

โพลีไซลอกเซนจากถ้ำเกลบ

นางสาวเพ็ญศิริ นวเศรษฐกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลีเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-663-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 17 216308

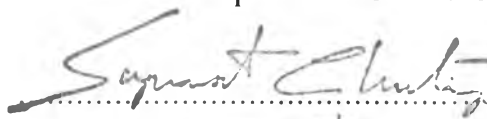
POLYSILOXANE FROM RICE HUSK ASH

Miss Pensiri Navasetthakul

**A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Multidisciplinary of Petrochemistry and Polymer
Program of Polymer Science
Graduate School Chulalongkorn University
Academic Year 1996
ISBN 974-636-663-7**

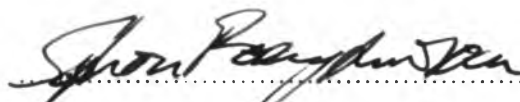
Thesis Title POLYSILOXANE FROM RICE HUSK ASH
By Miss Pensiri Navasetthakul
Department Polymer Science
Thesis Advisor Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.

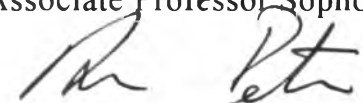
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in
Partial Fulfilment of the Requirements for the Master's Degree.

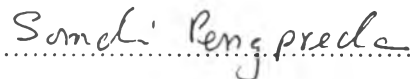

..... Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee


..... Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)


..... Thesis Advisor
(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)

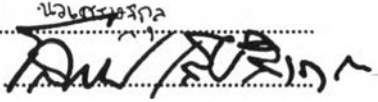

..... Member
(Assistant Professor Prapaipit Chamsuksai Ternai, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิจัยวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

เพ็ญศิริ นวเศรษฐกุล : โพลีซิลอกเซนจากเถ้าแกลบ (POLYSILOXANE FROM RICE HUSK ASH) อ. ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. โสภณ เรืองสำราญ, 86 หน้า. ISBN 947-636-664-5.

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์โพลีซิลอกเซนจากปฏิกิริยาคั่นตอนเดียว โดยใช้เถ้าแกลบหรือซิลิกาบริสุทธิ์ ทำปฏิกิริยากับเอมีน คือ ไตรเอทานอลลามีนหรือไดเอทานอลลามีน ซึ่งทำหน้าที่เป็นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้น ในเอธิลีนไกลคอล ซึ่งการศึกษากระทำโดยการแปรค่าอุณหภูมิในช่วง 100-200 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนโมลของซิลิกาและเอมีนในช่วง 1:0.25-1:1.5 และเวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 12-54 ชั่วโมง สำหรับสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ไตรเอทานอลลามีน คือ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลของซิลิกาและไตรเอทานอลลามีน 1:1 เวลาในการทำปฏิกิริยาสำหรับซิลิกาที่มีขนาดอนุภาค 0.007 ไมครอน, ซิลิกาที่มีขนาดอนุภาค 10.97 ไมครอน และ เถ้าแกลบที่ได้ทำการบด มีขนาดอนุภาค 13.47 ไมครอน ใช้เวลา 16, 30 และ 48 ชั่วโมง ตามลำดับ และพบว่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันสำหรับการใช้ซิลิกาบริสุทธิ์ 100 แต่สำหรับใช้เถ้าแกลบจะได้ 35.31 เปอร์เซ็นต์ สำหรับสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ไดเอทานอลลามีนเหมือนกับการใช้ไตรเอทานอลลามีน แต่เวลาในการทำปฏิกิริยาจะใช้ 20, 36 และ 48 ชั่วโมง ตามลำดับ และได้ 100 เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันสำหรับซิลิกาบริสุทธิ์ สำหรับเถ้าแกลบ 25.38 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้โดยการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน โครงสร้าง การวิเคราะห์ธาตุ และคุณสมบัติเชิงความร้อน ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี, นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี, การวิเคราะห์ธาตุ CHNO, เอกซ์-เรย์ ฟลูออเรสเซนซ์ และ เทอร์โมกราฟีเมตริก แอนนาไลซิส

ภาควิชา สาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลีเมอร์
ปีการศึกษา 2539

ลายมือชื่อนิติ เพ็ญศิริ นวเศรษฐกุล
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

C785260 : MAJOR POLYMER SCIENCE

KEY WORD: SILICA / RICE HUSK ASH / POLYSILOXANE / SILATRANE

PENSIRI NAVASETTHAKUL : POLYSILOXANE FROM RICE HUSK ASH

THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SOPHON ROENGSUMRAN, Ph.D., 86 pp
ISBN 974-636-663-7.

Polysiloxane was prepared from rice husk ash or pure silicas by one step reaction (condensation reaction), with an amine (triethanolamine or diethanolamine) as a catalyst and reactant in ethylene glycol. The reaction temperature was varied between at 100-200°C, mole ratio of silica and amine between 1:0.25-1:1.5 and reaction time between 12-54 hour. The optimum conditions for use of triethanolamine were 200°C, mole ratio of silica and triethanolamine 1:1, and reaction times 16, 30 and 48 hour, using silica (particle size 0.007 μm), silica (particle size 13.97 μm), and rice husk ash (particle size 13.47 μm), respectively. Conversions were 100% for pure silicas and 35.31% for rice husk ash. The optimum conditions for diethanolamine were the same as triethanolamine, but with reaction times of 20, 30 and 48 hours, respectively. The conversions were 100% for pure silica, and 25.38% for rice husk ash. The synthetic products were investigated for the functional groups, structure and thermal properties by FT-IR Spectroscopy, NMR Spectroscopy, Elemental Analysis, X-Ray Fluorescence Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis.

ภาควิชา..... สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์

สาขาวิชา..... วิทยาศาสตร์โพลีเมอร์

ปีการศึกษา..... 2539

ลายมือชื่อนิสิต..... พันธุ์ศิริ นามสงวนกุล

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENT

I would to express my sincere gratitude to my advisor, Associate Professor Dr.Sophon Roengsumran, for providing helpful advice, criticism, guidance, concern, understanding, and encouragement throughout this study and for reviewing this thesis. I am deeply grateful to Assistant Professor Dr. Amorn Petsom, for helpful support, guidance, and invaluable advice.

I am obliged to the chairman and members of the thesis committee for their valuable scrutinizing and discussion.

I am very grateful to The National Metal and Materials Technology Center (MTECH) for using of equipment and facilities. I am also thankful for raw materials from Union Carbide Co., Ltd.

I wish to express my gratitude to the Graduate School of Chulalongkorn University for granting partial financial support.

Finally, I am grateful to all of my friends for their encouragement and my parents for their love, care and encouragement throughout my study for the Master's Degree.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
CONTENTS	vi
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	x
ABBREVIATIONS	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION	
Introduction	1
Objectives	2
Expected Benefits Obtainable For Future	
Development of the Research	2
Scope of the Investigation	2
CHAPTER II THEORIES AND LITERATURE REVIEW	
Natural and Synthesis Silica	4
Rice husk ash	9
Solubility of Silica	11
Literature reviews	15
CHAPTER III EXPERIMENTAL	
Chemicals, Equipment and Glassware	23
Instruments	24
Experimental Procedure .	
1. The Synthesis of Polysiloxane	24

2. Characterizations	26
CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSIONS	
Characterization of raw materials	28
Synthesis of Polysiloxane	
1. The effect of reaction temperature	33
2. The effect of silica and amine mole ratio	33
3. The effect of reaction time	34
4. Characterization of products	36
CHAPTER V : CONCLUSIONS	
Conclusion	43
Suggestions for future works	44
REFERENCES	46
APPENDIX	49
VITA	86

LISTS OF TABLES

TABLE	Page
2.1 Ash and silica contents in diverse parts of different commercial monocotyledons.....	8
2.2 Main organic and inorganic components in rice husk	8
2.3 Analysis of rice husk ash (% dry basis)	9
2.4 Ash composition of different wood ashes in comparison to rice husk ash	10
2.5 Impurities levels (ppm) in rice husks of different origin	10
4.1 The characteristic IR group absorption of raw materials	28
4.2 The characteristic chemical shifts of raw materials	29
4.3 Analysis of rice husk ash by X-ray Fluorescence	31
4.4 The % conversion of silica content with various mole ratios of silica and amine	33
4.5 The % conversion of silica or rice husk ash with various reaction time	35
4.6 The characteristic IR group absorption of samples 1-3	37
4.7 The samples 1-3 characterized by Elemental Analysis and X-ray Fluorescence	38
4.8 The characteristic IR group absorption of samples 4-6	40
4.9 The samples 4-6 were characterized by Elemental Analysis and X-ray Fluorescence	40
5.1 The results of optimum condition of reactions	44

LIST OF FIGURES

FIGURE	Page
2.1 Solubility diagram of silica for low-Tquartz and an amorphous powder with 250 m ² /g specific surface in aqueous solution as a function of pH	12
2.2 Solubility of amorphous silica versus pH at different temperture	13
2.3 Variation in solubility of silica with radius of curvature of surface.	14
2.4 Relation between solubility of amorphous silica in water at 25°C and particle diameter.	15
3.1 Reactor	25
4.1 X-ray diffraction pattern of rice husk ash	30
4.2 X-ray fluorescence pattern of rice husk ash	31
4.3 Scanning electron micrograph of rice husk ash	32
4.4 The curve of % conversion of silica versus mole ratios of silica and amine	34
4.5 The curve of % conversion of silica content versus the reaction time for various type of silica and amine	35
A1 FT-IR Spectrum of silica 0.007 μm, from Aldrich Chemical Co., Inc.,	50
A2 FT-IR Spectrum of silica 10.97 μm, from PPG Siam Silica Co., Ltd.	51
A3 FT-IR Spectrum of rice husk ash 13.47 μm.	52
A4 FT-IR Spectrum of ethylene glycol (EG).	53

A5	FT-IR Spectrum of triethanolamine (TEA)	54
A6	FT-IR Spectrum of diethanolamine (DEA)	55
A7	¹ H-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum of EG	56
A8	¹ H-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum of TEA	57
A9	¹ H-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum of DEA	58
A10	¹³ C-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum EG	59
A11	¹³ C-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum of TEA	60
A12	¹³ C-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum of DEA	61
A13	FT-IR Spectrum of sample 1 synthesized from silica 0.007 μm, TEA and EG	62
A14	FT-IR Spectrum of sample 2 synthesized from silica 10.47 μm, TEA and EG	63
A15	FT-IR Spectrum of sample 3 synthesized from rice husk ash 10.97 μm, TEA and EG	64
A16	¹ H-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum of sample 1 synthesized from silica, 0.007 μm TEA and EG	65
A17	¹ H-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum of sample 2 synthesized from silica, 10.97 μm TEA and EG	66
A18	¹ H-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum of sample 3 synthesized from rice husk ash 13.47 μm, TEA and EG	67
A19	¹³ C-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum of sample 1 synthesized from silica 0.007 μm, TEA and EG	68
A20	¹³ C-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum of sample 2 synthesized from silica 10.97 μm, TEA and EG	69
A21	¹³ C-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum of sample 3 synthesized from rice husk ash 13.47 μm, TEA and EG	70

A22	²⁹ Si-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum of sample 1 synthesized from silica 0.007 μm, TEA and EG	71
A23	²⁹ Si-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum of sample 2 synthesized from silica 10.97μm, TEA and EG	72
A24	²⁹ Si-NMR (d ₆ -DMSO) Spectrum of sample 3 synthesized from rice husk ash 13.47 μm, TEA and EG	73
A25	TGA Thermogram of sample 1 synthesized from silica 0.007 μm, TEA and EG	74
A26	TGA Thermogram of sample 2 synthesized from silica 10.97 μm, TEA and EG	75
A27	TGA Thermogram of sample 3 synthesized from rice husk ash 13.47 μm, TEA and EG	76
A28	FT-IR Spectrum of sample 4 synthesized from silica 0.007 μm, DEA and EG	77
A29	FT-IR Spectrum of sample 5 synthesized from silica 10.47 μm, DEA and EG	78
A30	FT-IR Spectrum of sample 6 synthesized from rice husk ash 13.47 μm, DEA and EG	79
A31	¹³ C-NMR Solid State Spectrum of sample 4 synthesized from silica 0.007μm, DEA and EG	80
A32	¹³ C-NMR Solid State Spectrum of sample 5 synthesized from silica 10.97 μm, DEA and EG	81
A33	¹³ C-NMR Solid State Spectrum of sample 6 synthesized from rice husk ash 3.47 μm, DEA and EG	82
A34	TGA Thermogram of sample 4 synthesized from silica 0.007 μm, DEA and EG	83

A35	TGA Thermogram of sample 5 synthesized from silica 10.97 μm , DEA and EG	84
A36	TGA Thermogram of sample 6 synthesized from rice husk ash 13.47 μm , DEA and EG	85

ABBREVIATIONS

TEA	=	Triethanolamine
DEA	=	Diethanolamine
EG	=	Ethylene glycol
d ₆ -DMSO	=	Deuterated Dimethyl sulfoxide
FT-IR	=	Fourier Transformed Infrared
NMR	=	Nuclear Magnetic Resonance
TGA	=	Thermogravimetric Analysis
DSC	=	Differential Scanning Calorimeter