

ผลของอัตราส่วนของไคโตซานต่อซิลิกา ค่าความเป็นกรด-เบส และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  
ต่อการเกิดซิลิกาที่มีรูพรุน

Influence of chitosan/silica ratio, pH value and aging temperature on the formation of porous silica

พัชรพล กิตติโกสิน โสภณวิชญ์ เทพสาร

ธงไทย วิฑูรย์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

โทร. 02-9428555 ต่อ 1247 โทรสาร 02-5614621 E-mail: fengttwi@ku.ac.th

**บทคัดย่อ**

วัสดุที่มีรูพรุนถูกสังเคราะห์โดยมีเตตระเอธิลออกซิซิลิเกตเป็นแหล่งซิลิกาและไคโตซานเป็นสารแม่แบบ ภายใต้สภาวะที่ปลอดภัย ผลของอัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกา ค่าความเป็นกรด-เบสและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดโครงสร้างของซิลิกาและการควบคุมขนาดของอนุภาคซิลิกาถูกวิเคราะห์โดยเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน เครื่องถ่ายภาพด้วยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยอิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน โดยจากผลการวิเคราะห์พบว่า ผลึกกันท์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 5 และ 6 โดยมีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 60 องศาเซลเซียสพบว่า ผลึกกันท์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสอยู่ในช่วงที่เป็นกรดโดยมีการใส่ไคโตซานลงไป มีรูพรุนขนาดใหญ่กว่าผลึกกันท์ที่สังเคราะห์โดยไม่มีการใส่ไคโตซาน เนื่องจากไคโตซานนั้นสามารถเปลี่ยนกลไกการเกิดโครงสร้างของอนุภาคซิลิกาจาก คลัสเตอร์-คลัสเตอร์ เป็น มอนอเมอร์-คลัสเตอร์ เมื่อเพิ่มค่าความเป็นกรด-เบสเป็น 6.5-8 พบว่าการใส่ไคโตซานลงเป็นสารแม่แบบทำให้เกิดผลในทางตรงกันข้าม เนื่องจาก ค่าความเป็นกรด-เบสในช่วงนี้ทำให้สายโซ่ไคโตซานพันกันและทำให้การขยายขนาดของอนุภาคถูกจำกัดโดยคุณสมบัติดังกล่าว เมื่อพิจารณาผลึกกันท์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 พบว่าการใส่ไคโตซานเป็นสารแม่แบบนั้นไม่ส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างของอนุภาคซิลิกา เนื่องจากประจุบวกของหมู่เอมีโนบนสายโซ่ไคโตซานนั้นไม่แสดงประจุ ทำให้ไคโตซานตกตะกอนออกจากสารละลายก่อนที่ปฏิกิริยาการเกิดเป็นเจลจะเกิดขึ้น การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยานั้นไม่เพียงแต่จะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดเป็นโครงสร้างเนื่องจากปฏิกิริยาที่ขึ้นกับอุณหภูมิ แต่การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมียังส่งผลถึงความสามารถในการละลายของไคโตซานและคุณสมบัติในการพันกันของสายโซ่ไคโตซานอีกด้วย การใส่ไคโตซานลงไปเป็นสารละลายที่มีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้นทำให้การพันกันของสายโซ่ไคโตซานจะเกิดขึ้นที่ค่าความเป็นกรด-เบสที่มีค่าต่ำลง เพราะฉะนั้นขนาดของรูพรุนที่ถูกควบคุมเนื่องจาก

การใส่ไคโตซานจึงเริ่มเกิดขึ้นตั้งแต่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 6 เป็นต้นไป

**คำสำคัญ** ไคโตซาน, วัสดุที่มีรูพรุน, อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา, ค่าความเป็นกรด-เบส, อัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกา

**Abstract**

In this work, the porous silicas were synthesized using tetraethylorthosilicate (TEOS) as a silica source and chitosan as a template under mild conditions. Effects of chitosan/silica ratio, pH value and aging temperature on the formation and the control of porous silica were investigated by using thermal gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM),  $N_2$ -sorption measurement. At pH value of 5 – 6 and aging temperature of 60 °C, the pore size of the porous silica products synthesized with chitosan was larger than those synthesized without chitosan since the existence of the chitosan molecules could change the mechanism of silica particle growth from cluster-cluster growth to be monomer-cluster growth. With increasing the pH value in the range of 6.5 – 8, the opposite trend of the pore size was found because those pH values promoted the aggregated structure of the chitosan molecules and therefore the growth of the silica particle was limited by them. At pH value of 9, there was no effect of chitosan on the structure of silica because the amino group on chitosan chain no longer exhibited its positive charge. As a result, the chitosan molecules precipitated themselves before gelation occurred. The increase of aging temperature not only increased rate of silica particles growth, but also affected the chitosan solubility and entanglement property. The addition of the chitosan molecule at higher temperature resulted in the entanglement of its chain at lower pH value. Therefore, the growth of silica particles was controlled by the chitosan molecules since the pH value was 6.

Keywords: Chitosan; Porous silica; Aging temperature; pH value; Chitosan/silica ratio

## 1. บทนำ

วัสดุที่มีรูพรุน สามารถใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย เช่น สามารถใช้เป็นตัวดูดซับในเทคนิคโครมาโทกราฟี ซึ่งใช้หลักการที่สารมีขนาดโมเลกุลและความสามารถในการดูดซับที่แตกต่างกันในการแยกสาร อย่างไรก็ตามการใช้วัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กเพียงขนาดเดียวเป็นสารดูดซับในคอลัมน์นั้น อาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการแยกสารให้ลดลงได้เมื่อต้องการแยกสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กออกจากสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ เนื่องจากสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่จะไปเคลือบที่เข้าไปภายในรูพรุนได้เข้ามา ทำให้รูพรุนของวัสดุต้นและส่งผลให้คอลัมน์มีความดันลดสูงขึ้น ส่วนการใช้ประโยชน์ของวัสดุที่มีรูพรุนอีกอย่างหนึ่งคือเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยานั้นก็อาจเกิดปัญหาที่มีลักษณะคล้ายกับกรณีแรกคือ เมื่อใช้วัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กเพียงขนาดเดียวเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อสารที่ต้องการเร่งปฏิกิริยานั้นมีโมเลกุลขนาดใหญ่จะส่งผลให้เกิดความต้านทานในการแพร่ที่สูงทำให้โมเลกุลไม่สามารถแพร่เข้า-ออก จากจุดที่ว่องไวปฏิกิริยาได้อย่างเต็มที่ ซึ่งนอกจากจะทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำลงแล้ว ยังอาจจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการอีกด้วย

ในปัจจุบันวัสดุที่มีรูพรุน 2 ขนาดซึ่งประกอบด้วยรูพรุนระดับไมโครพอร์ (< 2 นาโนเมตร) และรูพรุนระดับเมโซพอร์ (> 50 นาโนเมตร) กำลังได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากรูพรุนขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวสูงช่วยในการเกิดปฏิกิริยาและการคัดแยกสาร ในขณะที่รูพรุนระดับมาโครพอร์จะช่วยในเรื่องการแพร่ผ่านของสารเข้า-ออกเพื่อให้สารได้เข้าทำปฏิกิริยาที่รูพรุนขนาดเล็กได้อย่างสมบูรณ์ ส่งผลให้วัสดุที่มีรูพรุน 2 ขนาดสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ในงานหลายประเภท เช่น การใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Takahashi และคณะ, 2007); Chiu และคณะ, 2004) การใช้ในกระบวนการดูดซับ (Wen, 2010; Chen และคณะ, 2009)

วัสดุซิลิกาที่มีรูพรุน 2 ขนาดสามารถสังเคราะห์ได้โดยผ่านกระบวนการโซล-เจล และกระบวนการแยกเฟส โดยการเติมพอลิเมอร์ลงไป ในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการใช้พอลิเมอร์หลายชนิดเช่น พอลิโซเดียมไพล์สไตรีนซัลโฟเนต (Poly sodium-4-styrene sulfonate) โพลีอะคริลิกแอซิด (Poly acrylic acid) และโพลีเอทิลีนออกไซด์ (Poly ethylene oxide) ซึ่งมีราคาแพงและบางตัวยังเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นการใช้พอลิเมอร์จากวัตถุดิบธรรมชาติแทนการใช้พอลิเมอร์จากการสังเคราะห์ในการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุน 2 ขนาดจึงเป็นงานที่น่าสนใจอย่างมาก โดยโครงสร้างของซิลิกาที่ไล่จะขึ้นอยู่กับการสังเคราะห์อย่างเช่น สัดส่วนปริมาณของพอลิเมอร์ต่อซิลิกา อุณหภูมิในการ

เกิดปฏิกิริยา ค่าความเป็นกรด-เบส และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ใช้ เป็นต้น

โครงการวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเตรียมวัสดุที่มีรูพรุน 2 ขนาด โดยใช้ไคโตซานเป็นสารแม่แบบในการสังเคราะห์แทนพอลิเมอร์ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น เนื่องจากไคโตซานเป็นสารอินทรีย์ที่มีราคาถูกสามารถสกัดได้จากธรรมชาติ และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม โดยตัวแปรที่จะศึกษาคือ อัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกา ค่าความเป็นกรด-เบสและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ที่มีผลต่อการหายไปของน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ การกระจายตัวของรูพรุนที่ระดับต่างๆและลักษณะของโครงสร้างของซิลิกา โดยผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric Analyzer) เทคนิคการถ่ายภาพด้วยอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy) เพื่อจะศึกษาลักษณะโครงสร้างและพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ ในขณะที่การกระจายตัวของรูพรุนจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน ( $N_2$ -sorption)

## 2. วิธีการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมซิลิกาโซโรเจล ได้แก่ เตตระเอธิลลอโรซิซิลิเกต (TEOS) น้ำปราศจากไอออน (Deionized water) กรดอะซิติก ( $CH_3COOH$ ) ความเข้มข้น 100 % ไคโตซาน (85 % deacetylation) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $NH_4OH$ ) ความเข้มข้น 30 %

### 2.1 วิธีการเตรียมวัสดุที่มีรูพรุน 2 ขนาด

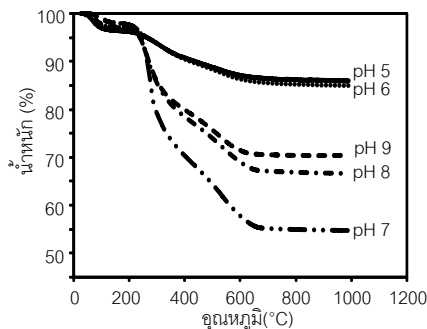
การสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนสองขนาด เริ่มต้นจากการผสมไคโตซานปริมาณ x กรัม กับน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 60 มิลลิลิตร ตามด้วยกรดอะซิติกปริมาตร 1 มิลลิลิตร หลังจากนั้นกวนทิ้งไว้ด้วยความเร็วรอบ 500 รอบต่อนาทีที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 60 นาที จากนั้นเติมเตตระเอธิลลอโรซิซิลิเกตลงไปปริมาณ 3.76 มิลลิลิตร และทำการปรับค่าความเป็นกรด-เบสด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ทำการปิดผนึกปากบีกเกอร์โดยพาราฟิน ทำการกวนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความเร็ว 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนด จะทำการแบ่งสารละลายที่ได้เป็นสองส่วนโดยส่วนแรกจะเทลงขวด แล้วทำการปิดฝาขวด และนำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ส่วนที่สองจะนำไปใส่หม้อต้มด้วยแรงดันสูงที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำผลิตภัณฑ์จากทั้งสองส่วนมาทำการล้าง โดยส่วนที่หนึ่งจะดูดชั้นสารละลายใสออกให้หมด แล้วเทผลิตภัณฑ์ลงในบีกเกอร์ 250 มิลลิลิตรที่มีน้ำปราศจากไอออนอยู่เต็มบีกเกอร์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบตามกำหนดเวลา จะทำการเทน้ำออกให้เหลือแต่ผลิตภัณฑ์ แล้วจึงนำไปเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส อย่างละ 24

ชั่วโมง และเตรียมบดผลิตภัณฑ์ให้เป็นผง ส่วนที่สองนั้นจะทำการล้างโดยเครื่องกรองสูญญากาศ เมื่อดำเนินการตามขั้นตอนเป็นลำดับแล้วก็นำไปปราศจากไอออน จะนำผลิตภัณฑ์ไปเข้าสู่ตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสและเตรียมบดผลิตภัณฑ์ให้เป็นผงเช่นกัน นำผลิตภัณฑ์ทั้งสองส่วนไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดไคโตซานออกจากวัสดุ

### 2.2 การวิเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุน 2 ขนาด

ทำการวิเคราะห์วัสดุโดยเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนเพื่อยืนยันปริมาณน้ำ ไคโตซานและหมู่ไฮดรอกซิลภายในผลิตภัณฑ์ กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคการดูดซับก๊าซไนโตรเจนใช้ในการวิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดรูพรุนในช่วงรูพรุนระดับไมโครพอร์ เมโซพอร์และมาโครพอร์ด้วยเทคนิค BJH Pore Size Distribution นอกจากนี้ใช้ภาพถ่ายโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อยืนยันลักษณะของโครงสร้างของผลิตภัณฑ์อีกด้วย

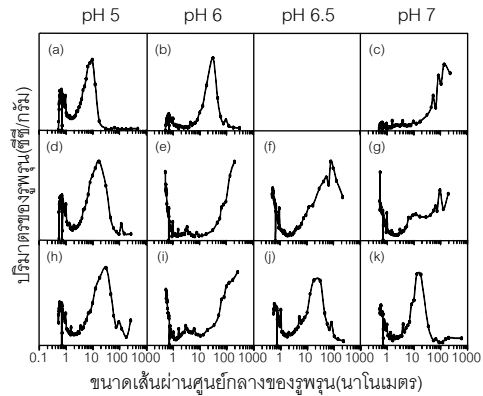
### 3. ผลการดำเนินงานและวิจารณ์ผล



รูปที่ 1 การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของผลิตภัณฑ์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสที่ค่าความเป็นกรด-เบสอยู่ในช่วง 5-9 อัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกาเท่ากับ 0.4

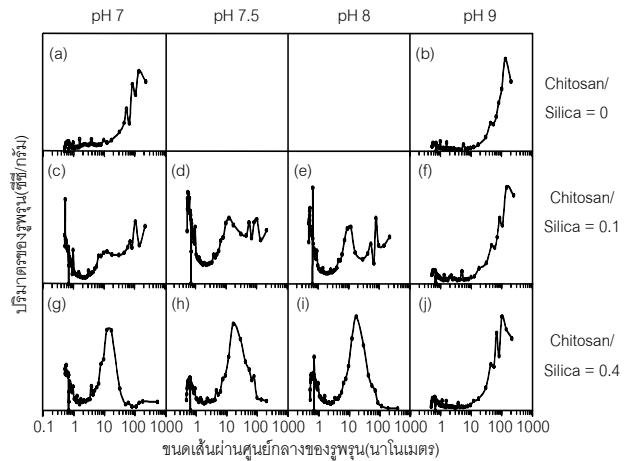
การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของผลิตภัณฑ์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสที่ค่าความเป็นกรด-เบสอยู่ในช่วง 5-9 อัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกาเท่ากับ 0.4 ดังรูปที่ 1 แสดงให้เห็นถึงปริมาณไคโตซาน น้ำและหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ภายในโครงสร้างของซิลิกาหลังจากการอบแห้ง จากรูปที่ 2 เมื่อพิจารณาสถานะการสังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 5 พบว่า ในกรณีไม่มีไคโตซานเป็นสารแม่แบบในการสังเคราะห์นั้น ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 5 ลักษณะของโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ก่อนทำการอบแห้งนั้นจะเป็นแบบ cluster-cluster ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาแน่นต่ำ เมื่อทำการอบแห้งผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส โครงสร้างของซิลิกาจะมีการยุบตัว

มากทำให้มีระยะห่างระหว่างอนุภาคของซิลิกาน้อย รูพรุนระดับเมโซพอร์ที่ได้จึงมีขนาดเล็กซึ่งมีขนาดประมาณ 10 นาโนเมตร

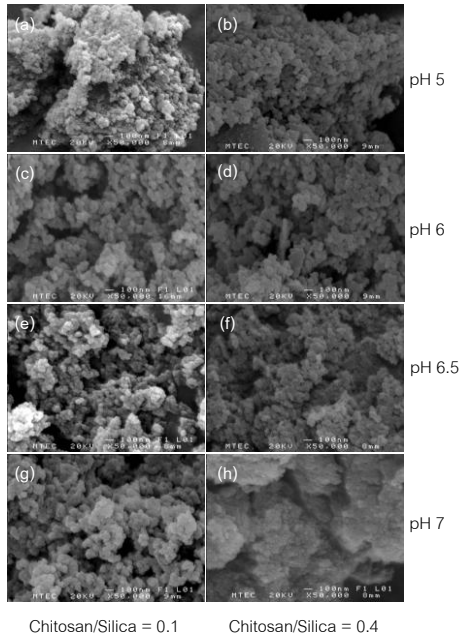


รูปที่ 2 การกระจายของตัวของขนาดรูพรุนที่สถานะการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสที่ค่าความเป็นกรด-เบสอยู่ในช่วง 5-7 อัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกาเท่ากับ 0, 0.1 และ 0.4

ในกรณีที่มีการใส่ไคโตซานเป็นสารแม่แบบลงไปในช่วงอัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกาเท่ากับ 0.1 ดังรูปที่ 2(d) พบว่า รูพรุนระดับไมโครพอร์ยังมีการกระจายตัวสูงเช่นเดียวกับกรณีที่ไม่มีไคโตซาน แต่รูพรุนระดับเมโซพอร์นั้นมีการกระจายตัวสูงที่ขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากการใส่ไคโตซานเป็นสารแม่แบบทำให้เกิดลักษณะการเกิดโครงสร้างของซิลิกาเปลี่ยนแปลงจากแบบ cluster-cluster เป็น monomer-cluster โดยเมื่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของซิลิกาเกิดขึ้น ซิลิกาจะอยู่ในสภาพไอออนลบและสามารถสร้างพันธะไอออนิกกับประจุบวกของหมู่เอมีโนได้ทันที จนกระทั่งโครงสร้างของซิลิกาแยกตัวออกจากสายโซ่ไคโตซานและเกิดเป็นเจลในที่สุด



รูปที่ 3 การกระจายของตัวของขนาดรูพรุนที่สถานะการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสที่ค่าความเป็นกรด-เบสอยู่ในช่วง 7-9 อัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกาเท่ากับ 0, 0.1 และ 0.4

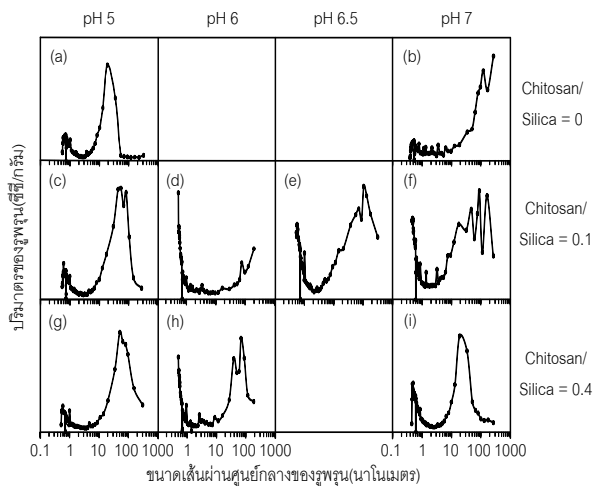


รูปที่ 4 ภาพถ่ายด้วยเครื่องถ่ายภาพอิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ กำลังขยาย 50,000 เท่าบนพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียสค่าความเป็นกรด-เบสอยู่ในช่วง 5-7 อัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกาเท่ากับ 0.1 และ 0.4

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส โครงสร้างจึงมีการยุบตัวน้อยลงทำให้รูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้นดังรูปที่ 4(a) เมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกาเป็น 0.4 ดังรูปที่ 2(b) พบว่าการกระจายตัวของรูพรุนมีการกระจายตัวที่ ขนาดใหญ่ขึ้นเป็น 30 นาโนเมตร การเพิ่มอัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกาทำให้โอกาสในการเกิดพันธะไอออนิกระหว่างประจุลบของซิลิกาและประจุบวกของหมู่อะมิโนบนสายโซ่ไคโตซานมีเพิ่มมากขึ้น โครงสร้างของซิลิกาจึงความหนาแน่นมากขึ้นดังรูปที่ 4(b) เมื่อพิจารณาสภาวะการสังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 6 พบว่า กรณีที่ไม่มีไคโตซานเป็นสารแม่แบบในการสังเคราะห์ดังรูปที่ 2(b) นั้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีการกระจายตัวในช่วงรูพรุนระดับไมโครพอร์น้อยมาก เนื่องจากขนาดของอนุภาคที่หนาแน่นขึ้นทำให้รูพรุนระดับไมโครพอร์หายไป โดยมีการกระจายตัวสูงสุดในช่วงรูพรุนระดับเมโซพอร์ขนาด 30 นาโนเมตร จะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 6 ในกรณีที่ไม่มีไคโตซานเป็นสารแม่แบบในการสังเคราะห์นั้น มีรูพรุนขนาดใหญ่กว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 5 ในกรณีที่ไม่มีไคโตซานเป็นสารแม่แบบในการสังเคราะห์ดังรูปที่ 2(b) และ 5.2(a) ตามลำดับสาเหตุที่รูพรุนของผลิตภัณฑ์มีขนาดใหญ่ขึ้นนั้น เนื่องจากอัตรา การเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันเร็วขึ้นนั้น ซึ่งหมายความว่า โครงสร้างของอนุภาคจะมีความหนาแน่นขึ้น ทำให้อนุภาคมี

ขนาดใหญ่ขึ้นนั่นเอง เพราะฉะนั้นรูพรุนที่เกิดจากระยะห่างระหว่างอนุภาคของซิลิกาหลังการอบแห้งจึงมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อพิจารณารูปที่ 2 (c) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์โดยมีไคโตซานในอัตราส่วนไคโตซานต่อซิลิกาเท่ากับ 0.1 พบว่า การกระจายตัวของรูพรุนระดับเมโซพอร์หายไปและเกิดการกระจายตัวของรูพรุนระดับไมโครพอร์และระดับมาโครพอร์เกิดขึ้น โดยรูพรุนระดับมาโครพอร์มีขนาดประมาณ 60 นาโนเมตรเป็นต้นไป มีการกระจายตัวสูงสุดที่รูพรุนขนาด 110 นาโนเมตร การเกิดขึ้นของรูพรุนระดับไมโครพอร์นั้นเกิดจากการที่ประจุลบของซิลิกาเกิดพันธะไอออนิกกับประจุบวกบนสายโซ่ไคโตซานเป็นจำนวนมาก โดยมีลักษณะที่ประจุลบเข้าล้อมประจุบวกทำให้เกิดรูพรุนขึ้นบนพื้นผิวของอนุภาคซิลิกา ในกรณีที่มีการใส่ไคโตซานในอัตราส่วนระหว่างไคโตซานกับซิลิกาเท่ากับ 0.4 ดังรูปที่ 2(d) นั้นรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้นอีก การขยายขนาดของรูพรุนนั้นเนื่องจากเหตุผลเดียวกับที่กรณีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 5 ในกรณีที่ผลิตภัณฑ์สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 6.5, 7, 7.5 และ 8 โดยมีอัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกาเท่ากับ 0.1 พบการกระจายตัวของรูพรุนสูงในทุกระดับของรูพรุน แต่เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดของรูพรุนระดับมาโครพอร์กับผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 6 โดยมีอัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกาเท่ากับ 0.1 ดังรูปที่ 2(e) พบว่ารูพรุนมีขนาดเล็กลงเป็น 90 นาโนเมตร เนื่องมาจากว่า ในสภาวะที่เป็นกลางนั้น สายโซ่ของไคโตซานจะมีการพันกันมากขึ้น (Berger(2003)) ซึ่งการพันกันของสายโซ่ไคโตซานนั้นส่งผลอย่างมากต่อลักษณะการเกิดโครงสร้างของซิลิกา เนื่องจากการพันกันของสายโซ่ไคโตซานนั้นไปจำกัดการขยายตัวของอนุภาคซิลิกาทำให้อนุภาคซิลิกาไม่สามารถขยายตัวใหญ่ขึ้นได้ดังรูปที่ 4(e) เมื่อทำการใส่ไคโตซานในอัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกาเท่ากับ 0.4 ดังรูปที่ 2(j) พบว่า รูพรุนมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ที่ใส่ไคโตซานในอัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกาเท่ากับ 0.1 โดยรูพรุนมีขนาดประมาณ 10 นาโนเมตร ซึ่งการเพิ่มปริมาณไคโตซานในสารละลายนั้น ทำให้โอกาสในการขยายขนาดของอนุภาคซิลิกามีน้อยลงอีกเนื่องจากถูกสายโซ่ของไคโตซานซึ่งมีการพันกันจำนวนมากขึ้นขัดขวางไว้ ดังรูปที่ 4(f) เมื่อพิจารณารูปที่ 3(b) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 โดยไม่มีไคโตซานเป็นแม่แบบในการสังเคราะห์ พบว่า ไม่มีการกระจายตัวของรูพรุนระดับไมโครพอร์และพบว่ารูพรุนมีการกระจายตัวสูงสุดในช่วงรูพรุนระดับมาโครพอร์ที่รูพรุนขนาด 110 นาโนเมตร เช่นเดียวกับการผลิตผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 ซึ่งลักษณะและขนาดของรูพรุนนั้นสามารถอธิบายได้ในกรณีเดียวกันกับผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 เมื่อพิจารณากรณีที่มีการใส่ไคโตซานในอัตราส่วนระหว่างไคโตซานต่อซิลิกาเท่ากับ 0.1 ดังรูปที่ 3(i) พบว่า การกระจายตัวของรูพรุนมี

ลักษณะเดียวกันกับกรณีที่ไม่ใส่ไลโคโตซานในสารละลายซิลิกา เนื่องจาก ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 นั้น ไลโคโตซานไม่สามารถละลายได้แล้วเนื่องจากหมู่อะมิโนบนสายโซ่ไลโคโตซานไม่แสดงประจุบวกทำให้ไลโคโตซานไม่สามารถทำหน้าที่ควบคุมการขยายขนาดของอนุภาคซิลิกาได้ การใส่ไลโคโตซานลงไปจึงไม่มีผลต่อโครงสร้างของซิลิกา



รูปที่ 5 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่สภาวะการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสที่ค่าความเป็นกรด-เบสอยู่ในช่วง 5-7 อัตราส่วนระหว่างไลโคโตซานต่อซิลิกาเท่ากับ 0, 0.1 และ 0.4

เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาจาก 60 องศาเซลเซียส เป็น 100 องศาเซลเซียสนั้นทำให้รูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้นในทุกค่าความเป็นกรด-เบสดังรูปที่ 5 การที่รูพรุนมีการกระจายตัวที่ขนาดใหญ่ขึ้นนั้นเนื่องมาจากการเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาทำให้อนุภาคของซิลิกามีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาของคอนเดนเซชันนั้นขึ้นกับอุณหภูมิ นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าการควบคุมการขยายขนาดของโครงสร้างของซิลิกาที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียสนั้นจะเกิดขึ้นที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 6 เนื่องจากการแสดงประจุบวกของหมู่อะมิโนบนสายโซ่ไลโคโตซานนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ โดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น หมู่อะมิโนจะเริ่มไม่มีประจุบวกที่ค่าความเป็นกรด-เบสที่มีค่าน้อยลง

#### 4. สรุปผลการทดลอง

การใส่ไลโคโตซานลงไปในสารละลายซิลิกาที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 5 และ 6 ทำให้รูพรุนที่เกิดจากช่องว่างระหว่างอนุภาคของซิลิกามีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากประจุบวกของหมู่อะมิโนบนสายโซ่ไลโคโตซานสามารถเปลี่ยนแปลงกลไกการเกิดอนุภาคของซิลิกาจาก cluster-cluster เป็น monomer-cluster ได้ ซึ่งส่งผลให้โครงสร้างของซิลิกามีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น เมื่อทำการอบแห้งโครงสร้างของซิลิกาจึงมีการยุบตัวน้อยลงทำให้อนุภาคของซิลิกามีขนาดใหญ่ขึ้น และเมื่ออัตราส่วนระหว่างไลโค

ซานต่อซิลิกามีค่าเพิ่มขึ้น รูพรุนที่ได้ก็จะมีขนาดใหญ่ขึ้นอีก การใส่ไลโคโตซานที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 6.5, 7, 7.5 และ 8 อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส รูพรุนที่ได้มีขนาดเล็กลง เนื่องจากคุณสมบัติในการพ่นกันของไลโคโตซานทำให้ไลโคโตซานสามารถควบคุมการขยายขนาดของโครงสร้างของซิลิกาได้ และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างไลโคโตซานต่อซิลิกา รูพรุนที่ได้ก็จะมีขนาดเล็กลงอีก ในกรณีที่เพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 100 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ไลโคโตซานสามารถพ่นกันได้ที่ค่าความเป็นกรด-เบสที่มีค่าน้อยลง เพราะฉะนั้นสำหรับกรณีที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส การควบคุมการขยายขนาดของโครงสร้างของซิลิกาเนื่องจากการพ่นกันของไลโคโตซานในสารละลายจะเกิดขึ้นที่ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส 6, 6.5, 7, 7.5, 8

#### 5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณคณะกรรมการสภามหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ สำหรับการสนับสนุนทุนวิจัยโครงการนี้

#### 6. เอกสารอ้างอิง

Berger, J.; Mayer, J.M.; Felt, O.; Peppas N.A. and Gurny. R., *Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications*, Eur. J. Pharm, Biopharm 57, p. 19-34, 2003.

Brinker, C.J. and Scherer. G.W.; *Sol-gel science*, London, Academic press 581, p. 108-109, 1990

Chen C.; Yang S.; Ahn W. and Ryoo R.; *Amine-impregnated silica monolith with a hierarchical pore structure : enhancement of CO<sub>2</sub> capture capacity*, Chem. Commun., p. 3627-3629, 2009

Chiu J.J.; Pine D.J.; Bishop S.T.; Chmelka C.H.; *Friedel-Crafts alkylation properties of aluminosilica SBA-15 meso/macroporous monoliths and mesoporous powders*, J. Cat., p.400-412, 2004

Kim J.M.; Chang S.M.; Kong S.M.; Kim K.S.; Kim J. and Kim W.S.; *Control of hydroxyl group content in silica particle synthesized by the sol-precipitation process*, Ceramics Internationals 35, p.1015-1019, 2009

Takahashi R.; Sato S.; Tomiyama S.; Ohashi T. and Nakamura N.; *Pore structure control in Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts with both macropores and mesopores*, Micropor. Mesopor. Mat., p.107-114, 2007