การเตรียมคอมพอสิตของยางธรรมชาติและซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันด้วยกรดซัลโฟนิกและการประ เกต์
เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอริฟิเคชัน

นายศักดินันท์ นันตัง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556

PREPARATION OF NATURAL RUBBER AND SILICA COMPOSITES FUNCTIONALIZED WITH SULFONIC ACID GROUP AND THEIR APPLICATION AS CATALYSTS IN ESTERIFICATION

Mr. Sakdinun Nuntang

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2013

Thesis Title	PREPARATION OF NATURAL RUBBER AND SILICA COMPOSITES FUNCTIONALIZED WITH SULFONIC ACID GROUP AND THEIR APPLICATION AS CATALYSTS IN ESTERIFICATION
By	Mr. Sakdinun Nuntang
Field of Study	Chemical Technology
Thesis Advisor	Assistant Professor Chawalit Ngamcharussrivichai, Ph.D.
Thesis Co-Advisor	Assistant Professor Sirilux Poompradub, Ph.D.
	Professor Takashi Tatsumi, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree

.....Dean of the Faculty of Science

(Professor Supot Hannongbua, Dr. rer. nat.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman

(Associate Professor Kejvalee Pruksathorn, Dr. de L'INPT.)

.....Thesis Advisor

(Assistant Professor Chawalit Ngamcharussrivichai, Ph.D.)

.....Thesis Co-Advisor

(Assistant Professor Sirilux Poompradub, Ph.D.)

.....Thesis Co-Advisor

(Professor Takashi Tatsumi, Ph.D.)

.....Examiner

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Examiner

(Assistant Professor Napida Hinchiranan, Ph.D.)

.....External Examiner

(Suchada Butsark, Ph.D.)

ศักดินันท์ นันตัง : การเตรียมคอมพอสิตของยางธรรมชาติและซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันด้วยกรดซัลโฟนิกและการประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอริฟิเคชัน (PREPARATION OF NATURAL RUBBER AND SILICA COMPOSITES FUNCTIONALIZED WITH SULFONIC ACID GROUP AND THEIR APPLICATION AS CATALYSTS IN ESTERIFICATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ.ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ, ศ.ดร. Takashi Tatsumi, 136 หน้า.

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียมคอมพอสิตของยางธรรมชาติและซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันด้วยกรดซัลโฟนิก ผ่านวิธีอินซิทู โซล-เจล ร่วมกับการฟังก์ชันด้วยหมู่กรดซัลโฟนิก และการประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอริฟิเคชัน เริ่มต้นด้วยการศึกษาการเตรียมคอมพอสิตของยางธรรมชาติและเฮกซะโกนอลเมโซพอรัสซิลิกา (NR/HMS) ที่สังเคราะห์ผ่านวิธีอินซิทู โซล-เจล ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) โดยใช้เตตระเอทิลออโทซิลิเกต (TEOS) เป็นวัตถุดิบซิลิกา จากนั้นนำคอมพอสิตที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีโดยใช้เทคนิควิเคราะห์ขั้นสูงต่างๆ นอกจากนี้ยังศึกษาผลกระทบของสัดส่วนของผสมในการเตรียมคอมพอสิตต่อลักษณะโครงสร้างและสมบัติความพรุน จากผลวิเคราะห์ที่ได้พบว่า NR/HMS แสดงค่าพื้นผิวที่สูง ปริมาตรรูพรุนสูง การกระจายตัวขนาดรูพรุนแคบ และการจัดเรียงตัวของโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลที่มีความเป็นระเบียบสูง รวมถึงแสดงสมบัติความไม่ชอบน้ำ ต่อจากนั้นทำการศึกษาการเตรียมคอมพอสิตของยางธรรมชาติและเฮกซะโกนอลเมโซพอรัสซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันด้วยกรดซัลโฟนิก (NR/HMS-SO_3H) ซึ่งเตรียมโดยใช้สัดส่วนผสมของ 3-เมอร์แคปโตโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (MPTMS) ต่อเตตระเอทิลออโทซิลิเกต (TEOS) หลายสัดส่วน จากนั้นทำการศึกษาลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมี ลักษณะโครงสร้างและสมบัติความพรุน ของ NR/HMS-SO_3H คอมพอสิตที่เตรียมขึ้นเปรียบเทียบกับเฮกซะโกนอลเมโซพอรัสซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันด้วยกรดซัลโฟนิก (HMS-SO_3H) จากผลวิเคราะห์ที่ได้พบว่า NR/HMS-SO_3H มีความเป็นกรดสูง และแสดงข้อดีของลักษณะความพรุนแบบเมโซพอรัสร่วมกับสมบัติความไม่ชอบน้ำจากการคอมพอสิตกับยางธรรมชาติ สุดท้ายทำการศึกษาสมรรถนะเชิงเร่งปฏิกิริยาของคอมพอสิตที่เตรียมได้ในเอสเทอริฟิเคชันกับกรดคาร์บอกซิลิกหลายชนิดกับเอทานอล จากผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดคอมสิต NR/HMS-SO_3H มีความว่องไวในการเร่งเอสเทอริฟิเคชันที่เหนือกว่า HMS-SO_3H และคอมพอสิตของแนฟิออนและซิลิกา (SAC-13) นอกจากนี้ NR/HMS-SO_3H ยังมีความสามารถในการกลับมาใช้ซ้ำสำหรับการเร่งเอสเทอริฟิเคชันอย่างน้อย 4 รอบ

ภาควิชา เคมีเทคนิค
สาขาวิชา เคมีเทคนิค
ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อนิสิต .....
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก .....
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม .....
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม .....

5273902723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY
KEYWORDS: NATURAL RUBBER / HEXAGONAL MESOPOROUS SILICA / NANO-COMPOSITE / ACID CATALYST / ESTERIFICATION

SAKDINUN NUNTANG: PREPARATION OF NATURAL RUBBER AND SILICA COMPOSITES FUNCTIONALIZED WITH SULFONIC ACID GROUP AND THEIR APPLICATION AS CATALYSTS IN ESTERIFICATION. ADVISOR: ASST. PROF. CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST. PROF. SIRILUX POOMPRADUB, Ph.D., PROF. TAKASHI TATSUMI, Ph.D., 136 pp

The main objectives of this study were the preparation propylsulfonic acid-functionalized mesoporous composites based on natural rubber (NR) and hexagonal mesoporous silica (HMS) via the in situ sol-gel technique and the simultaneous functionalization with organo-sulfonic acid groups, in order to use them as catalysts in esterification. Firstly, a series of NR/HMS composites was prepared in tetrahydrofuran (THF) via an in situ sol-gel process using tetraethylorthosilicate (TEOS) as a silica precursor. The physicochemical properties of the composites were characterized by various techniques. In addition, the effects of the gel composition on the structural and textural properties of the NR/HMS composites were investigated. NR/HMS exhibited the high BET surface area, large pore volume, narrow pore size distribution and high order hexagonal structure, including hydrophobicity. After that, the propylsulfonic acid functionalized mesoporous composites based on natural rubber and hexagonal mesoporous silica (NR/HMS-SO_3H) were prepared by varying 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) to tetraethylorthosilicate (TEOS) molar ratio. The physicochemical, textural and structural properties of acidic composites were compared with acidic hexagonal mesoporous silica (HMS-SO_3H). The acidic composites possessed high acidity, high mesoporosity of HMS and the hydrophobicity of the NR. Finally, their catalytic activities were tested in the esterification of various carboxylic acids with ethanol. The NR/HMS-SO_3H catalysts possessed a superior specific activity to HMS SO_3H and silica-supported Nafion® catalyst (SAC-13). Moreover, NR/HMS-SO_3H catalysts exhibited reusability in esterification at least 4 cycles.

Department: Chemical Technology
Field of Study: Chemical Technology
Academic Year: 2013

Student's Signature Sakdinun N.
Advisor's Signature Chawalit N.
Co-Advisor's Signature Sirilux P.
Co-Advisor's Signature

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest gratitude my supervisors, Asst. Prof. Chawalit Ngamcharussrivichai. I appreciate very much for his patience and guidance that I have been able to complete my study. I would like to thank for his encouragement and valuable comments, and I am grateful for all of the opportunities that he has provided me. Through his actions he has shown me how research should be done, and it has been a privilege to study under his guidance throughout pass 4 years and 6 months of my research.

I express my gratitude to my co-advisor, Assoc. Prof. Sirilux Poompradub for her valuable time, continuous support and helpful suggestions. I am also grateful to Prof. Takashi Tatsumi and Asst. Prof. Toshiyuki Yokoi who offered many helpful suggestions and supported my study during 6 months at Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Japan. And I also thank all Tatsumi laboratory's member (Ming Liu, Yamazaki) for their helpful advices, supports, encouragement and friendships during my period in Japan. Sincerest appreciation also extends to The Royal Golden Jubilee Scholarship (Thailand Research Fund) for financial support of this research.

I would like to acknowledge Assoc. Prof. Kejvalee Pruksathorn, Prof. Pattarapan Prasassarakich, Asst. Prof. Napida Hinchiranan and Dr. Suchada Butnark for their participation on the dissertation chairman and members of thesis committee, respectively.

Lastly, I wish to acknowledge the support of Dr. Sasithorn Sunphorka, Dr. Supachita Krerkkaiwan and my research group (Golf, Phai, Park, Pick Wanjai etc.) for suggestion, kindly support about my thesis and encouragement of my beloved family who always beside me throughout Ph.D. period.

CONTENTS

Page

Page

Page

Page

Page

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

ABBREVIATIONS

BET	=	Brunner-Eller-Teller
BJH	=	Barret-Joyner-Halenda
DDA	=	Dodecylamine
DTA	=	Differential Thermal Analysis
FTIR	=	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC	=	Gas chromatography
HMS	=	Hexagonal Mesoporous Silica
MPTMS	=	3-mercaptopropyltrimethoxysilane
MAS	=	Magic Angle Spinning
NMR	=	Nuclear Magnetic Resonance
NR	=	Natural Rubber
SEM	=	Scanning Electron Microscope
TEM	=	Transmission Electron Microscopy
TEOS	=	Tetraethylorthosilicate or tetraethoxysilane
TGA	=	Thermo Gravimetric Analysis
THF	=	Tetrahydrofuran
XRD	=	X-Ray Diffraction

NOMENCLATURE

^{o}C	=	Degree Celsius
g	=	Gram
mL	=	Milliliter
min	=	Minute
h	=	Hour
cm^{-1}	=	Unit of wavenumber
a_0	=	The repeat distance between pore centers of the hexagonal structure
d_{100}	=	d-spacing of plane (100)
S_{BET}	=	BET specific surface area ($m^2 g^{-1}$)
S_{ext}	=	External surface area ($m^2 g^{-1}$)
D_p	=	Pore diameter (nm)
V_p	=	Total pore volume ($cm^3 g^{-1}$)
V_p	=	Mesopore volume ($cm^3 g^{-1}$)
V_m	=	Monolayer adsorbed volume ($cm^3 g^{-1}$)