ (N_2 adsorption-desorption measurement) ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส การวิเคราะห์เริ่มจากเตรียมพื้นผิวดตัวอย่าง โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น และสิ่งปนเปื้อนที่ดูดซับบนผิวดตัวอย่างออกไป ป้อนแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ทำการวัดปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและความดันย่อยที่เปลี่ยนแปลงไป ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปของไอโซเทิร์มการดูดซับและการคาย (adsorption-desorption isotherm) ในช่วงความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P_0) 0.01 ถึง 1 ใช้สมการไอโซเทิร์มเบรูนาว์-เอมเมทท์-เทลเลอร์ (Brunauer-Emmett-Teller, BET) อธิบายการดูดซับเชิงกายภาพแบบชั้นเดียว และใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ 3.1 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน (pore diameter; D_p) และปริมาตรของรูพรุนแบบมีโซ (mesopore volume) ใช้สมการของบาร์เรต-จอยเนอร์-เฮเลนดา (Barret-Joyner-Halenda, BJH) ดังสมการ 3.2

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.1)$$

เมื่อ V = ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับที่ความดัน P
 V_m = ปริมาตรของแก๊สที่ถูกซับในการเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว
 P_0 = ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่ถูกดูดซับ ณ อุณหภูมิที่ทำการทดลอง
 c = ค่าคงที่สัมพันธ์กับความร้อนของการดูดซับและการทำแก๊สให้เป็นของเหลวหรือทำการควบแน่น

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2\sigma V_m \cos \theta}{r_k RT} \quad (3.2)$$

เมื่อ P = ความดันไอของของเหลวเหนือพื้นผิวเส้นโค้ง meniscus
 P_0 = ความดันไอของของเหลวเหนือพื้นผิวราบ
 σ = แรงตึงผิวของของเหลวที่ถูกดูดซับ
 V_m = ปริมาตรเชิงโมลของของเหลวที่ถูกดูดซับ
 θ = มุมสัมผัส
 r_k = รัศมีของเส้นโค้ง meniscus หรือรัศมีเคลวิน
 R = ค่าคงที่ของแก๊ส
 T = อุณหภูมิสัมบูรณ์



รูปที่ 23 เครื่อง Surface area and porosity analyzer

3.4.5 การไทเทรตหาค่าความเป็นกรดของตัวเร่ง (HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H) โดยวิธีการไทเทรตย้อนกลับ (Back titration)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่สังเคราะห์ได้ ปริมาณ 0.1 กรัม มาผสมกับสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นใช้หลอดหยดค่อยๆ เติมน้ำฟอสฟอริก 1 หยด จากนั้นนำของผสมที่ได้มาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และคำนวณหาปริมาณกรดที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา (Acidity, N) จากสมการ (3.3)

$$N = \frac{CV}{W} \quad (3.3)$$

เมื่อ C = ความเข้มข้นของ NaOH (M)

V = ปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ในการไทเทรต (ml)

W = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (g)

3.4.6 เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์: CHNS elemental analysis

CHNS elemental analysis เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้แก่ ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์และออกซิเจน โดยอาศัยการเผาไหม้ในอากาศอย่างรวดเร็ว (flash combustion) ที่อุณหภูมิประมาณ 1000 องศาเซลเซียส เพื่อเปลี่ยนธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารอินทรีย์ของตัวอย่างไปเป็นแก๊สที่สัมพันธ์กับธาตุนั้น ๆ อย่างมีสัดส่วนที่แน่นอน เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ไอน้ำ (H₂O) แก๊สไนโตรเจน (N₂) และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) จากนั้นแก๊สเหล่านี้ก็จะถูกพาเข้าไปหาปริมาณของแต่ละธาตุ เครื่อง CHNS elemental analyzer ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ LECO รุ่น LECO 628 โดยซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เตรียมได้ประมาณ 10 มิลลิกรัม ใส่ในภาชนะรองรับตัวอย่าง จากนั้นนำไปวางบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง ผลการวิเคราะห์แสดงร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์

3.5 การศึกษาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H

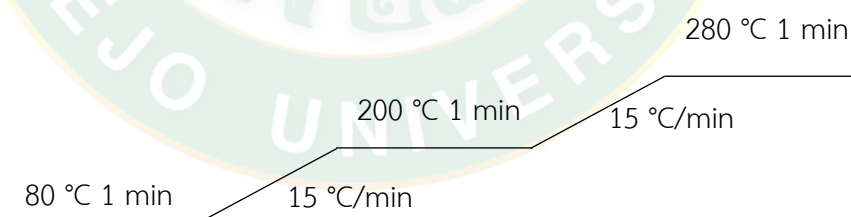
ซึ่งกรดปาล์มติดกับเมทานอลในอัตราส่วน 1:20 และใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดที่เตรียมได้ลงไป ใน reactor เท่ากับ 3% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับกรดปาล์มติดที่ใช้ ควบคุมอุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง แล้วทำการ sampling สารละลายไปฉีด GC เพื่อวิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์

3.5.1 วิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มติด

Sampling ของผสมที่ได้จากการทำปฏิกิริยามาละลายในตัวทำละลาย 1,4 dioxane ปริมาณ 15 เท่า ต่อจากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ปริมาตร 100 μ l เติมใน vial แล้วเติมสารละลายมาตรฐาน Methyl undecanoate (C₁₁) ใช้เป็น internal standard ในตัวทำละลาย ปริมาตร 100 μ l และปรับปริมาตรด้วยตัวทำละลาย จนปริมาตรรวมเท่ากับ 1.5 μ l จากนั้นนำวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ในสภาวะที่ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวพา โดยใช้อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 150 องศาเซลเซียส hold 1 นาที ขั้นที่ 2 Ramp ที่ 200 องศาเซลเซียส ที่ 15 องศาเซลเซียสต่อนาทีและ hold 1 นาที ขั้นที่ 3 Ramp ที่ 280 องศาเซลเซียส ที่ 15 องศาเซลเซียสต่อนาทีและ hold 1 นาที โดยปริมาณสารตัวอย่างที่ฉีดเข้าไป 1 μ l split mode 10:1 ดังแสดงตารางที่ 5

ตารางที่ 5 สภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

GC Parameter	Condition
Carrier gas (He) flow rate	3.0 mL/min
Make up gas flow rate (N ₂)	25 mL/min
Hydrogen flow rate (for FID)	30 mL/min
Air flow rate (for FID)	300 mL/min
Detector temperature	310°C
Oven temperature	Program temperature
	1) 80°C initial temperature for 1 min
	2) Ramp to 200°C at 15°C/min (hold 1 min)
	3) Ramp to 280°C at 15°C/min (hold 1 min)
Injector temperature	260°C
Injection volume	1 µL
Injection port temperature	310°C
Type of column	HP-5 (30 m x 320 µm x 0.25 µm)
Analysis time	15.3 min



รูปที่ 24 อุณหภูมิการฉีดเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

บทที่ 4

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

4.1 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H

คอมพอสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สยางธรรมชาติดัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์ (NR/HMS-SO₃H) ได้แก่ 3-Mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) และ 2-(4 Chlorosulfonylphenyl) ethyltrimethoxysilane (CSPTMS) ผ่านวิธีควบแน่นร่วม (co-condensation) ต่อติดเชิงเคมี (post grafting) และต่อติดแบบแห้ง (dry grafting) เปรียบเทียบผลการสังเคราะห์ที่ได้กับวัสดุเฮกซะโกนอลมีโซพอร์สซิลิกาที่ดัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์ (HMS-SO₃H) แบบเดียวกัน แสดงลักษณะทางกายภาพในรูปที่ 25 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นผงละเอียดขนาดเล็กเช่นเดียวกันทุกวิธีการดัดแปร อย่างไรก็ตามจะสังเกตพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด มีการจับตัวกันของกลุ่มอนุภาคเพิ่มมากขึ้น และมีสีของวัสดุที่เข้มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุ HMS และ NR/HMS ก่อนการดัดแปร เนื่องจากการเติมหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์เข้าไปในโครงสร้างและผ่านกระบวนการทางความร้อน น่าจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบอินทรีย์ที่พื้นผิวของของวัสดุ HMS และ NR/HMS เริ่มต้น (Nuntang et al., 2016)

นอกจากนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรด้วยหมู่กรดโพรพิลซัลโฟนิก (-Pr) คือ MPTMS ในแต่ละวิธี จะแสดงการจับตัวกันของกลุ่มอนุภาคและความเข้มสีของวัสดุที่น้อยกว่าที่ดัดแปรด้วยหมู่กรดแอริลซัลโฟนิก (-Ar) คือ CSPTMS เนื่องจากหมู่ MPTMS มีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนที่น้อยกว่า CSPTMS จึงส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพที่ชัดเจนน้อยกว่า ยิ่งไปกว่านั้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-SO₃H ที่มีองค์ประกอบทั้งยางธรรมชาติและหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์ แสดงขนาดของกลุ่มอนุภาคที่ใหญ่กว่าและสีที่เข้มกว่า HMS-SO₃H อีกด้วย (Sakdinun et al., 2014)



รูปที่ 25 วัสดุ HMS NR/HMS และตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน

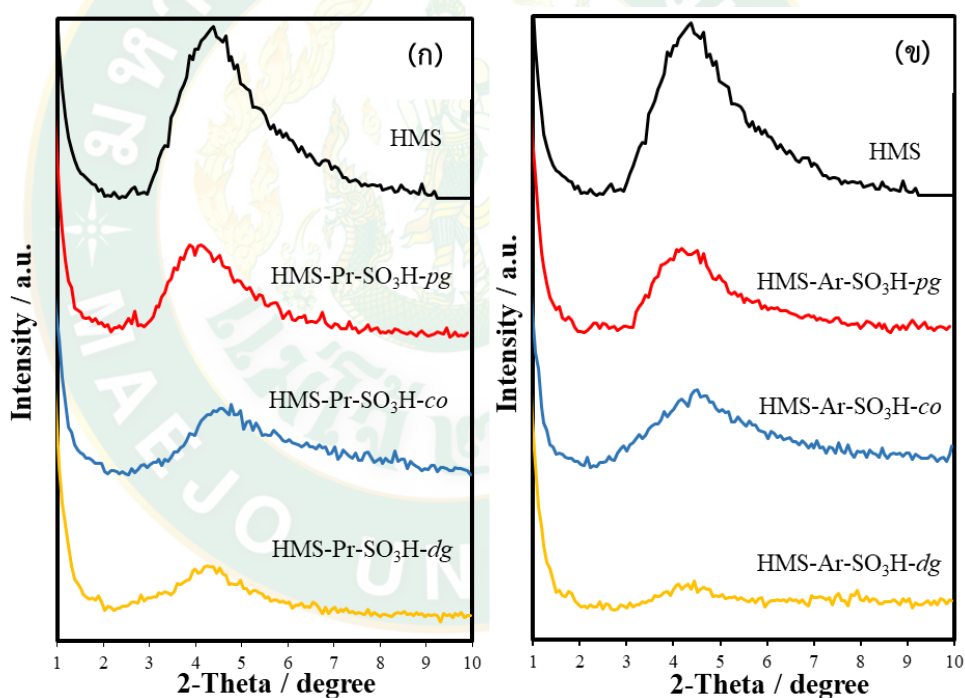
4.2 การศึกษาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H

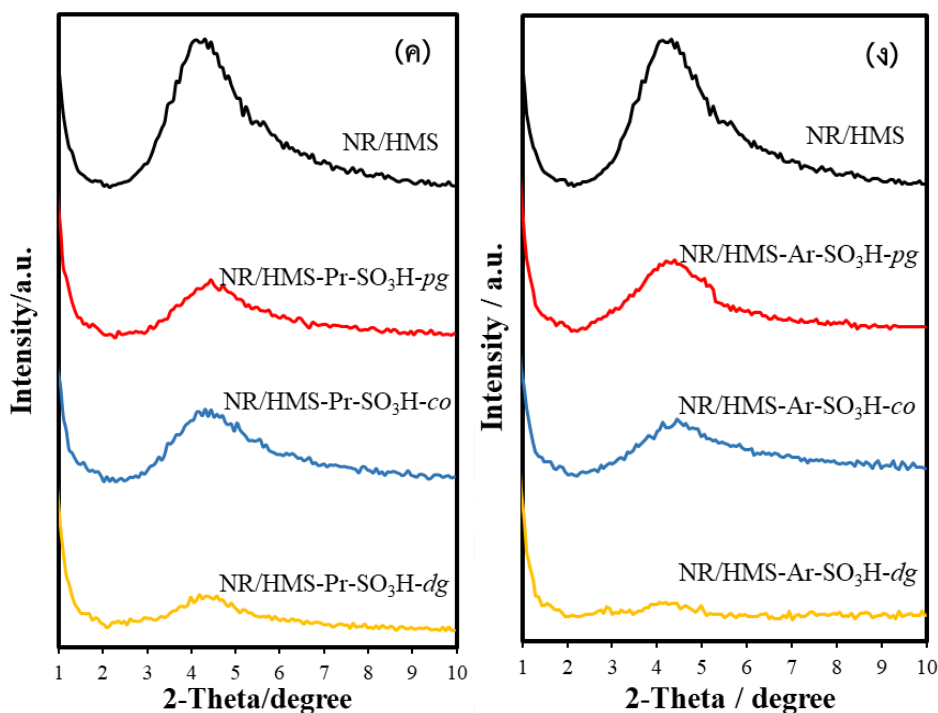
4.2.1 สมบัติเชิงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H

รูปที่ 26 แสดงรูปแบบ XRD ของ HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์ในวิธีการที่แตกต่างกัน เปรียบเทียบกับวัสดุ HMS และ NR/HMS เริ่มต้น พบว่าวัสดุเหล่านี้แสดงจุดพีคของการเลี้ยวเบนที่ 2θ ในช่วง 3.0–5.0° ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบ (100) ในโครงสร้างของมีโซพอร์สแบบเฮกซะโกนอลที่มีโครงข่ายซิลิเกตแบบรูหนอน (wormhole-like silicate framework) เช่นเดียวกับวัสดุ HMS และ NR/HMS ก่อนการดัดแปร

อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรด้วยหมู่กรดโพรพิลซัลโฟนิกและหมู่กรดแอริลซัลโฟนิก จะสังเกตเห็นพีคที่มีความเข้มลดลงและกว้างมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุ HMS และ NR/HMS เริ่มต้น แสดงถึงความเป็นระเบียบของโครงสร้างที่ลดลง เพราะหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์เมื่อดัดแปรไปบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิกาจะส่งผลต่อการจัดเรียงระนาบรูพรุนทำให้เกิดการจัดเรียงแบบเฮกซะโกนอลลดลง (Sakdinun et al., 2014)

นอกจากนี้วิธีการตัดแปรพื้นผิวก็ส่งผลต่อความเป็นระเบียบของโครงสร้างเช่นเดียวกัน จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ตัดแปรด้วยหมู่กรดโทพรพิลซัลโฟนิคและหมู่กรดแอริลซัลโฟนิค จะแสดงความเข้มของพีคที่ลดลงเรียงลำดับ ดังนี้ ต่อติดเซจเคมี ควบแน่นร่วม และต่อติดแบบแห้ง ของวัสดุทั้ง 2 ชนิด แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ผ่านการตัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิคอินทรีย์จะมีความเป็นระเบียบของระนาบรูพรุนแบบเฮกซะโกนอลที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับวิธีการตัดแปร โดยวิธีการตัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์รัสซิลิกาผ่านวิธีต่อติดแบบแห้ง จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่แสดงความเป็นระเบียบน้อยที่สุด น่าจะมาจากปริมาณของหมู่กรดซัลโฟนิคอินทรีย์เกิดการฟังก์ชันไปบนโครงสร้างของมีโซพอร์รัสซิลิกาในปริมาณที่สูง จึงส่งผลต่อความเป็นระเบียบของโครงสร้างมีโซพอร์รัสซิลิกาและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ในการวิเคราะห์ที่ลดลง (Sakdinun et al., 2014)





รูปที่ 26 รูปแบบ XRD ของ HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซิลโฟนิคอินทรีย์แตกต่างกัน

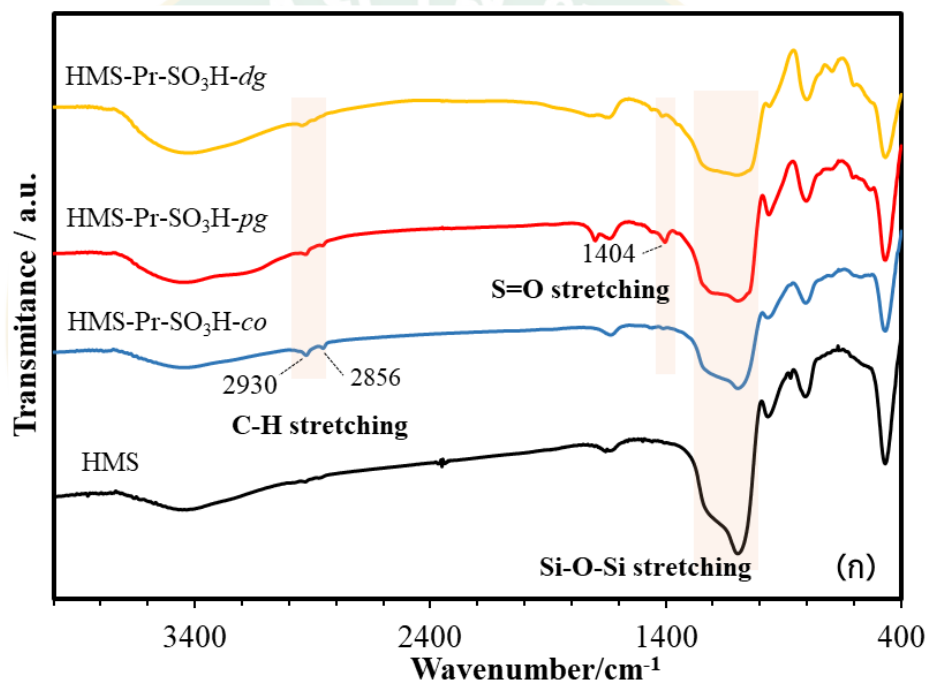
4.2.2 โครงสร้างหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H

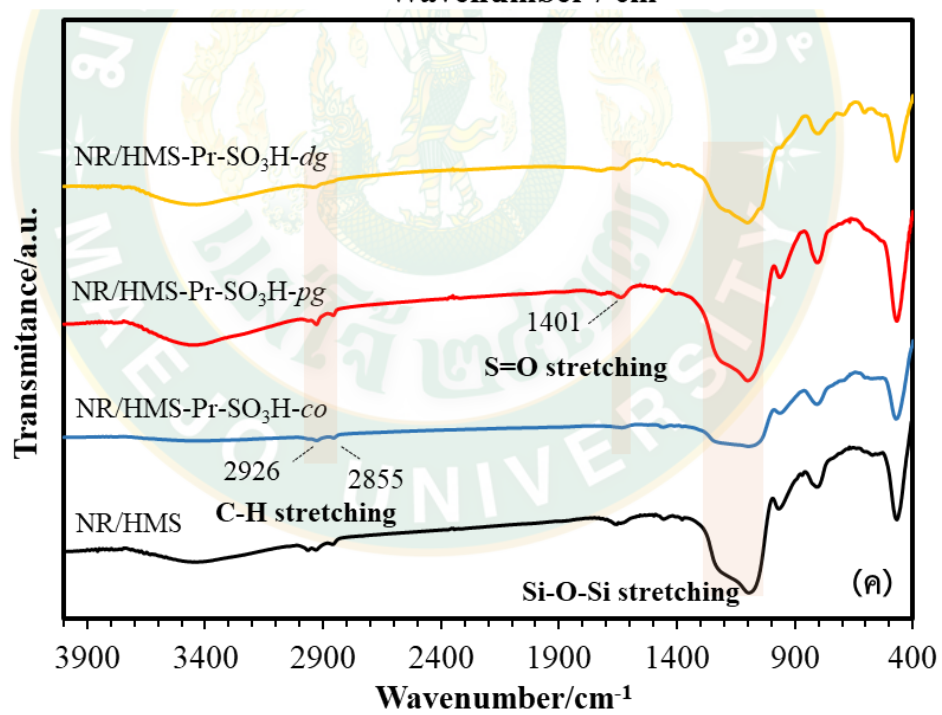
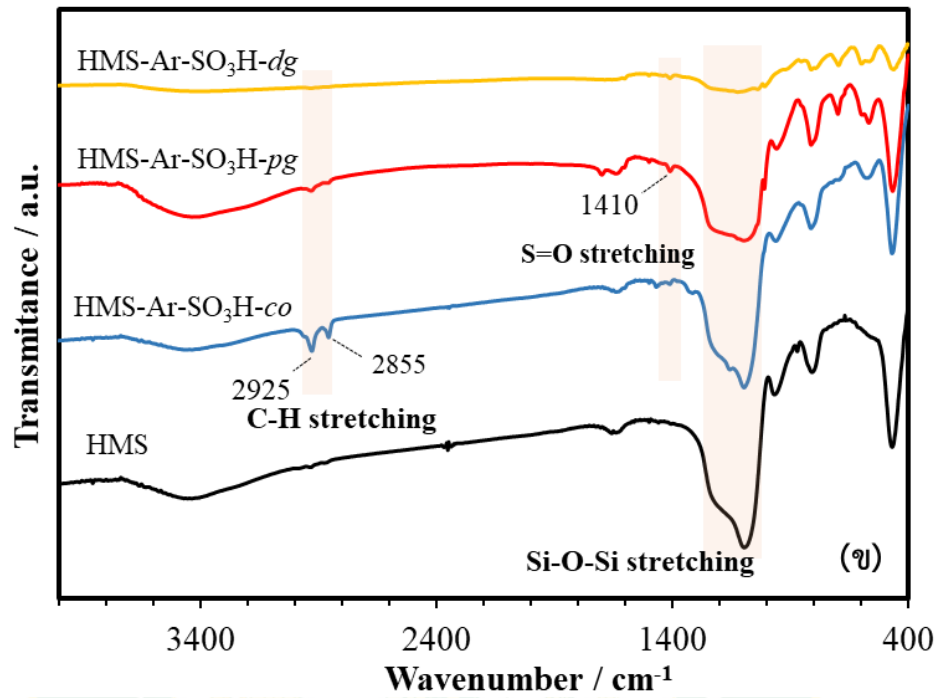
จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ของ HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรด้วยหมู่กรดซิลโฟนิคอินทรีย์ในวิธีการที่แตกต่างกัน เปรียบเทียบกับวัสดุ HMS และ NR/HMS เริ่มต้น ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีดังรูปที่ 27 พบว่าสเปกตรัมของวัสดุก่อนและหลังการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่กรดโพรพิลซิลโฟนิคและหมู่แอริลซิลโฟนิค จะสังเกตเห็นพีคที่แสดงถึงหมู่ไซลอกเซน (Siloxane, Si-O-Si) ของโครงสร้างซิลิกา ที่ wavenumber เท่ากับ 1000 cm⁻¹ และ 1300 cm⁻¹ และพบพีคที่มีความกว้างในช่วง 3500 cm⁻¹ แสดงถึงหมู่ซิลานอล (Silanol, -Si-OH) ที่เกิดอันตรกิริยากับน้ำบนพื้นผิวของซิลิกา (Sakdinun et al., 2014)

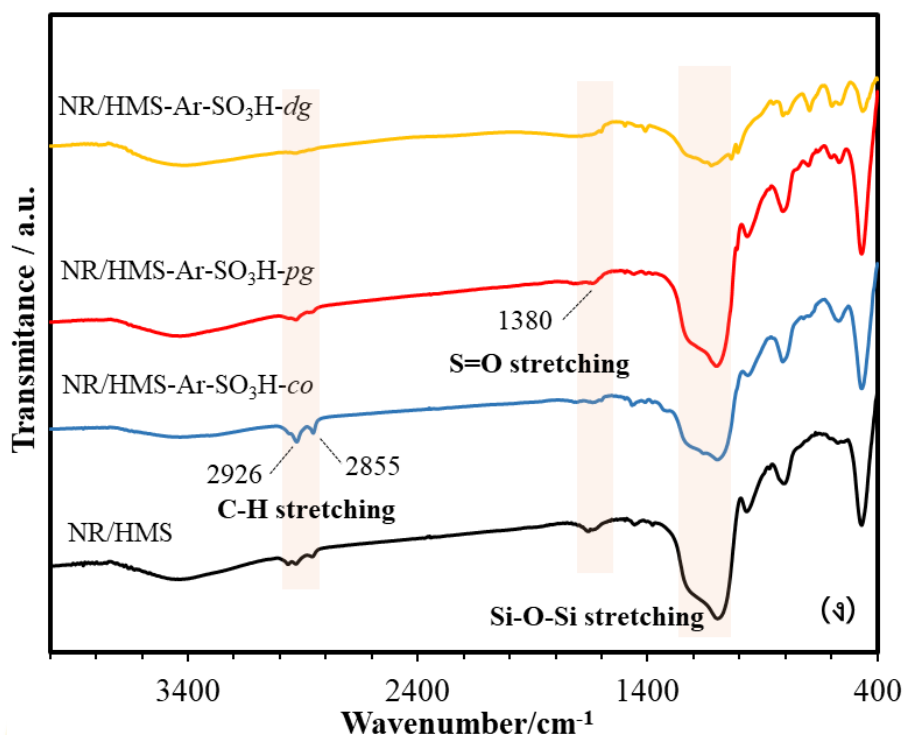
จากรูปที่ 27 (ก) และ (ข) พบว่าวัสดุ HMS ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่กรดโพรพิลซิลโฟนิคและหมู่กรดแอริลซิลโฟนิค (HMS-Pr-SO₃H และ HMS-Ar-SO₃H) ที่ผ่านการดัดแปรด้วยวิธีแตกต่างกัน จะพบพีค C-H stretching ของหมู่เมทิลที่ wavenumber เท่ากับ 2857 และ 2922 cm⁻¹ และพบพีค S=O stretching ที่ wavenumber เท่ากับ 1382 cm⁻¹ เนื่องจากเกิดการฟังก์ชันของหมู่กรดโพรพิลซิลโฟนิคและหมู่กรดแอริลซิลโฟนิคบนพื้นผิวของ HMS ที่มาจากการเติม MPTMS

และ CSPTMS ในการสังเคราะห์และผ่านการออกซิเดชันของหมู่ไทออล (-SH) ด้วย H_2O_2 ให้กลายเป็นหมู่กรดซัลโฟนิก

จากรูปที่ 27 (ค) และ (ง) พบว่า วัสดุ NR/HMS จะสังเกตเห็นพีคที่เกี่ยวข้องกับลักษณะสมบัติของ NR ที่ wavenumber เท่ากับ 3010, 2960, 2920, 2848, 1655 และ 1440 cm^{-1} (Sakdinun et al., 2014) ซึ่งแตกต่างจากสเปกตรัมของวัสดุ HMS (รูปที่ 27 (ก) และ (ข)) ส่วน NR/HMS- SO_3H จะสังเกตเห็นพีคที่แสดงถึงหมู่กรดซัลโฟนิก ($-SO_3H$) ที่ wavenumber เท่ากับ 1382 cm^{-1} เช่นเดียวกับวัสดุ HMS- SO_3H แสดงให้เห็นว่าหมู่กรดโพรพิลซัลโฟนิกและหมู่กรดแอริลซัลโฟนิกถูกฟังก์ชันไปบนพื้นผิวของ NR/HMS ที่ผ่านการดัดแปรด้วยวิธีแตกต่างกัน







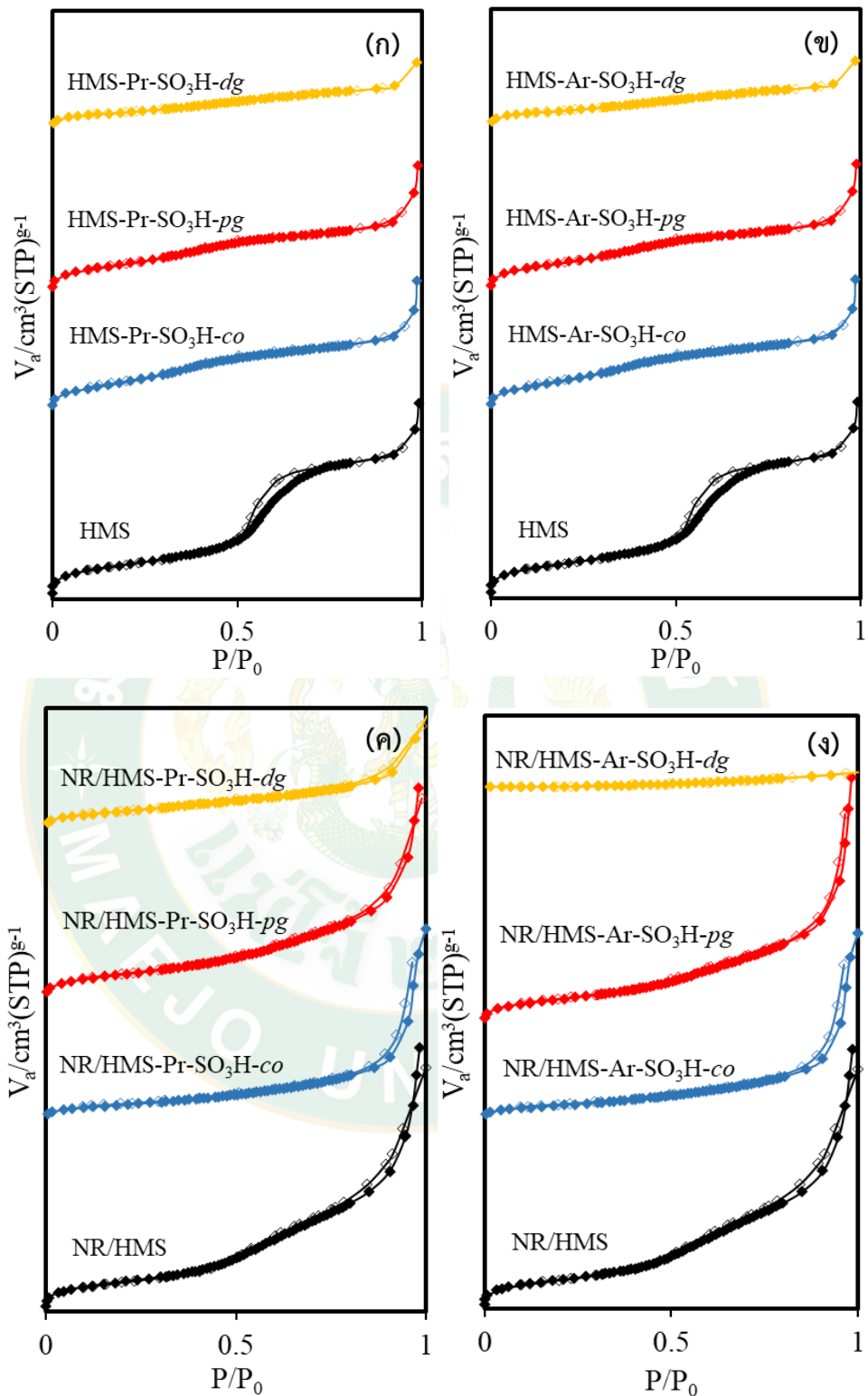
รูปที่ 27 สเปกตรัม FTIR ของ HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน

4.2.3 สมบัติความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H

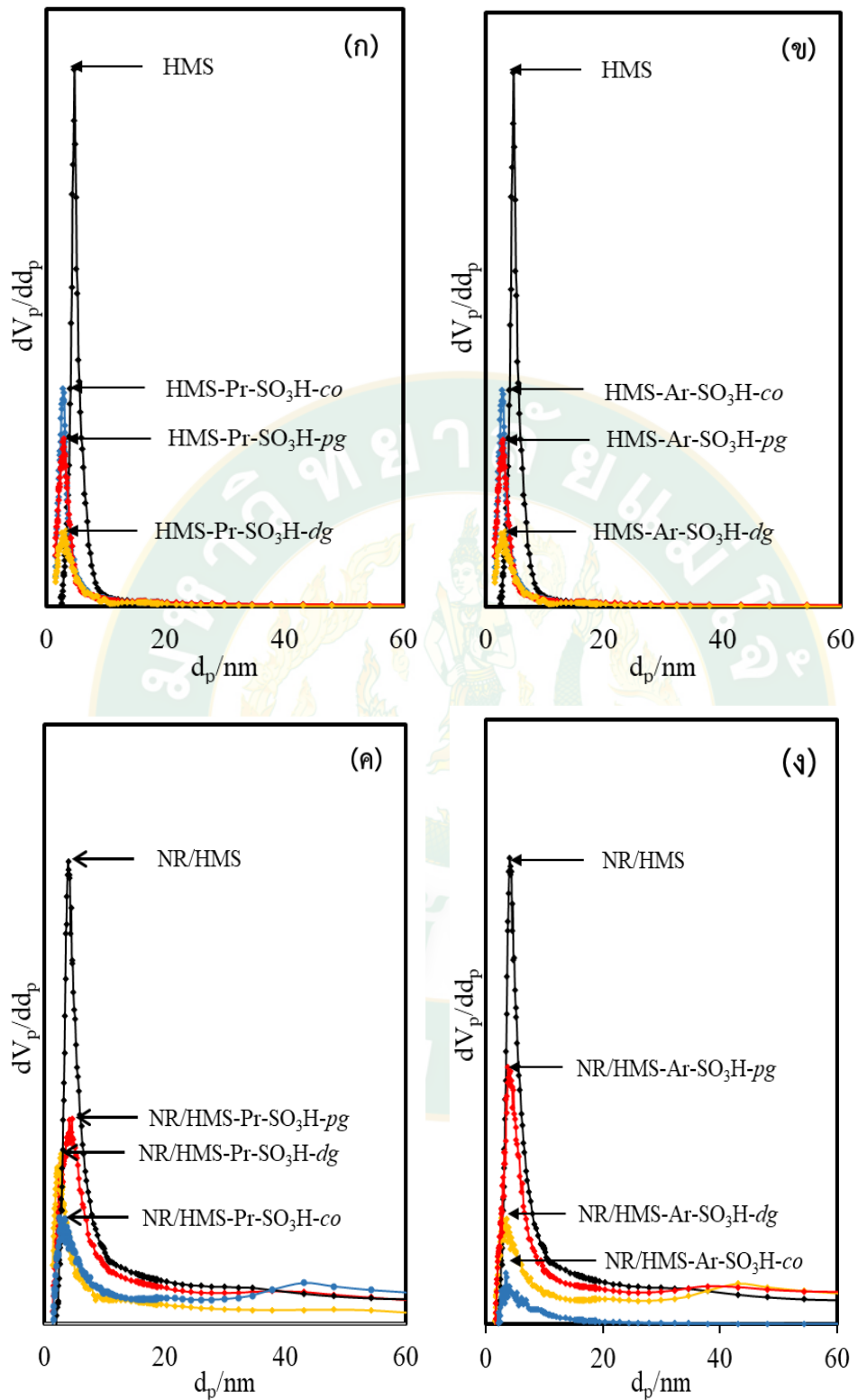
รูปที่ 28 แสดงกราฟไอโซเทอรัมแสดงการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่เตรียมได้ จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แสดงไอโซเทอรัมการดูดซับแบบชนิด IV ที่มีวงฮีสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ตามการแบ่งประเภทของ IUPAC ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous material) นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่เตรียมได้ ยังแสดงการกระจายของรูพรุนที่แคบ (รูปที่ 28) เช่นเดียวกับวัสดุ HMS และ NR/HMS ก่อนการดัดแปรอีกด้วย ได้ผลเช่นเดียวกับ (Sakdinun et al., 2014)

จากการศึกษาผลของวิธีการตัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่กรดโพรพิลซัลโฟนิคและหมู่กรดแอริลซัลโฟนิคโดยวิธีแตกต่างกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{HMS-SO}_3\text{H}$ และ $\text{NR/HMS-SO}_3\text{H}$ ที่เตรียมได้ จะแสดงความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่ลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุ HMS และ NR/HMS เริ่มต้น นอกจากนี้พบว่าแนวโน้มของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่ลดลง เรียงลำดับตามวิธีการตัดแปรพื้นผิว ดังนี้ ต่อติดแบบแห้ง ต่อติดเชิงเคมี และควบแน่นร่วม ของวัสดุทั้ง 2 ชนิด สอดคล้องกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนทั้งหมด แสดงในตารางที่ 6 จากผลการทดลองนี้สันนิษฐานได้ว่า ปริมาณของหมู่กรดซัลโฟนิคอินทรีย์ที่ฟังก์ชันไปบนพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาแตกต่างกัน ซึ่งการตัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาโดยวิธีต่อติดแบบแห้งน่าจะมีปริมาณหมู่กรดซัลโฟนิคอินทรีย์ไปฟังก์ชันบนพื้นผิวสูงที่สุด นอกจากนี้การตัดแปรพื้นผิวหมู่กรดซัลโฟนิคอินทรีย์ยังส่งผลต่อขนาดของรูพรุนที่เล็กลงเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุ HMS และ NR/HMS เริ่มต้น (รูปที่ 29 และตารางที่ 6) แสดงให้เห็นว่าหมู่กรดซัลโฟนิคอินทรีย์ถูกฟังก์ชันไปบนพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกานั้นเอง (Sakdinun et al., 2014)





รูปที่ 28 กราฟไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของ HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน



รูปที่ 29 กราฟการกระจายตัวขนาดอนุภาคของ HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ตัดแปรพื้นผิว ด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน

ตารางที่ 6 สมบัติความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา ^a	พื้นที่ผิวจำเพาะ ^b (m ² g ⁻¹)	เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน ^c (Li et al.)	ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด ^d (cm ³ g ⁻¹)
HMS	529.74	4.66	1.28
HMS-Pr-SO ₃ H-co	534.18	2.71	0.85
HMS-Pr-SO ₃ H-pg	495.56	2.95	0.84
HMS-Pr-SO ₃ H-dg	258.28	3.22	0.43
HMS-Ar-SO ₃ H-co	179.32	2.65	0.55
HMS-Ar-SO ₃ H-pg	154.83	2.56	0.34
HMS-Ar-SO ₃ H-dg	43.38	2.89	0.11
NR/HMS	465.76	4.66	1.69
NR/HMS-Pr-SO ₃ H-co	374.07	4.03	1.34
NR/HMS-Pr-SO ₃ H-pg	269.32	2.83	1.14
NR/HMS-Pr-SO ₃ H-dg	222.64	2.60	0.90
NR/HMS-Ar-SO ₃ H-co	222.64	3.76	1.60
NR/HMS-Ar-SO ₃ H-pg	393.7	3.43	1.14
NR/HMS-Ar-SO ₃ H-dg	47.93	2.60	0.11

^a ตัวอย่างที่ผ่านการสกัดสารเอมีนปฐมภูมิ

^b พื้นที่ผิวจำเพาะ คำนวณจากสมการ BET

^c เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน คำนวณจากวิธี BJH

^d ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด คำนวณจากปริมาตรการดูดซับที่ $P/P_0 = 0.99$

4.2.4 องค์ประกอบธาตุและค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H

ตารางที่ 7 แสดงองค์ประกอบธาตุและค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน พบว่าวัสดุ HMS และ NR/HMS ภายหลังจากดัดแปรพื้นผิวแสดงค่าร้อยละขององค์ประกอบธาตุ C H และ S ที่เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์ถูกฟังก์ชันไปบนพื้นผิวของมิโซพอร์ซิลิกา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรพื้นผิวโดยวิธีแตกต่างกัน พบว่าร้อยละขององค์ประกอบธาตุ S ที่อยู่ในโครงสร้างของวัสดุทั้ง 2 ชนิด เรียงลำดับวิธีการดัดแปรพื้นผิว ดังนี้ ต่อติดเชิงเคมี ควบแน่นร่วม และต่อติดแบบแห้ง แสดงให้เห็นว่าวิธีการดัดแปรพื้นผิวมิโซพอร์ซิลิกา ด้วยวิธีการต่อติดแบบแห้ง ส่งผลให้หมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์ทั้ง 2 ชนิดถูกฟังก์ชันไปบนพื้นผิวของมิโซพอร์ซิลิกามากที่สุด (Nuntang et al., 2016)

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ไปทดสอบค่าความเป็นกรดด้วยการไตเตรตกับสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ พบว่าค่าความเป็นกรดที่ได้สอดคล้องกับค่าร้อยละขององค์ประกอบธาตุ S ที่อยู่ในโครงสร้างของวัสดุทั้ง 2 ชนิด อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-SO₃H แสดงค่าร้อยละขององค์ประกอบธาตุ S มากกว่า HMS-SO₃H ที่ทุกวิธีการดัดแปรพื้นผิว ในทางตรงกันข้ามพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-SO₃H แสดงค่าความเป็นกรดน้อยกว่า HMS-SO₃H เนื่องจากเกิดปรากฏการณ์ที่ยางธรรมชาติที่อยู่ในโครงสร้างของวัสดุคอมพอสิตขัดขวางการเกิดออกซิเดชันของหมู่ไทเออลโดยการเติม H₂O₂ ในขั้นตอนการเตรียม ให้กลายเป็นหมู่ซัลโฟนิกได้น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H (Sakdinun et al., 2014)

ตารางที่ 7 องค์ประกอบธาตุและค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา ^a	ร้อยละขององค์ประกอบธาตุ				ความเป็นกรด ^b (mmol H ⁺ g ⁻¹)
	C	H	N	S	
HMS	0.66	0.39	0.55	0.03	<i>n.a.</i>
HMS-Pr-SO ₃ H-co	8.03	5.59	0.31	2.38	1.35
HMS-Pr-SO ₃ H-pg	6.21	3.03	0.21	1.45	0.83
HMS-Pr-SO ₃ H-dg	10.45	6.04	0.43	4.36	2.48
HMS-Ar-SO ₃ H-co	10.16	5.02	0.35	3.12	1.78
HMS-Ar-SO ₃ H-pg	8.12	4.54	0.34	2.95	1.68
HMS-Ar-SO ₃ H-dg	12.02	6.54	0.43	7.94	3.80
NR/HMS	6.17	2.82	0.72	0.02	<i>n.a.</i>
NR/HMS-Pr-SO ₃ H-co	11.21	7.32	0.43	2.54	1.18
NR/HMS-Pr-SO ₃ H-pg	8.14	4.98	0.65	2.09	0.74
NR/HMS-Pr-SO ₃ H-dg	14.25	8.16	0.62	6.38	2.32
NR/HMS-Ar-SO ₃ H-co	13.08	8.13	0.51	4.42	1.61
NR/HMS-Ar-SO ₃ H-pg	9.94	3.17	0.44	3.15	1.52
NR/HMS-Ar-SO ₃ H-dg	16.44	9.32	0.66	8.36	3.64

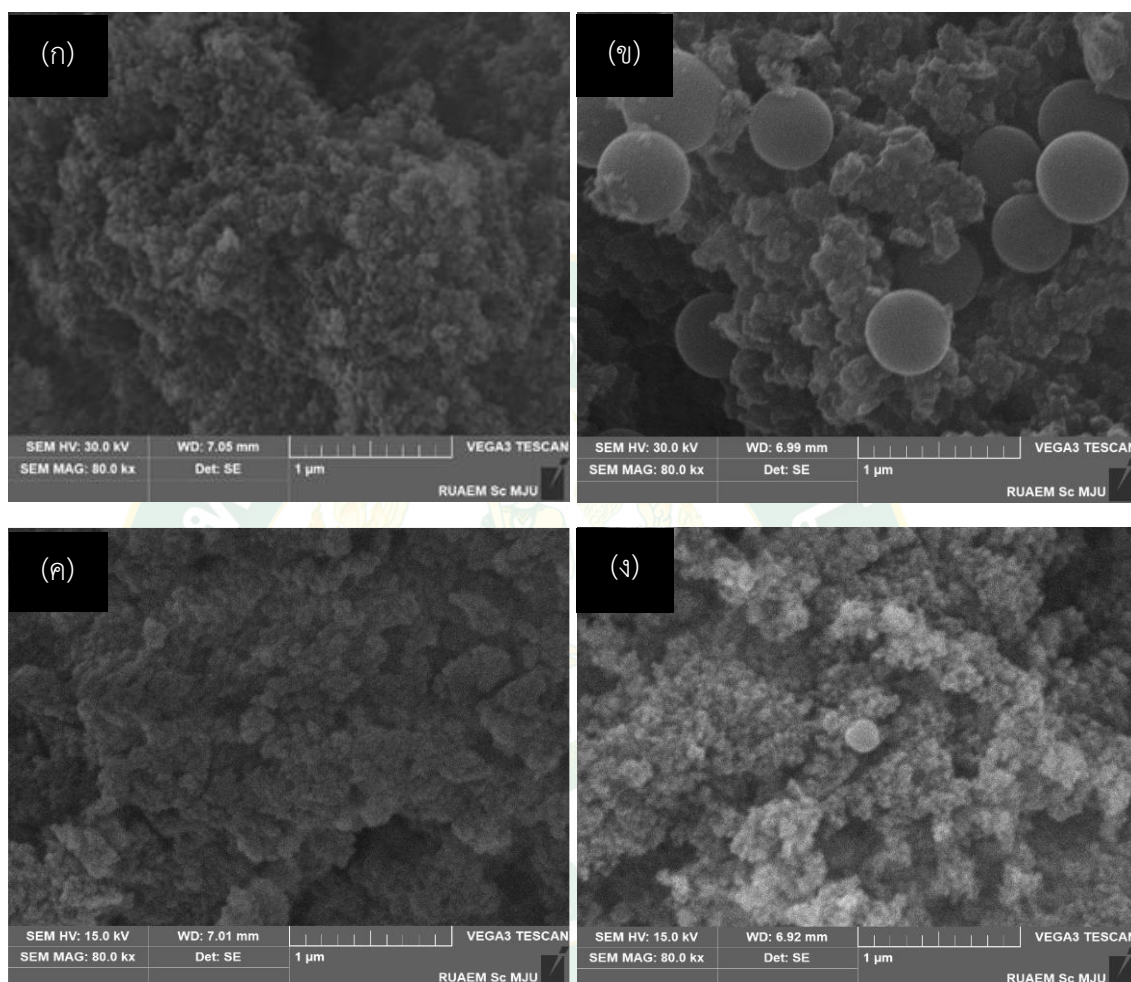
^a ตัวอย่างที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน

^b ความเป็นกรดคำนวณจากการไตเตรตกรด-เบสด้วยสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.01 M

4.2.5 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคแตกต่างกัน

รูปที่ 30 แสดงการศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคแตกต่างกัน เปรียบเทียบกับวัสดุ NR/HMS จากภาพ SEM ในรูปที่ 30 (ก) ของวัสดุ NR/HMS จะสังเกตเห็นอนุภาคขนาดเล็กมารวมตัวกันอย่างหลวม ๆ ส่งผลให้เกิดช่องว่างระหว่างอนุภาค (interparticle voids) เมื่อนำวัสดุ NR/HMS มาดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่กรดโพรพิลซัลโฟนิกผ่านวิธีควบแน่นร่วม ต่อติดเชิงเคมี และต่อติดแบบแห้ง แสดงในรูปที่ 30 (ข) (ค) และ (ง)

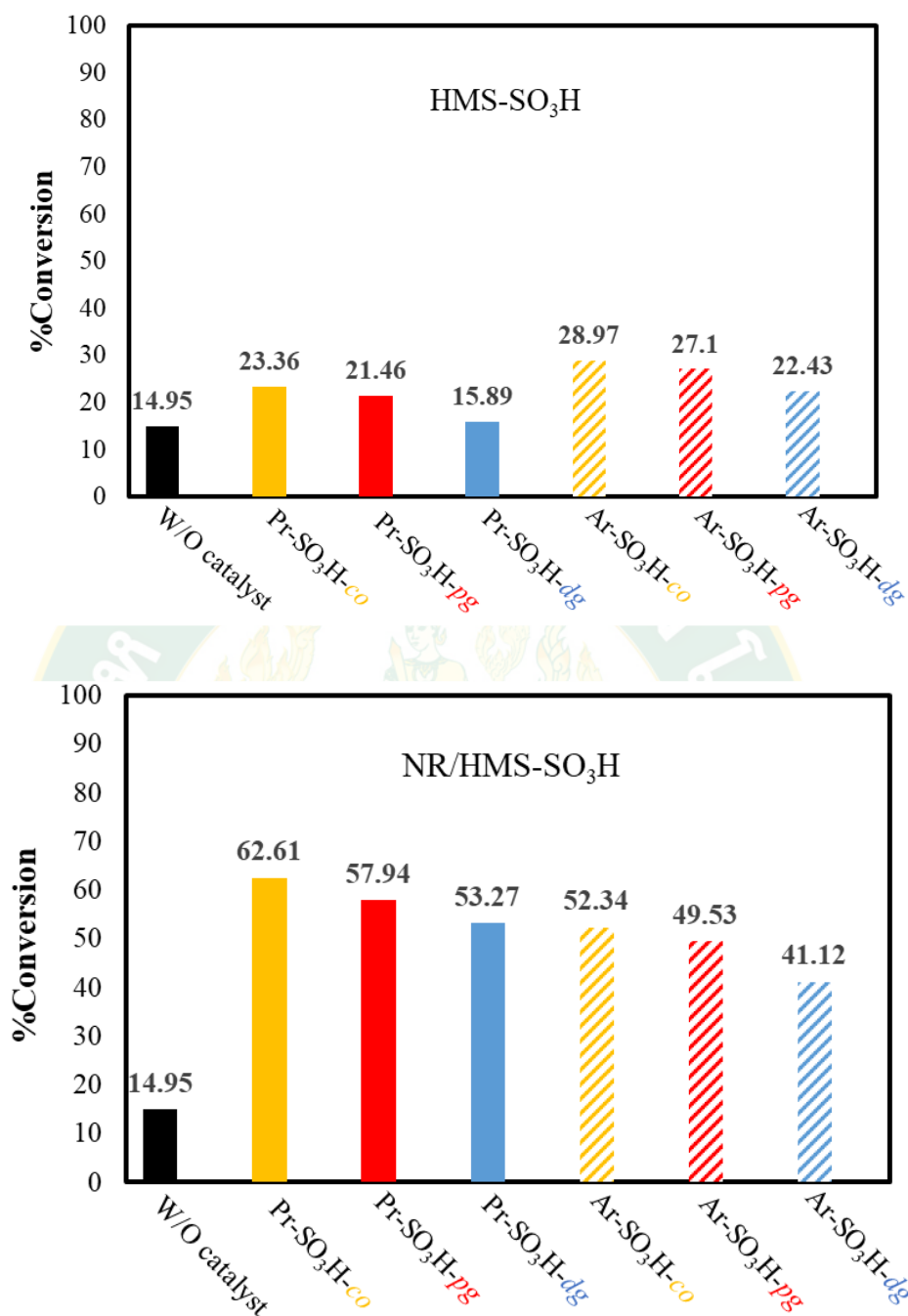
ตามลำดับ พบว่าเกิดการรวมกลุ่มของอนุภาคซิลิกามากขึ้น ส่งผลให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นและสังเกตเห็นช่องว่างระหว่างอนุภาคชัดเจนมากขึ้น



รูปที่ 30 ภาพ SEM (กำลังขยาย 80,000 เท่า) ของ (ก) NR/HMS และตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) NR/HMS-Pr-SO₃H-co (ค) NR/HMS-Pr-SO₃H-pg (ง) NR/HMS-Pr-SO₃H-dg

4.3 ผลการศึกษาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H

จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิคอินทรีย์และวิธีการที่แตกต่างกัน นำมาศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดปาล์มดิกกับเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3% โดยน้ำหนัก เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 7 ชั่วโมง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ได้ผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงกรดปาล์มดิก ดังรูปที่ 31



รูปที่ 31 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดปาล์มติดกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1:20 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3% โดยน้ำหนัก เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 7 ชั่วโมง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดปาล์มติกและเมทานอล พบว่าสภาวะข้างต้นสามารถเกิดร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มติกเท่ากับ 14.95 ในกรณีที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H เข้าไปในระบบ พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มติกมีค่าเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่สังเคราะห์ผ่านวิธีการตัดแปรรวมและใช้หมู่กรดซัลโฟนิกรีนทรีย์ชนิดเดียวกัน พบว่า NR/HMS-SO₃H แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มติกที่สูงกว่า HMS-SO₃H ดังรูปที่ 31 เนื่องมาจากสมบัติความไม่ชอบน้ำของ NR/HMS-SO₃H ลดการเกิด Hydrolysis ทำให้โมเลกุลของ H₂O ที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงไม่สามารถเข้ามาจับกับหมู่กรดซัลโฟนิกรีน (-SO₃H) ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ส่งผลให้เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้เกิด Hydrolysis เปลี่ยนเป็นสารตั้งต้นได้ลดลง (Nuntang et al., 2016) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-Pr-SO₃H-coเตรียมโดยการตัดแปรรวมพื้นผิวผ่านวิธีการควบแน่นร่วมโดยใช้หมู่กรดโพรพิลซัลโฟนิกรีน แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มติกสูงที่สุด เท่ากับ 62.61

นอกจากนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด เมื่อตัดแปรรวมพื้นผิวด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกรีนทรีย์โดยวิธีการที่แตกต่างกันพบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มติกมีแนวโน้มลดลง ดังนี้ ควบแน่นร่วม ต่อติดเชิงเคมี และต่อติดแบบแห้ง ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ (ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน และปริมาตรรูพรุนทั้งหมด) แสดงในตารางที่ 7 แม้ว่าการตัดแปรรวมพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาด้วยวิธีต่อติดแบบแห้งจะแสดงค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด สูงที่สุด แต่ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มติกมีค่าน้อยกว่า จากผลการทดลองอธิบายได้ว่าสมบัติความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อการแพร่ของกรดปาล์มติกซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ เข้าไปในรูพรุนเพื่อเกิดปฏิกิริยากับเมทานอล ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติความพรุนที่ดีกว่าจะส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มติกที่สูง (Sakdinun et al., 2014) (Sakdinun et al., 2014)

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบชนิดของกรดซัลโฟนิกรีนทรีย์ที่ใช้ในการตัดแปรรวมพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาทั้ง 2 ชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H ที่ตัดแปรรวมด้วยหมู่กรดแอริลซัลโฟนิกรีนจะแสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มติกที่มากกว่าที่ตัดแปรรวมด้วยหมู่กรดโพรพิลซัลโฟนิกรีน ในแต่ละวิธี เนื่องมาจากมีความเป็นกรดที่สูงกว่า (ตารางที่ 8) ในทางตรงกันข้าม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-SO₃H ที่ตัดแปรรวมด้วยหมู่กรดแอริลซัลโฟนิกรีนจะแสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มติกที่น้อยกว่าที่ตัดแปรรวมด้วยหมู่กรดโพรพิลซัลโฟนิกรีน เนื่องมาจากความเกาะก่ของหมู่กรดแอริลซัลโฟนิกรีนที่อยู่ในโครงสร้างของมีโซพอร์ซิลิกาคอมพอสิตกับยางธรรมชาติ ส่งผลให้กรดปาล์มติกแพร่เข้ามาทำปฏิกิริยากับเมทานอลตรงตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ได้ยากกว่า (Nuntang et al., 2016)

ตารางที่ 8 แสดงการเปรียบเทียบพื้นที่ผิวจำเพาะ ความเป็นกรด และ %conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา ^a	พื้นที่ผิวจำเพาะ ^b (m ² g ⁻¹)	ความเป็นกรด ^c (mmol H ⁺ g ⁻¹)	%conversion ^d (%)
HMS	529.74	<i>n.a.</i>	14.95
HMS-Pr-SO ₃ H-co	534.18	1.35	23.36
HMS-Pr-SO ₃ H-pg	495.56	0.83	21.46
HMS-Pr-SO ₃ H-dg	258.28	2.48	15.89
HMS-Ar-SO ₃ H-co	179.32	1.78	28.97
HMS-Ar-SO ₃ H-pg	154.83	1.68	27.1
HMS-Ar-SO ₃ H-dg	43.38	3.80	22.43
NR/HMS	465.76	<i>n.a.</i>	14.95
NR/HMS-Pr-SO ₃ H-co	374.07	1.18	62.61
NR/HMS-Pr-SO ₃ H-pg	269.32	0.74	57.94
NR/HMS-Pr-SO ₃ H-dg	222.64	2.32	53.27
NR/HMS-Ar-SO ₃ H-co	222.64	1.61	52.34
NR/HMS-Ar-SO ₃ H-pg	393.7	1.52	49.53
NR/HMS-Ar-SO ₃ H-dg	47.93	3.64	41.12

^a ตัวอย่างที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคและชนิดของหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์แตกต่างกัน

^b พื้นที่ผิวจำเพาะ คำนวณจากสมการ BET

^c ความเป็นกรดคำนวณจากการไตเตรตกรด-เบสด้วยสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.01 M

^d ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาลมิติค

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกาตัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์สำหรับเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกตเป็นซิลิกาตั้งต้น เตตระเดซิลเอมีนเป็นสารกำหนดโครงสร้างและเตตระไฮโดรฟิวแรนเป็นตัวทำละลาย โดยวิธีการตัดแปรพื้นผิวให้มีหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์ในงานวิจัยนี้มี 3 วิธี ได้แก่ การควบแน่นร่วม การต่อติดแบบเชิงเคมี และการต่อติดแบบแห้ง จากนั้นนำวัสดุที่เตรียมได้มาศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมี รวมถึงการเร่งเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล จากผลการศึกษาวิจัยสามารถสรุป ผลได้ดังนี้

1. HMS และ HMS-SO₃H ที่เตรียมได้เป็นวัสดุเฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกาที่มีความเป็นระเบียบของโครงสร้าง พื้นผิวจำเพาะ (43.38-529.74 m²g⁻¹) และปริมาตรรูพรุน (0.11-1.28 cm³g⁻¹) ที่สูง สมบัติความพรุนมีแนวโน้มลดลง
2. NR/HMS และ NR/HMS-SO₃H ที่เตรียมได้เป็นวัสดุซิลิกาที่มีรูพรุนแบบมีโซ มีความเป็นระเบียบของโครงสร้างพื้นผิวจำเพาะ (47.93-465.76 m²g⁻¹) และปริมาตรรูพรุน (0.11-1.69cm³g⁻¹) ที่สูง ส่งผลให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างและสมบัติความพรุนมีแนวโน้มลดลง
3. จากการศึกษาผลของวิธีการตัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาที่เตรียมได้ พบว่าสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติความพรุนมีแนวโน้มที่ลดลงตามวิธีการตัดแปร ดังนี้ วิธีการต่อติดแบบแห้งต่อติดเชิงเคมี และควบแน่นร่วม ตามลำดับ
4. จากการศึกษาปริมาณซัลเฟอร์และค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ตัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกอินทรีย์ชนิดเดียวกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตัดแปรด้วยวิธีการต่อติดแบบแห้งจะแสดงค่าปริมาณซัลเฟอร์และค่าความเป็นกรดสูงที่สุด แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา HMS-SO₃H แสดงค่าความเป็นกรดที่มากกว่า NR/HMS-SO₃H ทุกวิธีการตัดแปรพื้นผิว
5. ตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-SO₃H ที่ผ่านการตัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่กรดโพรพิลซัลโฟนิก แสดงลักษณะสัญญาณวิทยาที่น่าสนใจ คือ มีช่องว่างระหว่างอนุภาคและการรวมกลุ่มของอนุภาคซิลิกามากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุ NR/HMS เริ่มต้น

6. จากการศึกษาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดปาล์มติกและเมทานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-Pr-SO₃H-co เตรียมโดยการดัดแปรพื้นผิวผ่านวิธีการควบแน่นร่วมโดยใช้หมู่กรดโพรพิลซัลโฟนิค แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มติกสูงที่สุด เท่ากับ 62.61

7. การดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิกาด้วยหมู่กรดซัลโฟนิคอินทรีย์โดยวิธีการที่แตกต่างกัน พบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มติกมีแนวโน้มลดลง ดังนี้ ควบแน่นร่วม ต่อติดเชิงเคมี และต่อติดแบบแห้ง

8. ตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรด้วยหมู่กรดแอริลซัลโฟนิคจะแสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มติกที่น้อยกว่าที่ดัดแปรด้วยหมู่กรดโพรพิลซัลโฟนิค เนื่องจากความเกะกะของหมู่กรดแอริลซัลโฟนิคที่อยู่ในโครงสร้างของมีโซพอร์สซิลิกาคอมพอสิตกับยางธรรมชาติ ส่งผลให้กรดปาล์มติกแพร่เข้ามาทำปฏิกิริยากับเมทานอลตรงตำแหน่งกัมมันต์ได้ยากกว่า

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาลักษณะสมบัติสภาพไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา NR/HMS-SO₃H ที่ดัดแปรด้วยหมู่กรดซัลโฟนิคอินทรีย์และวิธีการดัดแปรที่แตกต่างกัน
2. ศึกษาการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดที่เตรียมได้
3. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษาสมรรถนะเชิงเร่งเอสเทอร์ฟิเคชันกับกรดคาร์บอกซิลิกที่มีขนาดโมเลกุลแตกต่างกัน เพื่อศึกษาความสามารถในการแพร่เพื่อเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน
4. ศึกษาปัจจัยอื่น ๆ เช่น อุณหภูมิ เวลา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา สัดส่วนของสารตั้งต้น เป็นต้น ที่ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มติกมีค่าที่สูงขึ้น

บรรณานุกรม

- Beck, J. S., Vartuli, C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. & Schlenker, J. L. 1992. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society**, 114(27), 10843.
- Cano-Serrano, E., Brieva, G., Campos-Martin, J. & Fierro, J. 2003. Acid-Functionalized Amorphous Silica by Chemical Grafting–Quantitative Oxidation of Thiol Groups. **Langmuir**, 19(18), 7621-7627.
- Cassiers, K., Van Der Voort, P. & Vansant, E. 2000. Synthesis of stable and directly usable hexagonal mesoporous silica by efficient amine extraction in acidified water. **Chemical Communications**, (24), 2489-2490.
- Chen, C., Son, W.-J., You, K.-S., Ahn, J.-W. & Ahn, W.-s. 2010. Carbon dioxide capture using amine-impregnated HMS having textural mesoporosity. **Chemical Engineering Journal**, 161(1-2), 46-52.
- Chremos, A. & Douglas, J. 2016. Self-assembly of polymer-grafted nanoparticles in solvent-free conditions. **Soft matter**, 12(47), 9527-9537.
- Collignon, F., Loenders, R., Martens, J. A., Jacobs, P. A. & Poncelet, G. 1999. Liquid Phase Synthesis of MTBE from Methanol and Isobutene over Acid Zeolites and Amberlyst-15. **Journal of Catalysis**, 182(2), 302-312.
- Díaz, I., Márquez-Alvarez, C., Mohino, F., Pérez-Pariente, J. n. & Sastre, E. 2000 a. Combined Alkyl and Sulfonic Acid Functionalization of MCM-41-Type Silica: Part 1. Synthesis and Characterization. **Journal of Catalysis**, 193(2), 283-294.
- . 2000b. Combined Alkyl and Sulfonic Acid Functionalization of MCM-41-Type Silica: Part 2. Esterification of Glycerol with Fatty Acids. **Journal of Catalysis**, 193(2), 295-302.
- Díaz, I., Mohino, F., Blasco, T., Sastre, E. & Pérez-Pariente, J. n. 2005. Influence of the alkyl chain length of HSO₃-R-MCM-41 on the esterification of glycerol with fatty acids. **Microporous and Mesoporous Materials**, 80(1), 33-42.

- Galarneau, A., Desplantier, D., Di Renzo, F. & Fajula, F. 2001. Thermal and mechanical stability of micelle-templated silica supports for catalysis. **Catalysis Today** 68(1-3), 191-200.
- Huh, S., Wiench, J., Yoo, J.-C., Pruski, M. & Lin, V. 2003. Organic Functionalization and Morphology Control of Mesoporous Silicas via a Co-Condensation Synthesis Method. **Chemistry of Materials** 15(1-3), 191-200.
- Li, S., He, B., Wang, J., Liu, J. & Hu, X. 2020. Risks of caffeine residues in the environment: Necessity for a targeted ecopharmacovigilance program. **Chemosphere**, 243(125343).
- Lokman, I. M., Rashid, U. & Taufiq-Yap, Y. H. 2016. Meso- and macroporous sulfonated starch solid acid catalyst for esterification of palm fatty acid distillate. **Arabian Journal of Chemistry**, 9(2), 179-189.
- Mbaraka, I., Radu, D., Lin, V. & Shanks, B. 2003. Organosulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silicas for the Esterification of Fatty Acid. **Journal of Catalysis**, 219(1-3), 329-336.
- Nakajima, K., Tomita, I., Hara, M., Hayashi, S., Domen, K. & Kondo, J. 2006. Development of highly active SO_3H -modified hybrid mesoporous catalyst. **Catalysis Today**, 116(1-3), 151-156.
- Nuntang, S., Poompradub, S., Butnark, S., Yokoi, T., Tatsumi, T. & Ngamcharussrivichai, C. 2014. Novel mesoporous composites based on natural rubber and hexagonal mesoporous silica: Synthesis and characterization. **Materials Chemistry and Physics**, 143(3), 1199-1208.
- Nuntang, S., Yokoi, T., Tatsumi, T. & Ngamcharussrivichai, C. 2016. Enhanced esterification of carboxylic acids with ethanol using propylsulfonic acid-functionalized natural rubber/hexagonal mesoporous silica nanocomposites. **Catalysis Communications**, 80(1), 5-9.
- Pérez-Pariente, J. n., Díaz, I., Mohino, F. & Sastre, E. 2003. Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalised mesoporous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 254(2), 173-188.

- Sakdinun, N., Poompradub, S., Butnark, S., Yokoi, T., Tatsumi, T. & Ngamcharussrivichai, C. 2014. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous composites based on natural rubber and hexagonal mesoporous silica. **Materials Chemistry and Physics**, 147(3), 583-593.
- Shen, J., Herman, R. & Klier, K. 2002. Sulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silica: Synthesis, Characterization, and Catalytic Reaction of Alcohol Coupling to Ethers. **Journal of Physical Chemistry B**, 106(39), 9975-9978.
- Sherry, L. & Sullivan, J. 2011. The reactivity of mesoporous silica modified with acidic sites in the production of biodiesel. **Catalysis Today** 175(1), 471-476.
- Song, H., You, J.-A., Li, B., Chen, C., Huang, J. & Zhang, J. 2017. Synthesis, characterization and adsorptive denitrogenation performance of bimodal mesoporous Ti-HMS/KIL-2 composite: A comparative study on synthetic methodology. **Chemical Engineering Journal**, 327(1), 406-417.
- Stein, A., Melde, B. & Schroden, R. 2000. Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silicates—Nanoscopic Reactors Coming of Age. **Advanced Materials**, 12(19), 1403-1419.
- Tanev, P. T., Chibwe M Fau - Pinnavaia, T. J. & Pinnavaia, T. J. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. (1), 321-323
- Tanev, P. T. & Pinnavaia, T. J. 1995. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves. **Science**, 267(5199), 867.
- Tsubokawa, N. 2007. Surface Grafting of Polymers onto Nanoparticles in a Solvent-Free Dry-System and Applications of Polymer-grafted Nanoparticles as Novel Functional Hybrid Materials. **Polymer Journal**, 39(10), 983-1000.
- Van Rhijn, W., De Vos, D., Sels, B., Bossaert, W. & Pierre, J. 2010. ChemInform Abstract: Sulfonic Acid Functionalized Ordered Mesoporous Materials as Catalysts for Condensation and Esterification Reactions. **Cheminform**, 29(1), 317-318.
- Wang, P., Zhao, Y.-P. & Liu, J. 2018. Versatile design and synthesis of mesoporous sulfonic acid catalysts. **Science Bulletin**, 63(4), 252-266.
- Zhao, D. Y., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G., Chmelka, B. & Stucky, G. 1998. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica With Periodic 50 to 300

Angstrom Pores. **Science**, 279(5350), 548-552.

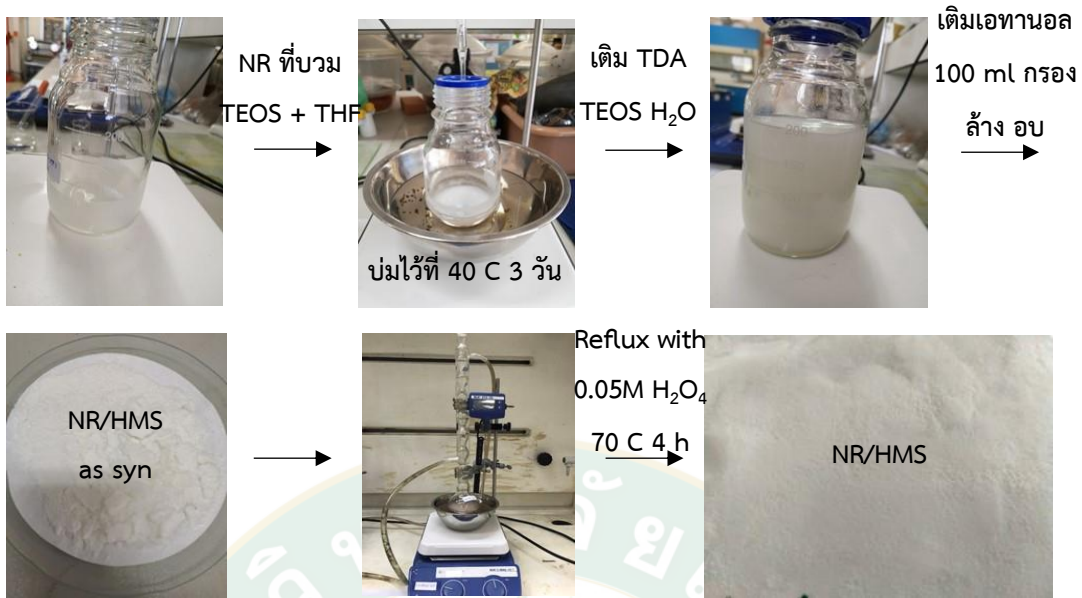




ภาคผนวก



ภาคผนวก ก
ภาพอุปกรณ์ในการทดลอง



ภาคผนวกที่ 1 ตัวอย่างขั้นตอนการเตรียม NR/HMS



ภาคผนวกที่ 2 ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน



การคำนวณหาค่าความเป็นกรด (acidity, N)

สูตรที่ใช้ในการคำนวณจากสมการ

$$N = \frac{CV}{W}$$

ตัวอย่างที่ 1 การคำนวณค่าความเป็นกรดของ HMS-Ar-SO₃H-dg

กำหนดให้ C คือ ความเข้มข้นของ NaOH = 0.01 mol/L

V คือ ปริมาตรที่ใช้ในการไทเทรต = 38 ml

W คือ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา = 0.1 g

ค่าความเป็นกรด (N) ที่ได้ จากสมการ ข้างต้น

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{0.01 \text{ mol} \times 38 \text{ ml} \times 1 \text{ L}}{1 \text{ L} \times 1000 \text{ ml} \times 0.1 \text{ g}} \\
 &= 0.0038 \text{ mol/g} \\
 &= 3.8 \text{ mmol g}^{-1}
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 2 การคำนวณค่าความเป็นกรดของ NR/HMS-Ar-SO₃H-dg

กำหนดให้ C คือ ความเข้มข้นของ NaOH = 0.01 mol/L

V คือ ปริมาตรที่ใช้ในการไทเทรต = 36.4 ml

W คือ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา = 0.1 g

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{0.01 \text{ mol} \times 36.4 \text{ ml} \times 1 \text{ L}}{1 \text{ L} \times 1000 \text{ ml} \times 0.1 \text{ g}} \\
 &= 0.00364 \text{ mol/g} \\
 &= 3.64 \text{ mmol g}^{-1}
 \end{aligned}$$



ตัวอย่างที่ 1 การเตรียมสารละลาย H_2SO_4 0.05%

น้ำหนักโมเลกุล 98.08 g/mol

ความหนาแน่น 1.84 kg/L

ความเข้มข้น 18.76 M

วิธีการคำนวณจากสารละลาย H_2SO_4 1000 ml มี H_2SO_4 1840 gถ้าสารละลาย H_2SO_4 1.00 ml มี H_2SO_4 1.84 gจาก H_2SO_4 98.08 g คิดเป็น 1 molถ้า H_2SO_4 1840 g คิดเป็น 18.76 molจากสมการ $C_1V_1 = C_2V_2$

$$18.76 \times V_1 = 0.05 \times 100$$

$$V_1 = 0.266 \text{ ml}$$

ดังนั้น ใช้ H_2SO_4 0.266 ml ใส่ขวดปรับปริมาตรและปรับปริมาตรด้วยเอทานอลจนถึง 100 ml

*ใช้วิธีคำนวณเช่นเดียวกันทุกความเข้มข้น

ตัวอย่างที่ 2 การเตรียมสารละลาย H_2O_2 30%

น้ำหนักโมเลกุล 34.0147 g/mol

ความหนาแน่น 1.11 g/ml

วิธีการคำนวณจากสารละลาย H_2O_2 1000 ml มี H_2O_2 1110 gถ้าสารละลาย H_2O_2 1.00 ml มี H_2O_2 1.11 gจาก H_2O_2 34.0147 g คิดเป็น 1 molถ้า H_2O_2 1110 g คิดเป็น 32.93 molจากสมการ $C_1V_1 = C_2V_2$

$$32.93 \times V_1 = 0.3 \times 100$$

$$V_1 = 0.911 \text{ ml}$$

ดังนั้น ใช้ H_2O_2 0.911 ml ใส่ขวดปรับปริมาตรและปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึง 100 ml



ภาคผนวก ง
ผลงานการตีพิมพ์ที่ได้รับ

Proceeding เรื่อง Characterization of Natural Rubber/Mesoporous Silica
Nanocomposites Modified with Organosulfonic Acid Groups for Biodiesel Production



The 40th MST International Conference, 3-5 April 2023, Pattaya, Chonburi, Thailand

Characterization of Natural Rubber/Mesoporous Silica Nanocomposites Modified with Organosulfonic Acid Groups for Biodiesel Production

T. Sadcharoenwathana¹, A. Srisaipet¹, S. Nuntang^{1,2*}

¹ Program in Applied Chemistry, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand

² Industrial Chemistry Innovation, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand

*Corresponding author e-mail address: Sakdimun.nt@gmail.com

Abstract

The nanocomposites based on natural rubber (NR) and hexagonal mesoporous silica (HMS), namely NR/HMS, prepared by an *in situ* sol-gel technique, possess synergistic advantages in which the silicate framework provides a high mesoporosity, high surface area and thermal stability, while the rubber phase affords hydrophobicity. However, the presence of NR added in the synthesis mixture of nanocomposites may hamper the amount and distribution of sulfonic acid moieties loaded onto the silica surface. Consequently, it would affect the accessibility of catalytically active sites to the substrate molecules. In this research, to understand the effect of rubber phase on the distribution and activity of acid-functional groups in the nanocomposite catalysts, the NR/HMS-SO₃Hs with different types of organosulfonic acid groups were prepared via various surface modification methods, followed by characterization for their physicochemical properties by XRD, FTIR, N₂ physisorption and SEM techniques. The results exhibited that these functionalized materials possessed high surface area (222-374 m²/g), mesoporosity (2.6-4.6 nm) and nano size of aggregated silica particle. Moreover, they revealed sulfonic acid groups with high acidity. In addition, the catalytic activity of NR/HMS-SO₃Hs were investigated in the esterification of palmitic acids with methanol for biodiesel production. It was found that NR/HMS-SO₃H synthesized via post grafting method exhibited the highest palmitic acid conversion as 62.61 %.

Keywords: Mesoporous silica; Nanocomposites; Natural rubber; Acidity; Esterification

Background

Natural rubber/mesoporous silica nanocomposite functionalized with organosulfonic acid groups (NR/HMS-SO₃H) has received increasing interest in application as a catalyst for esterification reactions. Since, it possesses large pore volumes, high specific surface area, narrow pore-size distribution high acidity and hydrophobicity. Moreover, its hydrophobic property can reduce hydrolysis of ester reverse to the substances because H₂O cannot be reabsorbed to its acid sites [1,2]. The sulfonic acid-functionalization of mesoporous silica can generate effective solid acids with enhanced catalytic properties due to the increase of the number and strength of Brønsted acid sites. The anchoring of organo-functional groups, such as propylsulfonic and (-PrSO₃H) and arenesulfonic acid (-ArSO₃H), onto the silica surface can be performed by either post grafting or by direct co-condensation. The functionalized materials attained by post-grafting exhibit a relatively well-ordered mesostructure, but with the non-uniform distribution of the organic moieties due to organosilane precursors congregating on the pore mouth of the mesoporous channels and the external surface of mesoporous materials [2,3]. The co-condensation is a one-step process in which the hydrolysis and the

condensation of tetraethoxysilane (TEOS) and organosilane precursors simultaneously occur around the micellar surfactant template [4].

Unfortunately, both techniques exhibit a serious disadvantage for catalysis applications; that is, the attached functional groups tend to leach out from the surface, leading to loss of surface activity, replaced by homogeneous reactions catalyzed by the leached species. The leaching mechanism remains unclear but some researchers suggest that it is related to the surface hydrophobicity originated from silanol groups (≡Si-OH) [5]. Recently, there have been many reports using dry grafting method as alternative routes to anchor the organo-functional groups on the silica surface via the post-grafting approach [6-8]. The dry grafting allows the grafting process to be conducted at high temperatures under solvent-free conditions. By this method, a more complete silylation of surface silanols is obtained, which results in a high content of functional groups and an enhanced surface hydrophobicity due to a reduced amount of silanol groups remaining.

Therefore, the aim of this work is to understand how the rubber phase affects the distribution and activity of acid-functional groups in the nanocomposite catalysts. The effects of surface modification method on the physicochemical

properties of the resulting NR/HMS-SO₃H materials were investigated. The NR/HMS-SO₃H catalysts were examined for their catalytic activity to produce methyl ester for biodiesel production.

Materials and Methods

1) Preparation of NR/HMS-SO₃H

1.1) Preparation of NR/HMS-SO₃H via co-condensation method

Firstly, 0.5 g of NR sheet is swollen in TEOS at room temperature for 16 h. The swollen NR sheet is then dissolved in tetrahydrofuran (THF) to obtain a homogeneous solution. Subsequently, tetradecylamine (TDA) is mixed with the NR solution, followed by the dropwise addition of tetraethylortosilicate (TEOS) with stirring. After 1 h, deionized water, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) and H₂O₂ are sequentially added into the mixture with stirring and then the mixture is allowed to stand at 40 °C for 1 h. The molar composition of synthesis mixture is 0.10 TEOS: 0.04 TDA: 5.89 H₂O: 0.37 THF: 0.01NR: 0.02MPTMS: 0.14H₂O₂. The gel attained is aged at 40 °C for 3 d after which it is precipitated in 100 mL of ethanol. The solid product is recovered by filtration, followed by drying at 110 °C for 2 h. Finally, the amine template is extracted from the as-synthesized nanocomposite by treatment in 0.05 M H₂SO₄/ethanol solution at 70 °C for 4 h. The NR/HMS-SO₃H catalysts synthesized with this method was designated as NR/HMS-SO₃H-co.

1.2) Preparation of NR/HMS-SO₃H via post-grafting method

In a typical synthesis, 0.5 g of NR sheet is soaked in 10 g of TEOS at room temperature for 16 h. The resulting swollen NR is weighed to determine the amount of TEOS uptake (~1.8 g), and then dissolved in THF (13.34 g) under vigorous stirring overnight. To this homogeneous mixture, the desired tetradecylamine and an additional amount of TEOS (~8.7 g) are slowly added under stirring. After 1 h, deionized water is added into the mixture and stirring is continued at 40 °C for 3 h. The molar gel composition of the synthesis mixture is 0.10 TEOS: 0.04 TDA: 5.89 H₂O: 0.37 THF: 0.01 NR. A white gel formed and is then precipitated in 100 mL of ethanol. The solid product is recovered by filtration, thoroughly washed with ethanol and dried at 110 °C for 2 h. Finally, the amine template is extracted from the as-synthesized nanocomposite by treatment in 0.05 M H₂SO₄/ethanol solution at 70 °C for 4 h to obtain NR/HMS nanocomposite. After that, this material was dried at 110 °C for 2 h. Dried material (1 g) is soaked in dry toluene (10 mL), and heated and magnetically stirred (60 °C, 30 min). Then, MPTMS (1.24 mL) is added and stirred for 24 h. The resulting material is washed with deionized water (1000 mL) and dried at 60 °C for 3 h. After that, H₂O₂ (20 mL) is added by 1 g of dry functionalized

material. And the mixture is vigorously stirred for 24 h at room temperature. The resultant material is washed with deionized water (500 mL) and dried at 60 °C for 24 h. The NR/HMS-SO₃H catalysts synthesized with this method was designated as NR/HMS-SO₃H-pg.

1.3) Preparation of NR/HMS-SO₃H via dry grafting method

The MPTMS is added dropwise onto dried NR/HMS material (2 g) until incipient wetness. To ensure that the reaction between the precursor and the materials has occurred, the impregnate is kept at room temperature for 24 h. Then oxidized with a 30 % H₂O₂ solution (32 mL). The suspension of the solid is kept under stirring for 1 h at room temperature. The solid is then filtered and washed three times with deionized water (32 mL). The solid is suspended in a 10 wt% H₂SO₄ solution (32 mL) for 1 h. The solid is filtered, washed three times with deionized water (32 mL). The final material is dried at 60 °C for 24 h. The NR/HMS-SO₃H catalysts synthesized with this method was designated as NR/HMS-SO₃H-dg.

2. Characterization of NR/HMS-SO₃H

The structural information of the materials was obtained using power X-ray diffraction (XRD) analysis on a Empyrean 3 Panalytical diffractometer employing Cu K α radiation and an X-ray power of 40 kV and 40 mA.

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was applied for the identification of NR and functional groups in the composites using a Perkin-Elmer spectrometer using the KBr technique. A total of 64 scans over 400-4000 cm⁻¹ at a resolution of 4 cm⁻¹ were averaged for each spectrum.

The acid level of the functionalized materials was determined by acid-base titration. Typically, 0.5 g of sample was equilibrated with a 20-mL solution of THF and ethanol (50% (v/v)) under stirring at room temperature for 18 h. The resulting mixture was then titrated with 0.02 M NaOH aqueous solution.

N₂ adsorption-desorption measurement was conducted at -196 °C using a BEL Japan BELSORP-mini II instrument to obtain the textural properties of the materials. The weight of the sample used (initially around 40 mg) was measured exactly after pretreatment at 150 °C for 2 h.

Sample morphology was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). The SEM images were recorded on a TESCAN VEGA3 scanning electron microscope operated at 30 kV. The samples on carbon tape were observed with gold coating.

3. Esterification of palmitic acid with methanol

The catalytic properties of the NR/HMS-SO₃H catalysts were evaluated for the esterification of palmitic acid with methanol for produce

methyl ester as biodiesel. The reaction was performed in a 50-mL close reactor. In a typical reaction, 3 g of palmitic acid and 7.37 g of methanol (1:20 molar ratio of palmitic acid: methanol), were mixed in the reactor. The reaction temperature was controlled using a silicone oil bath at 60 °C. Subsequently, the respective pretreated catalyst (100 °C, 1 h) was added into the reaction mixture at 3 wt.% (based on the weight of palmitic acid used). A certain quantity of the reaction mixture was withdrawn at 7 h of the reaction course, immediately diluted with 1,4 dioxane and then subjected to sample preparation for composition analysis by gas chromatography (GC). Agilent model 7890A gas chromatograph equipped with a 30-m HP-5 capillary column and a flame ionization detector (FID) was used for the quantification of the residual palmitic acid using methyl undecanoate as the internal standard. Prior to the analysis, *N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (MSTFA) (>98.5 %, Aldrich) was added into the liquid sample to convert the palmitic acid to more volatile derivative, and then the sample volume was made up by adding 1,4 dioxane as solvent.

Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD patterns of the pristine NR/HMS and NR/HMS-SO₃H modified with organosulfonic acid groups in different method. These materials exhibited one diffraction peak at 2θ in the range of 3.0–5.0°, relating to characteristic (100) plane of the hexagonal mesoporous structure. The introduction of the organic species, either the propylsulfonic acid group or NR, into mesoporous silica decreased the structural arrangement.

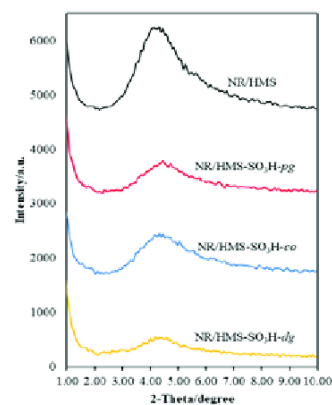


Fig. 1 XRD patterns of NR/HMS and NR/HMS-SO₃H modified with organosulfonic acid group in different method

The presence of the NR or propylsulfonic acid groups in the mesoporous silica structure was confirmed using FTIR spectroscopy (Fig. 2). The

stretching vibration of the siliceous framework (Si–O–Si) of all mesoporous samples appeared between 1000 and 1300 cm⁻¹. These materials exhibited a broad band at around 3465 cm⁻¹, which can be assigned to surface silanol groups. After functionalization (NR/HMS-SO₃H), the bands related to the propylsulfonic acid groups were observed at 1382 cm⁻¹ (S=O stretching mode of sulfonic acid groups), 2857 and 2922 cm⁻¹ (C–H stretching of methylene groups) [2]. Simultaneously, the absorbance of the silanol band was largely decreased. These results indicated that the silica surface was modified by incorporating the organo-sulfonic groups.

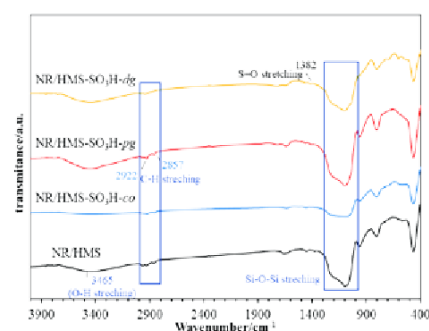


Fig. 2 FTIR spectra of NR/HMS and NR/HMS-SO₃H modified with organosulfonic acid group in different method.

The textural properties of the NR/HMS and NR/HMS-SO₃H materials are summarized in Table 1, whilst the N₂ adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distribution of NR/HMS with or without functionalization are shown in Figs. 3 and 4, respectively. The sorption isotherms of all materials exhibited type IV isotherms (as defined by the IUPAC classification), with a hysteresis loop at a P/P_0 ranging from 0.4–0.6, which are the characteristics of framework confined mesoporous materials. The large hysteresis loop observed at a high relative pressure ($P/P_0 > 0.8$) for these materials could be due to N₂ condensation inside the interparticle voids generated from their particle agglomerates.

The NR/HMS-SO₃H series revealed a reduction in the hysteresis loop at a P/P_0 of 0.4–0.6 compared to that of NR/HMS (Fig. 3), and the pore size distribution became broader and the mesopore diameter was decreased (Fig. 4). In addition, the BET surface area (S_{BET}), pore diameter (D_p) and total pore volume (V_t) were all clearly decreased after functionalized with organosulfonic acid group onto NR/HMS structure (Table 1). These results support that the organosilane was functionalized onto the mesoporous silica structure. The incorporation of the organo-functional group in the

The esterification of palmitic acid with methanol generated methyl palmitate as desired fatty acid methyl ester (FAME) products. Figure 6 shows percent conversion of palmitic acid in esterification with methanol. The NR/HMS-SO₃H catalysts exhibited higher conversion than without catalyst (14.95%). The result indicated that sulfonic acid group enhanced the catalytic activity to produce the methyl ester. In addition, the NR/HMS-SO₃H catalysts promoted the high acid conversion in the esterification of palmitic acid with methanol for the biodiesel production.

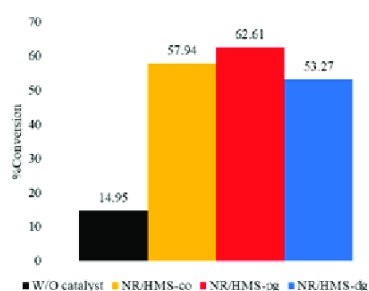


Fig. 6. Esterification of palmitic acid with methanol over NR/HMS-SO₃H catalysts.

Conclusion

The acidic NR/HMS-SO₃H composites with hexagonal mesostructure were successfully prepared via co-condensation, post-grafting and dry grafting method. They exhibited mesoporosity, high surface area and acidity, while the rubber phase affords hydrophobicity. In addition, the NR/HMS-SO₃H catalysts promoted the high acid conversion in the esterification of palmitic acid with methanol for the biodiesel production.

Acknowledgements

This work is supported by the National Research Council of Thailand (NRCT), annual government statement B.E. 2566, (Project code 181350). The authors also acknowledge the technical supports from the Graduate School, Program in Applied Chemistry, Faculty of Science, Maejo University.

References

- Nuntang, S., et al., *Enhanced esterification of carboxylic acids with ethanol using propylsulfonic acid-functionalized natural rubber/hexagonal mesoporous silica nanocomposites*. *Catalysis Communications*, 2016, 80: p. 5-9.
- Nuntang, S., et al., *Organosulfonic acid-functionalized mesoporous composites based on natural rubber and hexagonal mesoporous silica*. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 147.
- Nuntang, S., et al., *Novel mesoporous composites based on natural rubber and hexagonal mesoporous silica: Synthesis and characterization*. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 143: p. 1199-1208.
- Collignon, F., et al., *Liquid Phase Synthesis of MTBE from Methanol and Isobutene over Acid Zeolites and Amberlyst-15*. *Journal of Catalysis*, 1999, 182(2): p. 302-312.
- Pérez-Pariente, J.n., et al., *Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalised mesoporous catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 254(2): p. 173-188.
- Díaz, I., et al., *Combined Alkyl and Sulfonic Acid Functionalization of MCM-41-Type Silica: Part 1. Synthesis and Characterization*. *Journal of Catalysis*, 2000, 193(2): p. 283-294.
- Díaz, I., et al., *Combined Alkyl and Sulfonic Acid Functionalization of MCM-41-Type Silica: Part 2. Esterification of Glycerol with Fatty Acids*. *Journal of Catalysis*, 2000, 193(2): p. 295-302.
- Díaz, I., et al., *Influence of the alkyl chain length of HSO₃-R-MCM-41 on the esterification of glycerol with fatty acids*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 80(1): p. 33-42.



ภาคผนวก จ

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล	นางสาวธนภรณ์ สาดเจริญวัฒนา
เกิดเมื่อ	22 พฤษภาคม 2538
ประวัติการศึกษา	-สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย จากโรงเรียนบางระจันวิทยา ปีการศึกษา 2557 -สำเร็จการศึกษาระดับชั้นปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์ จากมหาวิทยาลัยแม่โจ้ ปีการศึกษา 2561
ประวัติการทำงาน	-

