

ผลของเทคนิคแช่แข็ง-ละลายที่มีต่อการสังเคราะห์ผงโบรอนคาร์ไบด์จากเซลลูโลสและกรดบอริก



นางสาววิภาวี จันทร์สุตา

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

EFFECT OF FREEZING-THAWING TECHNIQUE ON THE SYNTHESIS OF
BORON CARBIDE POWDER FROM CELLULOSE AND BORIC ACID



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2017

Copyright of Chulalongkorn University



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

5972055623 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS: BORON CARBIDE, BORIC ACID, CELLULOSE, FREEZING-THAWING
TECHNIQUE

WIPHAWI JANSUDA: EFFECT OF FREEZING-THAWING TECHNIQUE ON THE
SYNTHESIS OF BORON CARBIDE POWDER FROM CELLULOSE AND BORIC ACID.
ADVISOR: SUJARINEE SINCHAI, Ph.D., pp.

Boron carbide is well known for its high hardness and low density. In this study, low temperature synthesis of boron carbide powder from the highly homogeneous mixture of boric acid (BA) and cellulose microcrystalline powder (CL), improved by freezing-thawing technique was attempted. Precursors prepared from BA and CL were heated under inert gas atmosphere to promote the reaction to form boron carbide. BA:CL mole ratios were varied as the 4:1 to 5.6:1. Freezing-thawing process was performed using the freezing time of 3, 6 and 12 hours and the process was repeated for 1, 3 and 5 cycles. It was found that the surface of cellulose was smoother with longer freezing time and less freezing-thawing cycle. FTIR result of the precursor with freezing time of 3 hours and 5 cycles showed the most significant reaction between BA and CL resulting in highly rough and distorted morphology of CL. Boron carbide could be synthesized by pyrolyzing the precursors at 600°C in air and then heating under argon flow at 1350°C for 3 hours. However, from XRD analysis, synthesized boron carbide appeared as a minor phase along with boron oxide while carbon was detected as a major phase. In addition, the precursors prepared using BA:CL mole ratios of 5:1 and 6:1, frozen for 3 hours and 3 cycles, showed the highest XRD peak intensity ratio of 0.38.

Department: Materials Science Student's Signature

Field of Study: Ceramic Technology Advisor's Signature

Academic Year: 2017

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ดี เนื่องจากได้รับการสนับสนุน และให้ความช่วยเหลือ ทั้งด้านวิชาการและการดำเนินการวิจัยจากบุคคลและหน่วยงานต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

อาจารย์ ดร.สุจาริณี สินไชย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษา ให้ทั้งกำลังใจ และกำลังใจในการดำเนินการวิจัย คอยชี้แนะหาแนวทางแก้ไขต่าง ๆ อบรมสั่งสอนและให้ความรู้แก่ผู้วิจัยเพื่อให้เป็นนักวิจัยที่ดีในภายภาคหน้าและมอบโอกาสที่ดีให้แก่ผู้วิจัยตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา ขอขอบคุณ รศ. ดร.วิมลวรรณ พิมพ์พันธ์ุ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันเพ็ญ เตชะบุญเกียรติ ที่ให้คำปรึกษา แนะนำชี้แนะต่างๆ ระหว่างดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณ คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน สำหรับการเสียสละเวลาตรวจแก้ไขข้อบกพร่องของรูปเล่มวิทยานิพนธ์ และให้คำแนะนำต่างๆ ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้มีถูกต้องและสมบูรณ์มากขึ้น

ขอขอบคุณ นายวิรพงษ์ ทรัพย์งาม เจ้าหน้าที่ปฏิบัติการ XRD นางสาวบงกช พุฒแก้ว เจ้าหน้าที่ปฏิบัติการ SEM ตลอดจนเพื่อนร่วมรุ่นทุกคนและผู้เกี่ยวข้องที่ไม่ได้กล่าวไว้ ณ มาในที่นี้

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ น้องสาว ครอบครัวจันทร์สุตา และนางสาววรรธิตา ชื่นสุขุม ที่คอยอบรมสั่งสอน ช่วยเหลือทุกด้าน ให้กำลังใจทุกครั้งทีประสบปัญหา ทำให้สามารถแก้ไขปัญหาและดำเนินชีวิตได้อย่างเข้มแข็ง จนทำให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จได้ด้วยดี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	1
สารบัญรูป.....	1
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	2
1.3 เป้าหมายของโครงการ.....	2
บทที่ 2 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 โบรอนคาร์ไบด์.....	3
2.1.1 การค้นพบและโครงสร้าง.....	3
2.1.2 การสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์.....	4
2.1.2.1 คาร์โบเทอร์มิกรีตักชัน.....	5
2.1.2.2 แมกนีซีโอเทอร์มิกรีตักชัน.....	6
2.1.2.3 การสังเคราะห์จากธาตุ.....	7
2.1.2.4 ปฏิกิริยาสถานะของเหลว.....	7
2.1.2.5 ปฏิกิริยาสถานะแก๊ส.....	8
2.1.2.6 การสังเคราะห์จากสารพอลิเมอร์.....	8
2.2 สารตั้งต้น.....	15
2.2.1 กรดบอริก.....	15

2.2.2 เซลลูโลส.....	17
2.3 กระบวนการแช่แข็ง-ละลาย (Freezing-Thawing technique).....	21
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	23
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	23
3.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย	23
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	24
3.4 วิธีการทดลอง.....	24
3.4.1 การเตรียมพรีเคอร์เซอร์.....	24
3.4.1.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกและไมโครคริสตัลลีนเซลลูโลส.....	24
3.4.1.2 การเตรียมสารผสมกรดบอริกและไมโครคริสตัลลีนเซลลูโลส.....	26
3.4.1.4 การอบเพื่อระเหยน้ำออก	26
3.4.2 การสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์จากพรีเคอร์เซอร์.....	26
3.4.2.1 การเผาไพโรไลซิสเพื่อควบคุมอัตราส่วน C:B ₂ O ₃	27
3.4.2.2 การเผาเพื่อสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์.....	27
3.4.3 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของพรีเคอร์เซอร์ ก่อนและหลังเผาไพโรไลซิส และ ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้	27
3.4.3.1 การตรวจสอบพันธะเคมีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีแบบส่อง ผ่าน(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR)	27
3.4.3.2 การตรวจสอบองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสี เอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer; XRD)	28
3.4.3.3 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)	28
3.3.4 การตรวจสอบและคำนวณอัตราส่วนโดยโมล C/B ₂ O ₃	29

3.3.5 การคำนวณค่า Intensity ratio ของเฟสโบรอนคาร์ไบด์จากผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ ได้.....	29
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์การทดลอง.....	31
4.1 ลักษณะเฉพาะของผงไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส.....	31
4.3 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของพรีเคอร์เซอร์	33
4.3.1 โครงสร้างจุลภาคของพรีเคอร์เซอร์.....	33
4.3.2 พันธะเคมีของสารตั้งต้นและพรีเคอร์เซอร์	36
4.3.3 องค์ประกอบเฟสของพรีเคอร์เซอร์	41
4.4 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของพรีเคอร์เซอร์หลังการไพโรไลซิส	42
4.4.1 ลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคของพรีเคอร์เซอร์หลังการไพโรไลซิส.....	42
4.4.2 ค่า C/B_2O_3 ของพรีเคอร์เซอร์หลังการไพโรไลซิส	45
4.4.3 องค์ประกอบเฟสของพรีเคอร์เซอร์หลังการไพโรไลซิส	47
4.5 ลักษณะเฉพาะของโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้	48
4.5.1 ลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคของโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้.....	48
4.5.2 องค์ประกอบเฟสของโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้	51
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	58
รายการอ้างอิง	60
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	64

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 C/B ratio ก่อนเผา และปริมาณคาร์บอนอิสระจากการสังเคราะห์ ของตัวอย่างที่มีปริมาณคาร์บอนต่างกัน	10
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของกรดบอริก	16
ตารางที่ 2.3 สัดส่วนองค์ประกอบของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินในพีช.....	19
ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพของเซลลูโลส.....	19
ตารางที่ 3.1 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	23
ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนสารตั้งต้นและรายละเอียดสูตรที่ใช้ในการศึกษา	25
ตารางที่ 4.1 ค่า C/B_2O_3 ของพรีเคอร์เซอร์หลังผ่านการไพโรไลซิสที่ 600 องศาเซลเซียส	46
ตารางที่ 4.2 Intensity ratio จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้...	52

สารบัญรูป

รูปที่ 2.1	การเชื่อมต่อกันของระนาบของกลุ่มโครงสร้าง icosahedra ด้วยสายโซ่ C-B-C	4
รูปที่ 2.2	โครงสร้าง icosahedral ที่จัดเรียงตัวกันเป็นผลึกในระบบบวมโอบีฮีดรัลและเฮกซะโกนัล ...	4
รูปที่ 2.3	FTIR-spectra แสดงพันธะ B-O-C จากปฏิกิริยาระหว่างกรดบอริกกับ PVA.....	10
รูปที่ 2.4	โครงสร้างจุลภาคของสารก่อนเผาหลังจากล้างโบรอนออกไซด์ออกด้วยน้ำ ที่สัดส่วน กรดบอริกต่อ PVA เท่ากับ (a) และ (b) = 1:3, (c) และ (d) = 1:4, (e) และ (f) = 1:5, (g) และ (h) = 1:6	11
รูปที่ 2.5	สัดส่วนความเข้มข้นของพีคโบรอนคาร์ไบด์จากการตรวจสอบด้วย XRD ที่อัตราส่วน กรดบอริกต่อ PVA เท่ากับ 1:3-6 (P3-P6) ณ อุณหภูมิต่าง ๆ	12
รูปที่ 2.6	โครงสร้างจุลภาคของโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จาก (ก) เซลลูโลส (ข) กลูโคส และ (ค) แป้ง.....	13
รูปที่ 2.7	สัดส่วนความเข้มของพีคโบรอนคาร์ไบด์ ที่สังเคราะห์ได้จากเซลลูโลสกลูโคสและแป้ง.....	13
รูปที่ 2.8	โครงสร้างจุลภาคของแป้ง/PVA ที่ผสมกับเซลลูโลสด้วยวิธีแช่แข็ง-ละลายที่จำนวนรอบ แตกต่างกัน : (a) 5 รอบ (b) 10 รอบ (c) 15 รอบ และ (d) 20 รอบ	14
รูปที่ 2.9	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR Spectroscopy ของนาโนเซลลูโลส (CNC) กับ PVA ไฮโดรเจล	14
รูปที่ 2.10	โครงสร้างโมเลกุลของกรดบอริก (ซ้าย) และพันธะไฮโดรเจนภายในโครงสร้าง (ขวา) ²⁵ ..	15
รูปที่ 2.11	แสดงโครงสร้างของ HBO ₂	16
รูปที่ 2.12	หน่วยย่อยหรือเซลล์ไบโอสของเซลลูโลส	18
รูปที่ 2.13	การจัดเรียงตัวและพันธะไฮโดรเจนในโครงสร้างเซลลูโลส.....	18
รูปที่ 2.14	แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาขณะเตรียมไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส	21
รูปที่ 4.1	ลักษณะของผงไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส จากการตรวจสอบด้วย SEM ที่กำลังขยาย (ก) 500 เท่า และ (ข) 2000 เท่า.....	31
รูปที่ 4.2	ลักษณะทางกายภาพของสารผสมกรดบอริกและไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส (ก) หลัง การกวนผสมที่ 80 องศาเซลเซียสแล้วทิ้งไว้ 3 นาทีและ (ข) สารผสมหลังการแช่แข็ง.....	32

- รูปที่ 4.3 ลักษณะทางกายภาพของสารละลายผสมกรดบอริกและไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลสหลังผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลาย..... 32
- รูปที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาคจากการตรวจสอบด้วย SEM ที่กำลังขยาย 2500 เท่าของ (ก) ไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส และ (ข) ฟรีเคอเซอร์ของสารผสมอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 4:1 ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ..... 33
- รูปที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคของฟรีเคอเซอร์จากการตรวจสอบด้วย SEM ที่กำลังขยาย 500 และ 2500 เท่า ที่อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 6:1 ระยะเวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน (ก) 1 รอบ (ข) 3 รอบ และ (ค) 5 รอบ..... 34
- รูปที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคของฟรีเคอเซอร์จากการตรวจสอบด้วย SEM ที่กำลังขยาย 2500 เท่าที่ระยะเวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน 1, 3 และ 5 รอบ ที่อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส (ก) 4:1 (ข) 5:1 และ (ค) 6:1..... 35
- รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของฟรีเคอเซอร์จากการตรวจสอบด้วย SEM ที่กำลังขยาย 2500 เท่าเป็นเวลา 3, 6, และ 12 ชั่วโมง จำนวน 5 รอบ ที่อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส (ก) 4:1 (ข) 5:1 และ (ค) 6:1..... 36
- รูปที่ 4.8 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (ก) กรดบอริก (ข) เซลลูโลส และ (ค) ฟรีเคอเซอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 4:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็งเวลา 3 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ..... 37
- รูปที่ 4.9 อินฟราเรดสเปกตรัมของฟรีเคอเซอร์ จากการเตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส (ก) 4:1 (ข) 5:1 และ (ค) 6:1 ซึ่งผ่านกระบวนการแช่แข็งเป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมงจำนวน 1 รอบ..... 39
- รูปที่ 4.10 อินฟราเรดสเปกตรัมของฟรีเคอเซอร์ จากการเตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 6:1 ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็งเป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง ที่จำนวน (ก) 1 (ข) 3 และ (ค) 5 รอบ..... 40
- รูปที่ 4.11 อินฟราเรดสเปกตรัมของฟรีเคอเซอร์ จากการเตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 6:1 ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็งจำนวน 5 รอบ เป็นระยะเวลา (ก) 3, (ข) 6 และ (ค) 12 ชั่วโมง..... 41
- รูปที่ 4.12 องค์ประกอบเฟสของฟรีเคอเซอร์จากการเตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 6:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ... 42

รูปที่ 4.13	องค์ประกอบเฟสของสารตั้งต้น (ก) กรดบอริก และ (ข) เซลลูโลส.....	42
รูปที่ 4.14	โครงสร้างจุลภาคของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 6:1 หลังการไพโรไลซิส ที่เวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน (ก) 1, (ข) 3 และ (ค) 5 รอบ	44
รูปที่ 4.15	ไดอะแกรมอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของเซลลูโลส (ก) ก่อนการผสมกรดบอริก (ข) หลังการผสมกรดบอริกและแช่แข็ง-ละลาย และ (ค) หลังกระบวนการการไพโรไลซิส.....	45
รูปที่ 4.16	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมล C/B_2O_3 ของพรีเคอร์เซอร์หลังกระบวนการไพโรไลซิสที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกต่อเซลลูโลสเท่ากับ 4:1, 5:1 และ 6:1 ที่ระยะเวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง.....	47
รูปที่ 4.17	องค์ประกอบเฟสของ (ก) พรีเคอร์เซอร์หลังกระบวนการไพโรไลซิสและ (ข) พรีเคอร์เซอร์จากการเตรียมที่อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส 6:1 ซึ่งผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ.....	48
รูปที่ 4.18	ไดอะแกรมแสดงบริเวณการเกิดโบรอนคาร์ไบด์ หลังจากการเผาภายใต้บรรยากาศอาร์กอนที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส.....	49
รูปที่ 4.19	โครงสร้างจุลภาคของ (ก) พรีเคอร์เซอร์ (ข) พรีเคอร์เซอร์หลังการไพโรไลซิส และ (ค) ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ จากสูตรสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วน โดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลสเท่ากับ 4:1, 5:1 และ 6:1 ระยะเวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน 5 รอบ	50
รูปที่ 4.20	ผลึกโบรอนคาร์ไบด์	50
รูปที่ 4.21	โครงสร้างจุลภาคของโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จากพรีเคอร์เซอร์ซึ่งเตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส (ก) 4:1, (ข) 5:1 และ (ค) 6:1 ผ่านการแช่แข็ง-ละลายเป็นเวลา 3, 6 และ 12 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ	51
รูปที่ 4.22	องค์ประกอบเฟสของ (ก) ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ (ข) พรีเคอร์เซอร์หลังกระบวนการไพโรไลซิส และ (ค) พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมล 4:1 เวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน 5 รอบ	52
รูปที่ 4.23	องค์ประกอบเฟสผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมล (ก) 6:1 (ข) 5:1 และ (ค) 4:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็งเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จำนวน 5 รอบ.....	53

- รูปที่ 4.24 องค์ประกอบเฟสของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วน
โดยโมล 4:1 เวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน (ก) 5 รอบ (ข) 3 รอบ และ (ค) 1
รอบ..... 54
- รูปที่ 4.25 องค์ประกอบเฟสของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วน
โดยโมล 5:1 เวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน (ก) 5 รอบ (ข) 3 รอบ และ (ค) 1
รอบ..... 55
- รูปที่ 4.26 องค์ประกอบเฟสของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วน
โดยโมล 6:1 เวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน (ก) 5 รอบ (ข) 3 รอบ และ (ค) 1
รอบ..... 55
- รูปที่ 4.27 องค์ประกอบเฟสผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดย
โมล4:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลาย 1 รอบ เป็นเวลา (ก) 12 ชั่วโมง (ข) 6
ชั่วโมง และ (ค) 3 ชั่วโมง..... 56
- รูปที่ 4.28 องค์ประกอบเฟสผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดย
โมล5:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลาย 1 รอบ เป็นเวลา (ก) 12 ชั่วโมง (ข) 6
ชั่วโมง และ (ค) 3 ชั่วโมง..... 57
- รูปที่ 4.29 องค์ประกอบเฟสผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดย
โมล6:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลาย 1 รอบ เป็นเวลา (ก) 12 ชั่วโมง (ข) 6
ชั่วโมง และ (ค) 3 ชั่วโมง..... 57

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

โบรอนคาร์ไบด์ หรือ black diamond เป็นหนึ่งในวัสดุเซรามิกที่ได้รับความสนใจศึกษาและพัฒนาจากนักวิจัยเป็นอย่างมาก ด้วยสมบัติความแข็งสูงเป็นอันดับสาม (~35 GPa) รองจากเพชรและคิวบิกโบรอนไนไตรด์ นอกจากความแข็งที่สูงเป็นพิเศษแล้วโบรอนคาร์ไบด์ยังมีสมบัติเด่นด้านอื่นที่น่าสนใจ เช่น น้ำหนักเบา (2.52 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) จุดหลอมตัวสูง (2,763°C) และเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น¹ ด้วยสมบัติต่างๆ ดังกล่าวจึงทำให้โบรอนคาร์ไบด์ถูกนำมาใช้เป็นอุปกรณ์ตัด ขัด สี ตัวดูดซับพลังงาน และ นิยมนำมาใช้ผลิตเกราะกันกระสุน ซึ่งการสังเคราะห์ผงโบรอนคาร์ไบด์สามารถทำได้หลากหลายวิธี วิธีสังเคราะห์ที่ได้รับความนิยมกว้างขวางที่สุด ได้แก่ วิธีคาร์โบเทอร์มิกรีตักชั้น เนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถจัดเตรียมอุปกรณ์ได้ง่าย สามารถเลือกชนิดสารตั้งต้นได้หลากหลายชนิด ทำให้สามารถเลือกสารตั้งต้นที่มีต้นทุนต่ำและขยายปริมาณการผลิตเป็นระดับอุตสาหกรรมได้ การคาร์โบเทอร์มิกรีตักชั้นประกอบด้วยการให้ความร้อนสูง (ประมาณ 2000°C) แก่สารตั้งต้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงโบรอนคาร์ไบด์ ซึ่งการให้ความร้อนสูงดังกล่าว จะทำให้ผงที่ได้จากการสังเคราะห์จับตัวกันเป็นก้อนแข็ง มักประกอบด้วยโบรอนคาร์ไบด์และสารมลทินอื่นๆ ทำให้ต้องบดอนุภาคที่มีความแข็งสูงให้เล็กลงเพื่อนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นงาน นับเป็นการสิ้นเปลืองต้นทุน อุปกรณ์และเวลา อีกทั้งต้องกำจัดสารมลทินที่ได้จากการสังเคราะห์ เป็นสาเหตุให้ต้นทุนการผลิตสูงจากปัญหาดังกล่าว ทำให้นักวิจัยสนใจศึกษาการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าวิธีคาร์โบเทอร์มิกรีตักชั้นแบบดั้งเดิม โดยใช้สารตั้งต้นที่มีราคาและอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างต่ำแต่ได้ผลผลิตที่มีคุณภาพ ซึ่งจากงานวิจัยในช่วงหลายปีที่ผ่านมาพบว่าการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์สามารถสังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นหลากหลายชนิด สารตั้งต้นที่ได้รับความนิยมได้แก่ กรดบอริกกับผงคาร์บอน หรือกรดบอริกกับพอลิเมอร์หลากหลายชนิด เช่น แซคคาไรด์และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ อย่างไรก็ตาม สารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปย่อมทำให้ต้องมีการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและตัวแปรอื่นในกระบวนการสังเคราะห์ตามไปด้วย จากการสังเคราะห์โดยใช้แซคคาไรด์แต่ละชนิด ได้แก่ น้ำตาล แป้ง และเซลลูโลส พบว่า สารทั้งสามชนิดสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตโบรอนคาร์ไบด์ แต่ต้องใช้อุณหภูมิในแตกต่างกันไปในการสังเคราะห์ นอกจากชนิดของสารตั้งต้นแล้ว ความเป็นเนื้อเดียวกันของสารตั้งต้นผสมก็เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลโดยตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา จากการศึกษาของงานวิจัย

ที่เกี่ยวข้องพบว่า สารตั้งต้นที่มีราคาต่ำและให้ผลผลิตจากการสังเคราะห์สูงที่อุณหภูมิต่ำ ได้แก่ เซลลูโลส (เป็นแหล่งของคาร์บอน) และกรดบอริก (เป็นแหล่งของโบรอน) มีความเหมาะสมในการนำมาใช้สังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์

เนื่องจากเซลลูโลสเป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่ละลายได้ค่อนข้างยาก เพราะโครงสร้างประกอบด้วยสายโซ่โมเลกุลยาวจำนวนมากเชื่อมต่อกันเป็นผลึกด้วยพันธะไฮโดรเจนที่หนาแน่นเป็นร่างแหทั้งภายในโมเลกุลและระหว่างสายโซ่เซลลูโลส แต่จะสามารถละลายได้ในตัวทำละลายจำเพาะบางชนิด และมีพฤติกรรมบวมตัวในสารละลายกรดหรือด่างที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้นำเทคนิคการแช่แข็ง-ละลาย (freezing-thawing technique) มาใช้เพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลสและกรดบอริก โดยการทำให้เซลลูโลสเกิดการบวมตัวเมื่อผ่านกระบวนการแช่แข็งและสายโซ่เซลลูโลสที่บวมตัวจะคงรูปเมื่อผ่านกระบวนการละลายที่อุณหภูมิห้อง ด้วยสถานะเช่นนี้กรดบอริกจะสามารถแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยากับเซลลูโลสได้มากขึ้น วิธีนี้เป็นวิธีที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อนและใช้ต้นทุนต่ำ

จากที่กล่าวมาข้างต้น งานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะทำการสังเคราะห์ผงโบรอนคาร์ไบด์จากกรดบอริกและไม่โครคริสตัลไลน์เซลลูโลส โดยนำเทคนิคการแช่แข็ง-ละลายมาใช้ในขั้นตอนการผสมสารตั้งต้น งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาอิทธิพลของการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลระหว่างโบรอนและคาร์บอน ระยะเวลาในการแช่แข็ง-ละลาย รวมถึงจำนวนรอบของการแช่แข็ง-ละลายที่มีต่อลักษณะเฉพาะของผงที่สังเคราะห์ได้ โดยผู้ดำเนินงานวิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าผงโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้นี้จะมีขนาดละเอียดและความบริสุทธิ์สูง

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

โครงการนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อที่จะสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีคาร์โบเทอร์มิกรีดักชันแบบดั้งเดิม โดยใช้สารตั้งต้นคือกรดบอริกและไม่โครคริสตัลไลน์เซลลูโลส นอกจากนี้ยังมีวัตถุประสงค์รอง เพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเซลลูโลสและกรดบอริก และตัวแปรในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคแช่แข็ง-ละลายที่มีต่อคุณลักษณะของผงโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้

1.3 เป้าหมายของโครงการ

ได้ผงโบรอนคาร์ไบด์ที่มีขนาดเล็กและความบริสุทธิ์สูง จากการสังเคราะห์ด้วยไม่โครคริสตัลไลน์เซลลูโลสและกรดบอริกโดยใช้เทคนิคการแช่แข็ง-ละลาย

บทที่ 2

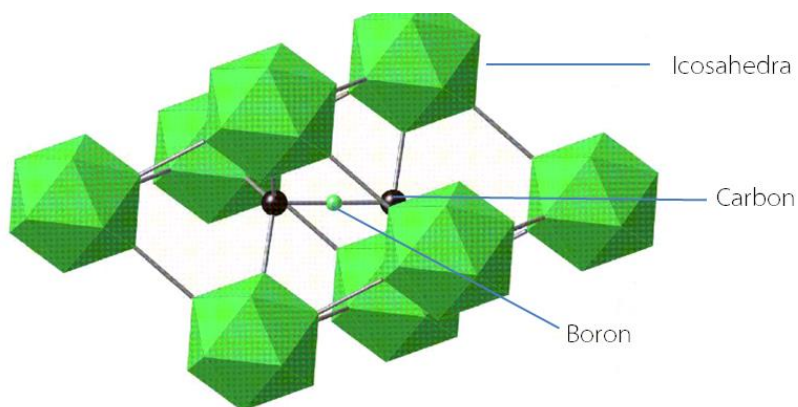
วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

2.1 โบรอนคาร์ไบด์

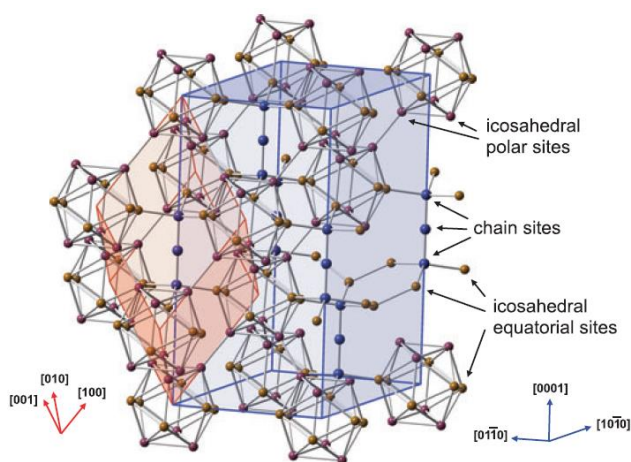
2.1.1 การค้นพบและโครงสร้าง

โบรอนคาร์ไบด์ มีสูตรทางเคมีคือ B_4C เป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงสูง จากการทดสอบค่าความแข็งของโบรอนคาร์ไบด์ มีค่ามากกว่า 30 GPa ซึ่งมีค่าความแข็งสูงรองจากเพชรและคิวบิกโบรอนไนไตรด์ จึงทำให้โบรอนคาร์ไบด์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก นอกจากนี้โบรอนคาร์ไบด์ยังมีสมบัติอื่นที่น่าสนใจ ได้แก่ น้ำหนักเบา (2.52 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) จุดหลอมตัวสูง ($2,763^{\circ}C$) และเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี¹⁻⁴ จึงทำให้โบรอนคาร์ไบด์ถูกใช้ในงานเป็นผงขัด อุปกรณ์ตัด วัสดุดูดซับพลังงาน กระจกกันกระสุนและวัสดุทางอุตสาหกรรมที่ต้องการความแข็งแรงสูง

โบรอนคาร์ไบด์ถูกค้นพบใน ค.ศ.1853 จากปฏิกิริยาระหว่าง metal borides กับกรดแร่แต่ในเวลานั้นยังไม่มีการตรวจสอบและคำนวณองค์ประกอบเคมีที่ชัดเจน จนปี ค.ศ.1934⁵⁻⁷ นักวิจัยได้ทำการคำนวณองค์ประกอบเคมีได้เป็น B_4C ซึ่งปริมาณนี้เป็นไปตาม stoichiometry ในทางทฤษฎี แต่ในการทดลองจริงนั้น เมื่อคำนวณองค์ประกอบทางเคมีกลับมีความซับซ้อนกว่าค่าทางทฤษฎีและยังคงเป็นที่ถกเถียงกันในหลายงานวิจัย นั่นคือ โครงสร้างของโบรอนคาร์ไบด์อาจประกอบไปด้วย B_{12} , $B_{11}C$, $B_{10}C_2$, หรือ B_9C_3 icosahedra และสายโซ่ระหว่างระนาบของกลุ่มโครงสร้าง icosahedra อาจเป็น CCC, CBC, CCB, CBB, BCB หรือ BBB ซึ่งในปัจจุบันโครงสร้างที่เป็นที่ยอมรับมากที่สุดได้แก่ $B_{12}(CBC)^6$ โดยโครงสร้างจะประกอบไปด้วยระนาบของกลุ่มโครงสร้าง icosahedra ที่จัดเรียงโดยมีการเชื่อมต่อกันด้วยสายโซ่ C-B-C ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกัน เช่น icosahedral ที่สามารถเชื่อมกันด้วย CCC หรือ CBC ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกออร์โธโรมบิกและเฮกซาโกนัล ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.1 การเชื่อมต่อกันของระนาบของกลุ่มโครงสร้าง icosahedra ด้วยสายโซ่ C-B-C⁸



รูปที่ 2.2 โครงสร้าง icosahedral ที่จัดเรียงตัวกันเป็นผลึกในระบบบอมีโตรีลและเฮกซะโกนัล⁹

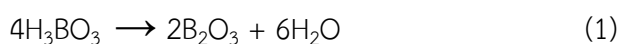
2.1.2 การสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์

การสังเคราะห์ผงโบรอนคาร์ไบด์มีหลากหลายวิธี สามารถจำแนกได้เป็น 6 วิธีหลัก ดังนี้

- 2.1.2.1 คาร์โบเทอร์มิกรีตักชัน
- 2.1.2.2 แมกนีซิโอเทอร์มิกรีตักชัน
- 2.1.2.3 การสังเคราะห์จากธาตุ
- 2.1.2.4 ปฏิกริยาสถานะของเหลว
- 2.1.2.5 ปฏิกริยาสถานะแก๊ส
- 2.1.2.6 การสังเคราะห์จากสารพอลิเมอร์

2.1.2.1 คาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน

การสังเคราะห์ผงโบรอนคาร์ไบด์ด้วยวิธีคาร์โบเทอร์มิกรีดักชันได้รับความนิยมกว้างขวางที่สุด เนื่องจากต้นทุนต่ำและสามารถขยายปริมาณการผลิตเป็นระดับอุตสาหกรรมได้¹⁰⁻¹² กระบวนการหลักของวิธีนี้คือการให้ความร้อนสูงแก่สารตั้งต้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยมีคาร์บอนทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ คาร์โบเทอร์มิกรีดักชันแบบดั้งเดิมจะใช้กรดบอริกและถ่านโค้กหรือผงคาร์บอนเป็นสารตั้งต้น และเกิดปฏิกิริยาเป็นลำดับขั้น ดังสมการต่อไปนี้⁶



จากสมการ (1) กรดบอริก แตกตัวเป็น B_2O_3 ที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียสในขั้นตอนนี้มีการกำจัดน้ำออกจากระบบ ในสมการที่ (2) เกิดปฏิกิริยารีดักชันระหว่าง B_2O_3 กับ CO ซึ่งจากทฤษฎีทางเทอร์โมไดนามิกจะต้องใช้อุณหภูมิไม่ต่ำกว่า 2000 องศาเซลเซียส แต่ในการทดลองจริงนั้นพบว่าจะต้องใช้อุณหภูมิในการเผาที่ประมาณ 2000 องศาเซลเซียสและใช้พลังงานทั้งกระบวนการสูงถึง 16800 กิโลจูลต่อโมล เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์โบรอนคาร์ไบด์ ด้วยเหตุนี้ในการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ จึงจำเป็นต้องใช้เครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสูง เช่น เตาเผาที่สามารถให้อุณหภูมิสูงถึง 2000 องศาเซลเซียส อีกทั้งผลข้างเคียงจากการใช้อุณหภูมิสูงทำให้ผงที่ได้เกาะตัวเป็นก้อน จำเป็นต้องทำการบดให้อนุภาคเล็กลงเพื่อนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นงาน ซึ่งขั้นตอนการบดในกรณีนี้ทำได้ลำบากเนื่องจากวัสดุมีความแข็งสูงมาก เป็นสาเหตุให้ต้นทุนในการผลิตสูง จากปัญหาดังกล่าว ทำให้นักวิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าวิธีคาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน โดยใช้สารตั้งต้นที่มีราคาและอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาไม่สูงมาก

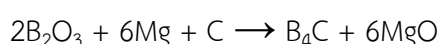
สารตั้งต้นเป็นปัจจัยในการสังเคราะห์ผงโบรอนคาร์ไบด์ อัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นที่ให้คาร์บอนและสารตั้งต้นที่ให้โบรอน ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของสารตั้งต้น รวมถึงอิทธิพลของสารตัวเติม ล้วนส่งผลต่อความบริสุทธิ์และลักษณะเฉพาะของผงที่สังเคราะห์ได้

Alizadeh และคณะ¹³ ได้ศึกษาและหาสัดส่วนของโบรอนออกไซด์ต่อคาร์บอนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์บริสุทธิ์ โดยใช้ถ่านกัมมันต์ (carbon active) และปิโตรเลียมโค้ก ขนาดเล็กกว่า 44 ไมโครเมตร เป็นสารตั้งต้นที่ให้คาร์บอน ซึ่งจากงานนั้นจะทราบสัดส่วนของกรดบอริกต่อสารตั้งต้นที่ให้คาร์บอนที่เหมาะสม ซึ่งได้แก่ 3.5 และ 3.3 สำหรับสารตั้งต้นที่เป็นปิโตรเลียมโค้กและถ่านกัมมันต์ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 1470 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วยังทราบข้อมูลเพิ่มเติมคือ การเติมโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) จะช่วยทำให้ปริมาณผลผลิต (yield) สูงขึ้น เนื่องจาก NaCl เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในบริเวณที่เป็นรูพรุนขนาดเล็กในสารผสมดังกล่าว ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น ส่งผลต่อการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ที่เพิ่มขึ้นและปริมาณคาร์บอนอิสระก็ลดลงอีกด้วย

Pratsinis และคณะ¹⁴ ได้ศึกษาอิทธิพลของอัตราการให้ความร้อนที่มีผลต่อเฟสที่เกิดขึ้นในระบบระหว่างการสังเคราะห์ผงโบรอนคาร์ไบด์ด้วยวิธีคาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน ในการสังเคราะห์นี้ใช้กรดบอริกและกราไฟต์เป็นสารตั้งต้น กำหนดให้ปริมาณกรดบอริกมากกว่าปริมาณสารสัมผัสและทำการสังเคราะห์ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน ผลจากงานวิจัยพบว่าการเพิ่มอัตราในการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วไปจนถึงอุณหภูมิที่สูงกว่าจุดเดือดของโบรอนออกไซด์ส่งผลให้เฟสของเหลวของโบรอนออกไซด์เปลี่ยนไปเป็นก๊าซโบรอนซบอไซด์ (B_2O_2) ได้รวดเร็วขึ้น ระยะเวลาที่เกิดเฟสของเหลวในระบบลดลง กลไกการเกิดเฟสโบรอนคาร์ไบด์ผ่านกระบวนการ nucleation-growth ซึ่งมักเกิดขึ้นในการให้อัตราความร้อนปกติจึงเกิดได้น้อยลง นั่นคือกลไกการเกิดเฟสโบรอนคาร์ไบด์ในสภาวะนี้เกิดด้วยกระบวนการแพร่ของแก๊สซึ่งแสดงอัตราการเปลี่ยนเฟสที่เร็วมาก

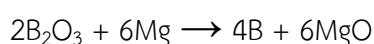
2.1.2.2 แมกนีซิโอเทอร์มิกรีดักชัน

การสังเคราะห์วิธีแมกนีซิโอเทอร์มิกรีดักชัน เป็นการสังเคราะห์โดยการทำปฏิกิริยาของโบรอนไตรออกไซด์ คาร์บอนและแมกนีเซียมดังสมการ⁶

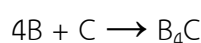


ปฏิกิริยาข้างต้นประกอบด้วย 2 ขั้นตอน

ขั้นตอนที่ 1



ขั้นตอนที่ 2



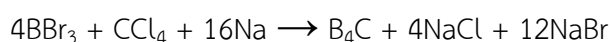
การเติมแมกนีเซียมส่งผลให้เกิดปฏิกิริยารวม (สมการบนสุด) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน มีค่าเอนทัลปีของปฏิกิริยาเท่ากับ -1141 kJ/mol สามารถเกิดขึ้นได้ที่ช่วงอุณหภูมิ 100-1200 องศาเซลเซียส ช่วยส่งเสริมให้การสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์เกิดขึ้นได้ ณ อุณหภูมิต่ำ¹⁵ อย่างไรก็ตาม ผงที่สังเคราะห์ได้จะมีสารประกอบของแมกนีเซียมเจือปนในปริมาณมาก จำเป็นต้องเพิ่มขึ้นขั้นตอนการล้างสารเจือปนดังกล่าวด้วยสารละลายกรด นับเป็นขั้นตอนที่ยุ่งยากและไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

2.1.2.3 การสังเคราะห์จากธาตุ

การสังเคราะห์จากธาตุนับเป็นวิธีที่ตรงไปตรงมาที่สุด โดยตามทฤษฎีแล้ว สมการ $4B + C \rightarrow B_4C$ สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิห้อง (-39 kJ/mol) อย่างไรก็ตามวิธีนี้ไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากสารตั้งต้นมีราคาสูง เกิดการสูญเสียโบรอนระหว่างการสังเคราะห์เป็นจำนวนมาก นอกจากนี้ การสังเคราะห์ได้เป็นโบรอนคาร์ไบด์บริสุทธิ์ในทางปฏิบัติต้องทำที่อุณหภูมิสูงกว่า 1400 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศหรือในแก๊สเฉื่อย⁶ นับเป็นวิธีที่ไม่เหมาะสมในเชิงอุตสาหกรรมและนิยมใช้เฉพาะสำหรับการสังเคราะห์ในกรณีพิเศษ

2.1.2.4 ปฏิกิริยาสถานะของเหลว

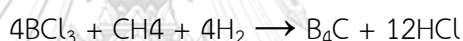
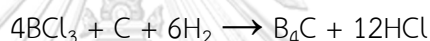
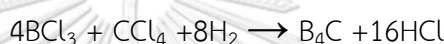
วิธีนี้เป็นการสังเคราะห์ที่ได้ผงโบรอนคาร์ไบด์ที่มีขนาดเล็กและละเอียด สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์อยู่ในสถานะของเหลว การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีชื่อเรียกเฉพาะหลายชื่อ ได้แก่ hydrothermal หรือ solvothermal process หรือ coreduction method วิธีนี้เป็นวิธีที่สามารถสังเคราะห์สารได้ที่อุณหภูมิต่ำที่สุดในวิธีการสังเคราะห์ที่กล่าวมา โดย Shi และคณะ⁴ ได้ทำการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์จากโบรอนไตรโบไมด์ (BBr_3) และคาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl_4) โดยมีโซเดียมเป็นตัวรีดิวซ์ ทำปฏิกิริยาใน autoclave ที่ 450 องศาเซลเซียส อนุภาคโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้เป็นรูปร่างกลม การเกิดปฏิกิริยาแสดงตามสมการด้านล่าง



2.1.2.5 ปฏิกิริยาสถานะแก๊ส

การสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์จากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโบรอนและคาร์บอนในสถานะแก๊ส เป็นวิธีที่นิยมใช้เพื่อเคลือบผิวหน้าวัสดุอื่น โดยโบรอนคาร์ไบด์ที่ได้จะมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร

สารตั้งต้นที่ใช้เป็นแหล่งให้โบรอนมักเป็นโบรอนเฮไลด์ ได้แก่ BCl_3 , BBr_3 และ BI_3 สารที่นิยมใช้มากที่สุดคือ BCl_3 เนื่องจากว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ส่วนแหล่งให้คาร์บอนนั้นจะเป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอน ได้แก่ CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 และ CCl_4 โดยระหว่างการสังเคราะห์จะมีการควบคุมอุณหภูมิและความดัน ไฮโดรเจนในบรรยากาศนั้นจะทำปฏิกิริยากับสารกลุ่มฮาโลเจน ปฏิกิริยาการเกิดโบรอนคาร์ไบด์จาก BCl_3 กับ CCl_4 เป็นไปดังสมการ⁶



ยกตัวอย่างงานวิจัยที่ใช้วิธีการนี้ในการสังเคราะห์ เช่น Clifton และคณะ¹⁵ ได้ศึกษาการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ด้วยปฏิกิริยาในสถานะแก๊สระหว่างโบรอนออกไซด์กับไฮโดรคาร์บอน ที่อุณหภูมิ 700 และ 1600 องศาเซลเซียส ขนาดของโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในช่วง 0.05-0.25 ไมโครเมตร เช่นเดียวกับ Cree และคณะ¹⁶ โบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีขนาดเล็กและมีพื้นผิว ≥ 100 ตารางเมตรต่อกรัม

2.1.2.6 การสังเคราะห์จากสารพอลิเมอร์

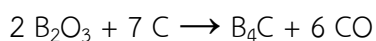
การนำสารอินทรีย์มาใช้สังเคราะห์เป็นวัสดุเซรามิกได้รับความสนใจและมีการวิจัยพัฒนาอย่างกว้างขวาง ซึ่งในการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ด้วยวิธีนี้นั้น อุณหภูมิในการสังเคราะห์จะอยู่ในช่วง 1000-1500 องศาเซลเซียส การสังเคราะห์มักทำในสุญญากาศหรือแก๊สเฉื่อย

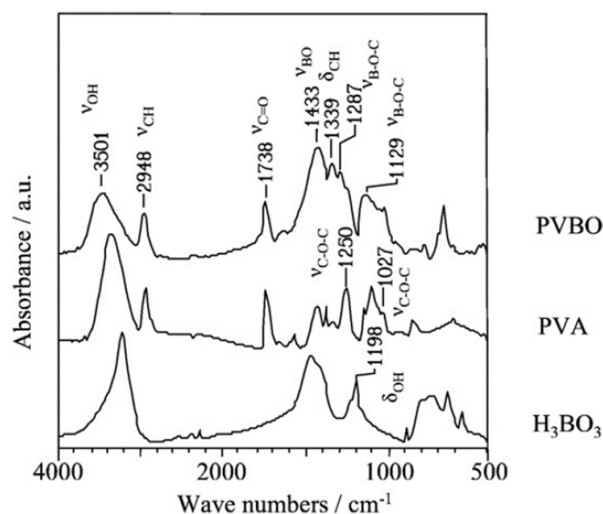
ข้อมูลสิทธิบัตรของอเมริกาหมายเลข 3 885 022¹⁷ ได้อธิบายกระบวนการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์จากการดบอริกและน้ำตาล โดยเริ่มจากการละลายสารลงในเอทิลีนไกลคอล นำไปอบและเผาไล่คาร์บอนส่วนเกินในบรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จากนั้นนำมาผงที่ได้มาบดและเผาให้เกิดปฏิกิริยาอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1700

องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยโบรอนคาร์ไบด์ขนาดเล็กปะปนกับสารที่ไม่เกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Sinha และคณะ¹⁸ ที่สามารถสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ด้วยกรดบอริกกับสารอินทรีย์ คือ กรดซิตริก ที่อุณหภูมิต่ำเพียง 1450 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ก็มีงานวิจัยอีกมากมายที่ทำการปรับเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นตัวอื่น

ในปี 2004 Mondal และคณะ¹ ได้ศึกษาการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิต่ำโดยเลือกใช้กรดบอริกกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) เป็นสารตั้งต้นจากผลการศึกษาพบว่าสามารถสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ได้ที่อุณหภูมิ 400 และ 800 องศาเซลเซียส มีรูปผลึกออโทรอมบิก จากงานวิจัยนี้ยืนยันว่าการนำสารอินทรีย์มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สามารถลดต้นทุนและอุณหภูมิได้จริง

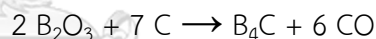
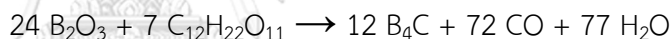
ในปี 2008 Yanase และคณะ¹⁹ ได้ศึกษาการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์โดยใช้ PVA เป็นแหล่งให้คาร์บอนและได้รายงานว่า ระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ผงโบรอนคาร์ไบด์โดยทั่วไปนั้น โบรอนจะเกิดการระเหยเป็นแก๊สโบรอนซบออกไซด์สูญหายออกไปจากระบบส่งผลให้ผงที่สังเคราะห์ได้มีคาร์บอนอิสระหลงเหลืออยู่ จากรูปที่ 2.3 ซึ่งแสดงผล FTIR ของสารผสมกรดบอริกและ PVA พบแถบดูดกลืนพลังงานแสดงพันธะ B-O-C ซึ่งเป็นหลักฐานยืนยันปฏิกิริยา esterification หรือ cross-linking ระหว่างกรดบอริกและ PVA เกิดเป็นพอลิไวนิลบอเรท (PVBO) การเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวนี้จะช่วยลดปัญหาการระเหยของโบรอนโดยเมื่อทำการเผาไฟโรไลซิสสารผสมกรดบอริกและ PVA แล้วนำผงที่ผ่านการเผามาคำนวณค่า C/B_2O_3 ค่าที่ใกล้เคียง 3.5 จะเป็นค่าที่เหมาะสม สามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นโบรอนคาร์ไบด์ดังสมการ





รูปที่ 2.3 FTIR-spectra แสดงพันธะ B-O-C จากปฏิกิริยาระหว่างกรดบอริกกับ PVA¹⁹

ในปี 2009 Pilladi และคณะ¹⁰ ได้สังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์โดยใช้บอรอนออกไซด์กับน้ำตาลเป็นสารตั้งต้น กลไกการสังเคราะห์เริ่มจากน้ำตาลเกิดการแตกตัว จากนั้นจะทำปฏิกิริยากับบอรอนออกไซด์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโบรอนคาร์ไบด์ ดังสมการ

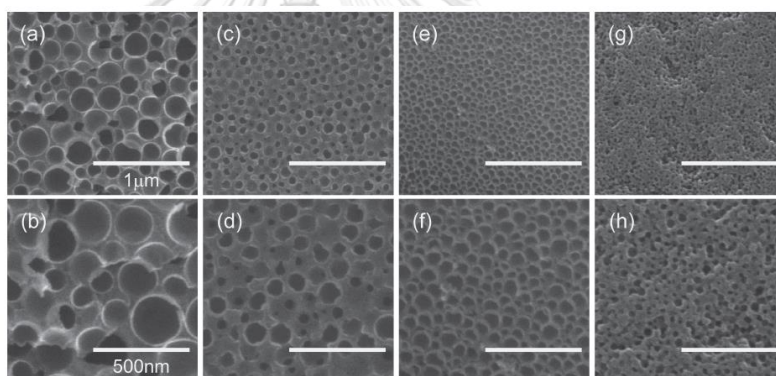


แต่ในการสังเคราะห์นั้นไม่เป็นไปตามสมการข้างต้น เนื่องจากอัตราส่วนระหว่าง C/B ของสารก่อนเผา นั้นต่ำกว่าปริมาณสารสัมพันธ์ตามสมการ (1.91) และเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบค่า C/B กับปริมาณคาร์บอนอิสระจากการสังเคราะห์จะพบว่า เมื่อ C/B มีค่าสูงปริมาณคาร์บอนอิสระจะน้อยลง แสดงรายละเอียดดังตารางที่ 2.1

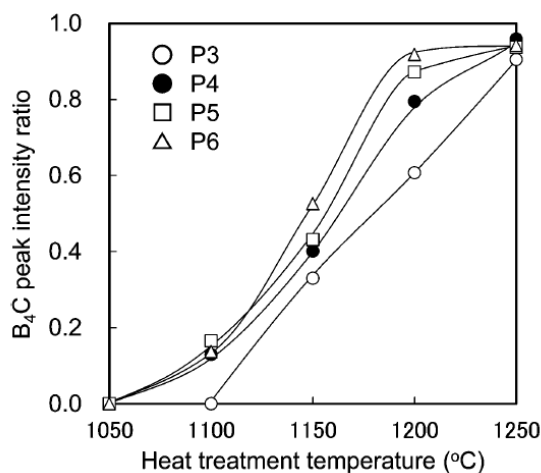
ตารางที่ 2.1 C/B ratio ก่อนเผา และปริมาณคาร์บอนอิสระจากการสังเคราะห์ ของตัวอย่างที่มีปริมาณคาร์บอนต่างกัน¹⁰

ตัวอย่าง	C/B ratio	คาร์บอนอิสระ (%wt)
XBS5	1.58	30.9
XBS6	1.68	23.4
XBS7	1.77	28.8
XBS8	1.73	29.8

และในปีเดียวกันนี้ Kakiage และคณะ²⁰ ได้ศึกษาอิทธิพลของปริมาณของสารตั้งต้นที่มีต่อจุลโครงสร้างของโบรอนคาร์ไบด์ โดยทำการปรับเปลี่ยนสัดส่วนโดยโมลของกรดบอริกต่อ PVA จาก 1:3 ถึง 1:6 และควบคุมค่า C/B₂O₃ ด้วยกระบวนการไพโรไลซิสให้มีค่าใกล้เคียง 3.5 จากผลการศึกษาพบว่า เมื่อปรับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกกับ PVA ให้สูงขึ้น (1:6) ขนาดของรูพรุนที่พบหลังจากการล้างโบรอนออกไซด์จะมีขนาดใกล้เคียงกัน และมีขนาดเล็ก (รูปที่ 2.4) และเมื่อเปรียบเทียบโบรอนคาร์ไบด์ที่ได้หลังการเผา พบว่าที่สัดส่วนโดยโมล 1:6 มีค่าสัดส่วนความเข้มของพีคโบรอนคาร์ไบด์จากการตรวจสอบด้วย XRD สูงที่สุด (รูปที่ 2.5) ผู้วิจัยได้อธิบายผลที่เกิดขึ้นนี้ว่าปริมาณของ PVA ที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้โบรอนออกไซด์ถูกหลายล้อมไปด้วย PVA ซึ่งเป็นสถานะที่เอื้อให้โบรอนออกไซด์กระจายตัวทำปฏิกิริยาได้ดีขึ้นและสม่ำเสมอ ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มิกดีขึ้น เป็นไปได้เร็วขึ้น

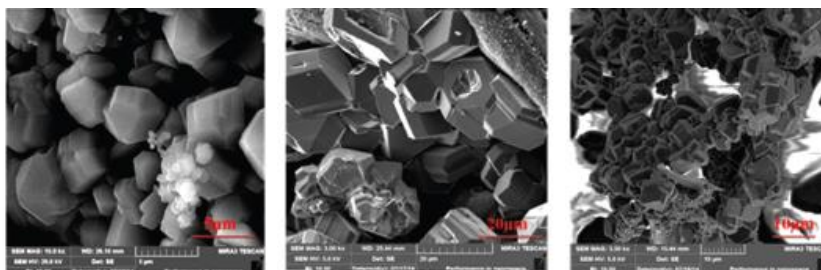


รูปที่ 2.4 โครงสร้างจุลภาคของสารก่อนเผาหลังจากล้างโบรอนออกไซด์ออกด้วยน้ำ ที่สัดส่วนกรดบอริกต่อ PVA เท่ากับ (a) และ (b) = 1:3, (c) และ (d) = 1:4, (e) และ (f) = 1:5, (g) และ (h) = 1:6²⁰



รูปที่ 2.5 สัดส่วนความเข้มข้นของฟิคโบรอนคาร์ไบด์จากการตรวจสอบด้วย XRD ที่อัตราส่วนกรดบอริกต่อ PVA เท่ากับ 1:3-6 (P3-P6) ณ อุณหภูมิต่าง ๆ²⁰

ในปี 2015 Maqbool และคณะ²¹ ได้ได้นำสารในกลุ่มแซคคาไรด์ 3 ชนิด ได้แก่ กลูโคส เซลลูโลส และแป้ง มาใช้เป็นสารตั้งต้นที่ให้คาร์บอนในการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ และเปรียบเทียบอิทธิพลที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าโครงสร้างจุลภาคของโบรอนคาร์ไบด์นั้นมีความแตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.6 โดยโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์จากเซลลูโลสจะมีรูปร่างผลึกเป็นแบบ equiaxial ในขณะที่โบรอนคาร์ไบด์จากกลูโคสและแป้งจะมีรูปร่างและขนาดผลึกที่หลากหลายเนื่องจากโครงสร้างของเซลลูโลสนั้นมีลักษณะร่างแหที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบจึงทำให้โบรอนและคาร์บอนมีการกระจายตัวสม่ำเสมอ นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบสัดส่วนความเข้มข้นของฟิคโบรอนคาร์ไบด์ (รูปที่ 2.7) ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส โบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์จากเซลลูโลสยังมีค่าสูงที่สุด

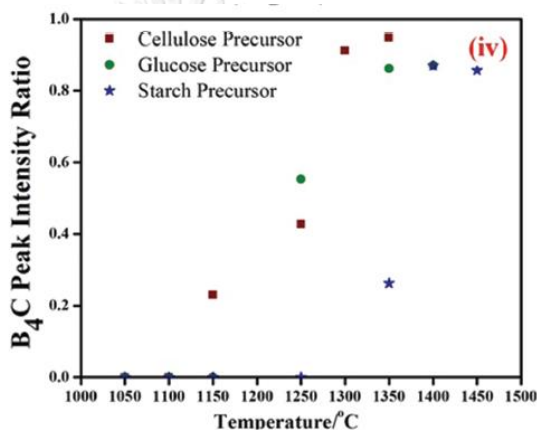


(ก)

(ข)

(ค)

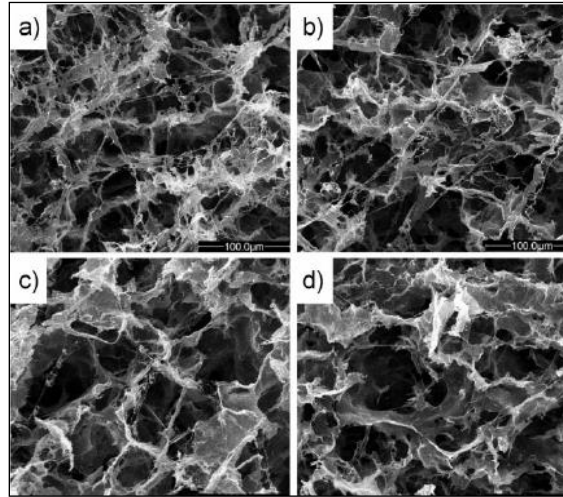
รูปที่ 2.6 โครงสร้างจุลภาคของโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จาก (ก) เซลลูโลส (ข) กลูโคส และ (ค) แป้ง²¹



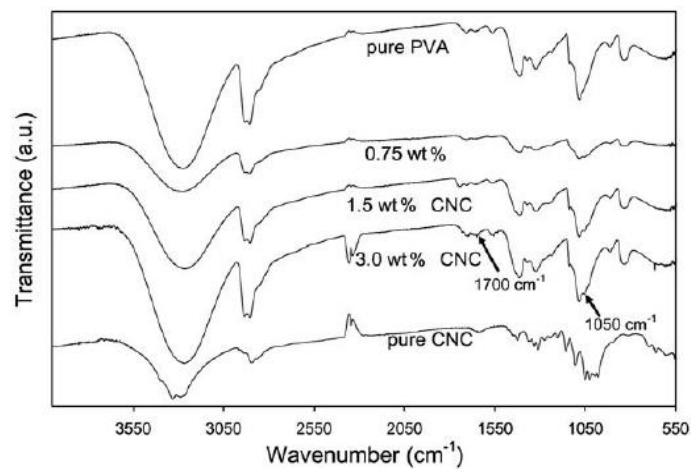
รูปที่ 2.7 สัดส่วนความเข้มของพีคโบรอนคาร์ไบด์ ที่สังเคราะห์ได้จากเซลลูโลสกลูโคสและแป้ง²¹

ผลจากงานวิจัยนี้ทำให้ผู้วิจัยสนใจนำเซลลูโลสมาใช้เป็นแหล่งให้คาร์บอน และจากการศึกษาสมบัติของเซลลูโลสทำให้ทราบว่า การผสมเซลลูโลสให้เข้ากันกับสารอื่นนิยมใช้กระบวนการแช่แข็ง-ละลาย เพื่อให้เซลลูโลสเกิดการดูดซึมน้ำที่ผิวหรือบวมตัว ตัวอย่างงานวิจัยของ Wang และคณะ²² ได้นำกระบวนการแช่แข็ง-ละลายมาใช้เพื่อผสมเซลลูโลสให้เข้ากันกับโครงสร้างฟองน้ำของแป้ง/PVA โดยได้ทำการปรับเปลี่ยนจำนวนรอบในการแช่แข็ง-ละลายและสังเกตผลที่เกิดขึ้น จากรูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างที่จุลภาคสารจากกระบวนการแช่แข็ง-ละลายจำนวนรอบต่าง ๆ พบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการแช่แข็ง-ละลายผนังของโครงสร้างจะฟูหนาขึ้น และรูพรุนภายในโครงสร้างใหญ่ขึ้น แสดงให้เห็นว่าเซลลูโลสเกิดการบวมตัวและเข้ากันกับโครงสร้างฟองน้ำแป้ง/PVA นอกจากงานวิจัยนี้ Abibol และคณะ²³ ได้รายงานการนำกระบวนการแช่แข็ง-ละลายมาใช้ในการผสมเซลลูโลสกับไฮโดรเจล PVA ซึ่งกระบวนการนี้นอกจากจะช่วยให้สารผสมเป็นเนื้อเดียวกันแล้ว จากผล FT-IR แสดงให้เห็นว่ากระบวนการนี้ช่วยทำให้สารทั้งสองเกิดพันธะระหว่างกันอีกด้วย จากรูปที่

2.9 จะเห็นว่าที่ช่วงเลขคลื่น $3050-3555\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นช่วงการดูดกลืนพลังงานของพันธะระหว่าง OH กับ H เกิดการเปลี่ยนแปลงในลักษณะผสมผสานระหว่าง PVA และ CNC



รูปที่ 2.8 โครงสร้างจุลภาคของแป้ง/PVA ที่ผสมกับเซลลูโลสด้วยวิธีแช่แข็ง-ละลายที่จำนวนรอบแตกต่างกัน : (a) 5 รอบ (b) 10 รอบ (c) 15 รอบ และ (d) 20 รอบ²³



รูปที่ 2.9 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR Spectroscopy ของนาโนเซลลูโลส (CNC) กับ PVA ไฮโดรเจล²³

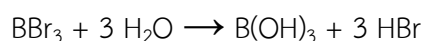
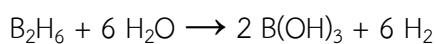
2.2 สารตั้งต้น

2.2.1 กรดบอริก

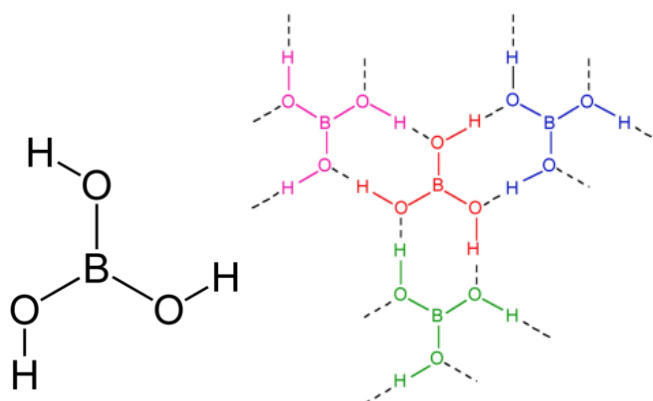
กรดบอริก หรือ sassolite ถูกค้นพบโดย Wilhelm Homberg จากปฏิกิริยาระหว่าง borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) กับกรดไฮดรอกลอลิก ดังสมการ



จากปฏิกิริยาจะเห็นว่ากรดบอริกเกิดร่วมกับไฮเดียมคลอไรด์และน้ำ นอกจากนี้กรดบอริกยังอาจสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ boron trihalides (BBr_3) หรือ diborane (B_2H_6) ดังสมการ²⁴



กรดบอริก มีสูตรทางเคมี คือ H_3BO_3 หรือ BH_3O_3 หรือ B(OH)_3 มีโครงสร้างเคมีแสดงดังรูปที่ 2.10 ลักษณะโดยทั่วไปของกรดบอริกจะอยู่ในรูปผงสีขาว ไม่มีกลิ่น และมีสมบัติทางกายภาพแสดงในตารางที่ 2.2

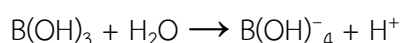


รูปที่ 2.10 โครงสร้างโมเลกุลของกรดบอริก (ซ้าย) และพันธะไฮโดรเจนภายในโครงสร้าง (ขวา)²⁵

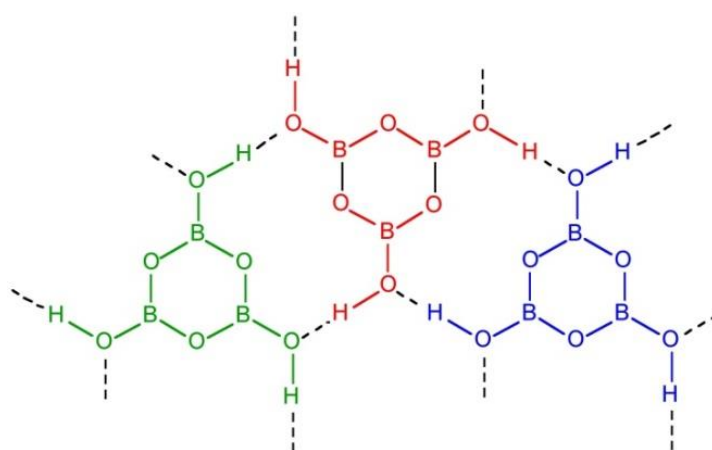
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของกรดบอริก²⁵

สมบัติต่างๆ	ผลการทดสอบ
มวลโมเลกุล	61.831 กรัม/โมล
จุดเดือด	300 องศาเซลเซียส
จุดหลอมเหลว	171 องศาเซลเซียส
ความดันไอ	1.6×10^{-6} mmHg ที่ 25 องศาเซลเซียส
pH	5.1
ค่าคงที่ในการแตกตัว	5.8×10^{-10} ที่ 25 องศาเซลเซียส
ความคงตัว	มีความเสถียรใต้อุณหภูมิปกติ

กรดบอริกมีสมบัติละลายน้ำได้ โดยในสารละลายกรดบอริกจะแตกตัวเป็นไอออน $B(OH)_4^-$ และ H^+ ดังสมการ



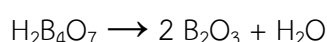
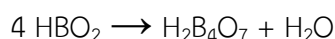
และเมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายกรดบอริกถึง $170^\circ C$ น้ำจะระเหยและกรดบอริกเกิดปฏิกิริยากลายเป็น metaboric acid (HBO_2) ดังสมการ และมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.11



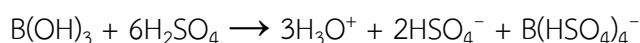
รูปที่ 2.11 แสดงโครงสร้างของ HBO_2 ²⁶

HBO_2 มีลักษณะเป็นผงสีขาว มีโครงสร้างผลึกคิวบิกละลายน้ำและมีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 236 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึง 300 องศาเซลเซียส น้ำจะออกจากโครงสร้าง (dehydrate)

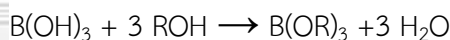
และเกิดเป็น tetraboric acid หรือเรียกอีกชื่อว่า pyroboric acid ($H_2B_4O_7$) ซึ่งในบางครั้งเมื่อกล่าวถึงกรดบอริก อาจหมายถึงสารประกอบเหล่านี้ เมื่อให้ความร้อนต่อไป $H_2B_4O_7$ จะแตกตัวได้ผลิตภัณฑ์เป็นโบรอนคาร์ไตรออกไซด์ (B_2O_3) นิยมเรียกว่าโบรอนออกไซด์ โดยโบรอนออกไซด์มีลักษณะเป็นได้ทั้งสถานะของแข็ง ของเหลวและแก๊ส ขึ้นกับสภาพแวดล้อมปฏิกิริยาการเกิด $H_2B_4O_7$ และโบรอนออกไซด์เป็นไปตามสมการต่อไปนี้²⁷



ปฏิกิริยาระหว่างกรดบอริกกับสารประกอบอินทรีย์ที่มี hydroxyl group เช่น กลีเซอรอล หรือ mannitol จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นกรดเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาระหว่างกรดบอริกกับ mannitol พบว่าหลังปฏิกิริยา pH ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีค่าลดลง เนื่องจากการก่อตัวของ chelate $[(OH)_4C_6H_8O_2]_2B$ กรดบอริกสามารถละลายในกรดกำมะถัน (H_2SO_4) เกิดปฏิกิริยาดังสมการ



นอกจากนี้กรดบอริกยังสามารถทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น borate ester ($B(OR)_3$) โดย R คือ alkyl หรือ aryl group ดังสมการ

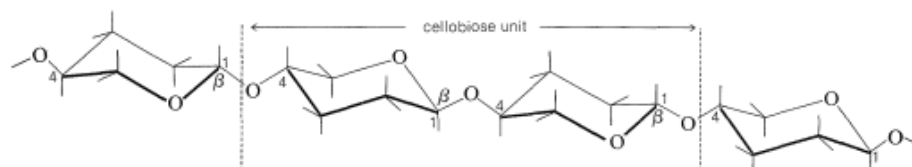


2.2.2 เซลลูโลส

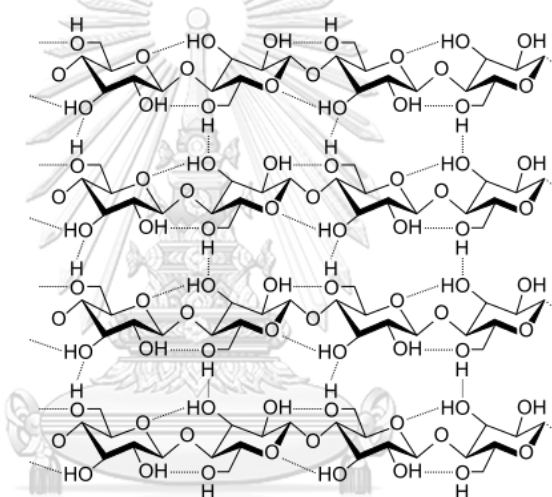
เซลลูโลสจัดเป็นวัสดุพอลิเมอร์ มีหน่วยย่อยหรือ repeating unit ที่เรียกว่า เซลลูโลส (cellobiose) เป็นกลูโคสที่โครงสร้างเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคซิดิก (glycosidic linkage) ในตำแหน่ง β -(1,4) glycoside linkages ทำให้ลักษณะของโมเลกุลในสายโซ่เซลลูโลสบิดตัวสลับขึ้นลง แล้วเรียงตัวกันเป็นเส้นตรง ดังรูปที่ 2.12 สูตรทางเคมีของเซลลูโลส คือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ เป็นกลูโคสชนิด แอนไฮโดรกลูโคไพรานอส ที่อยู่ในรูป β -D-glucopyranose ซึ่งเป็นคาร์โบไฮเดรตชนิดพอลิแซ็กคาไรด์

ในแต่ละหน่วยย่อยของเซลลูโลสประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH group) จำนวนมาก จากกลูโคสจึงทำให้สายโซ่เซลลูโลสเกาะกันอย่างแข็งแรง ด้วยพันธะไฮโดรเจน และด้วยพันธะ 1,4 glycoside linkages ทำให้เซลลูโลสมีลักษณะเป็นโซ่ตรงเรียงขนานกันและสร้างพันธะไฮโดรเจนสลับไปมาเป็นร่างแห ดังรูปที่ 2.13 ด้วยเหตุนี้เซลลูโลสจึงมักมีความเป็นผลึกและมีความแข็งแรงสูง แต่

เนื่องจากเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ซึ่งประกอบไปด้วยหน่วยซ้ำจำนวนมากมีน้ำหนักโมเลกุลสูงในหลักหมื่นกรัมต่อโมล จึงทำให้สายโซ่ไม่สามารถเกิดเป็นผลึก 100% ได้ เราจึงพบเซลลูโลสที่มีสัดส่วนความที่เป็นผลึกร้อยละ 60 ถึง 80 และในโครงสร้างมีส่วนที่จัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบหรือบริเวณอสัณฐาน (amorphous region) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าส่วนที่เป็นผลึก²⁸⁻²⁹



รูปที่ 2.12 หน่วยย่อยหรือเซลลูไบโอสของเซลลูโลส³⁰



รูปที่ 2.13 การจัดเรียงตัวและพันธะไฮโดรเจนในโครงสร้างเซลลูโลส³⁰

โดยทั่วไปแล้วเราจะพบเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบในเซลล์พืชสีเขียว แบบที่เรียและราบางชนิด ในผนังเซลล์พืช เช่น ผัก ผลไม้ เมล็ดธัญพืช หรือเส้นใย จะประกอบด้วยโครงสร้างพอลิเมอร์ 3 ชนิดคือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน โดยปริมาณเซลลูโลสในพืชจะขึ้นกับอายุของพืชและชนิดพืช ในพืชที่มีการเจริญเติบโตแตกต่างกันและต่างชนิดกันจะมีปริมาณเซลลูโลสแตกต่างกันไป แสดงดังตารางที่ 2.3 โดยทั่วไปเซลลูโลสจะถูกพบในพืชร่วมกับเฮมิเซลลูโลสและเพกทิน สารทั้งสามชนิดนี้ทำหน้าที่เสริมความแข็งแรงให้กับโครงสร้างของกิ่งก้านและลำต้น นอกจากนี้เซลลูโลสจัดเป็นเส้นใยอาหาร (dietary fiber) ชนิดที่ไม่ละลายในน้ำและไม่สามารถย่อยได้ด้วยเอนไซม์ในระบบทางเดินอาหารของมนุษย์และสัตว์กระเพาะเดี่ยว แต่สามารถย่อยในสัตว์กินหญ้าโดยอาศัยแบคทีเรียในกระเพาะอาหารเป็นตัวย่อย เมื่อย่อยแล้วจะได้น้ำตาลกลูโคส แต่ถ้ากระบวนการย่อยเกิดไม่สมบูรณ์จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเซลลูไบโอส

ตารางที่ 2.3 สัดส่วนองค์ประกอบของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินในพืช³¹

วัตถุดิบ	องค์ประกอบในพืช		
	เซลลูโลส	เฮมิเซลลูโลส	ลิกนิน
ฟางข้าว	32.1	24.0	12.5
ฟางข้าวสาลี	30.5	28.4	18.0
ชานอ้อย	33.4	30.0	18.9
ซังข้าวโพด	45.0	35.0	15.0
ต้นปาล์ม	37.14	30.59	22.32
ต้นมันสำปะหลัง	32.2	13.85	26.96

เซลลูโลสที่พบในธรรมชาติและจากการสังเคราะห์มีองค์ประกอบทางเคมีเหมือนกัน แตกต่างที่น้ำหนักโมเลกุล อย่างไรก็ตาม สมบัติทางกายภาพของเซลลูโลสแต่ละชนิดก็ยังคงใกล้เคียงกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพของเซลลูโลส³²

สมบัติ	เซลลูโลส
ความถ่วงจำเพาะ	
ในเฮปแทน	1.540
ในเบนซิน	1.570
ในน้ำ	1.604-1.609
ความหนาแน่น	
ส่วนผลึก	1.590-1.630
ส่วนอสัณฐาน	1.48-1.489
ค่าความร้อนจำเพาะ (J/g°C)	1.22
จุดติดไฟ (°C)	>290

เซลลูโลสประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก มีจุดที่ว่องไวการเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง 2, 3 และ 6 ซึ่ง ณ ตำแหน่งนี้หากไม่เกิดพันธะเคมีกับสารอื่นก็จะเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่เซลลูโลสด้วยกัน จึงทำให้เซลลูโลสมีความเป็นผลึกสูง นอกจากนี้หมู่ไฮดรอกซิลในสายโซ่เซลลูโลสทำให้เซลลูโลสสามารถดูดความชื้นได้ดี เมื่อนำเซลลูโลสไปทำปฏิกิริยากับกรดอะซิติกจะเกิดเป็นเซลลูโลสอะซิเตท (cellulose acetate) ได้ง่าย การมีหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างทำให้เซลลูโลสไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทั้งกับกรดและด่าง แต่จะเกิดในลักษณะการบวมตัวเนื่องจากมีความเป็นผลึกและปริมาณพันธะไฮโดรเจนสูง ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนโปรตรอนระหว่างกรดหรือด่างกับเซลลูโลส และการเคลื่อนที่จากตำแหน่งเดิม (shift) ของพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุลเซลลูโลสเมื่อเกิดการแลกเปลี่ยนโปรตรอนกระบวนการทั้งสองนี้เกิดขึ้นสลับกันโดยต่อเนื่องทำให้ไม่สามารถเกิดการละลายอย่างสมบูรณ์ได้

เซลลูโลสไม่ละลายในน้ำหรือในตัวทำละลายทั่วไป เกิดเพียงการดูดซับน้ำที่ผิวทำให้เกิดการบวมตัว โดยการบวมตัวจะเกิดมากหรือน้อยนั้นขึ้นกับสภาพผิวของตัวทำละลาย หากสภาพผิวของตัวทำละลายสูงจะทำให้เซลลูโลสบวมตัวได้มาก โดยทั่วไปเซลลูโลสจะบวมตัวในด่างได้มากกว่ากรดเกลือ น้ำ และตัวทำละลายอินทรีย์ตามลำดับ ซึ่งการบวมตัวของเซลลูโลสเกิดจากการดูดซับน้ำที่ผิวบริเวณหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งทำให้ส่วนที่เป็นผลึกของเซลลูโลสลดลง ส่งผลให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาเคมีเพิ่มขึ้น โดยการบวมนั้น มี 2 แบบ คือ บวมระหว่างผลึก และบวมบริเวณภายในผลึกซึ่งการบวมระหว่างผลึกมักเกิดขึ้นหลังจากบริเวณอสัณฐานได้เกิดปฏิกิริยาและบวมไปแล้ว จึงตามด้วยการบวมระหว่างผลึก และบวมภายในผลึกตามลำดับ

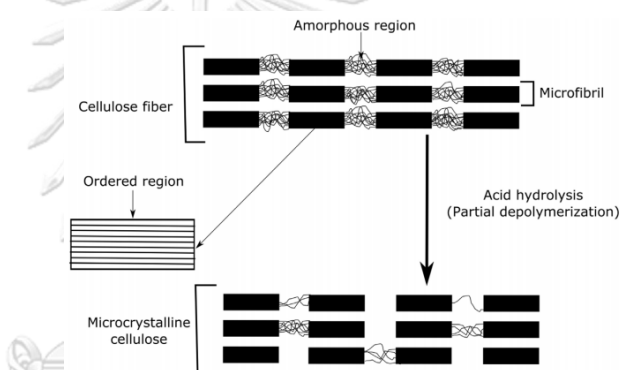
เนื่องจากเซลลูโลสมีจุดหลอมตัวค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงเกิดการศึกษาค้นคว้าเพื่อหาตัวทำละลายที่สามารถละลายเซลลูโลสได้สมบูรณ์เพื่อทำการละลายเซลลูโลสแล้วนำไปอัดขึ้นรูปเป็นวัสดุต่างๆได้ โดยตัวทำละลายเฉพาะในปัจจุบันที่สามารถละลายเซลลูโลสได้สมบูรณ์คือ ลิเทียมคลอไรด์/ ไดมethyl แอเซตาไมด์, เอ็น-เอทิลมอโฟลีน-เอ็น-ออกไซด์ (NMNO) และ อัลคาไลน์ไฮดรอกไซด์/ยูเรีย เป็นต้น

ไมโครคริสทอลลีนเซลลูโลส (microcrystalline cellulose)³³

ไมโครคริสทอลลีนเซลลูโลส คือ เซลลูโลสที่มีสายโซ่สั้นกว่าเซลลูโลสในธรรมชาติ ผลิตโดยการย่อย α -cellulose ที่ได้จากเส้นใยพืชด้วยกรดจนได้ microcrystalline cellulose ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

ไมโครคริสตอลลีนเซลลูโลสนิยมใช้เป็นสารตัวเติมในผลิตภัณฑ์อาหาร (food additive) หลายชนิด เช่น ไอศกรีม เบเกอรี่ เครื่องดื่ม ผลิตภัณฑ์นม อาหารผง เครื่องดื่มผง โดยทำหน้าที่เป็น สารคงตัวในผลิตภัณฑ์อิมัลชันอย่างเช่น เบเกอรี่ ไอศกรีม หรือใช้ทดแทนสารให้ความมันในผลิตภัณฑ์ ไขมันต่ำ นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นสารดูดความชื้น ป้องกันการเกาะตัวเป็นก้อนในผลิตภัณฑ์ที่เป็น ผง และใช้เป็นสารเพิ่มเนื้อผลิตภัณฑ์ในการผลิตเม็ดยาหรือใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตเครื่องสำอาง เป็นต้น

การผลิตไมโครคริสตอลลีนเซลลูโลส เป็นกระบวนการลดขนาดสายโซ่เซลลูโลสด้วยการไฮโดรไลซ์ด้วยกรดหรือเอนไซม์ ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลในบริเวณออสัณฐานของเซลลูโลสจะถูกออกซิไดส์ส่งผลให้เกิดการสลายตัวของพันธะบริเวณ 1, 4 glycosidic ตรงบริเวณโครงสร้างออสัณฐานตามด้วยการสลายตัวพันธะ 1, 4 glycosidic ที่บริเวณเป็นผลึก ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาขณะเตรียมไมโครคริสตอลลีนเซลลูโลส³³

2.3 กระบวนการแช่แข็ง-ละลาย (Freezing-Thawing technique)

กระบวนการแช่แข็ง-ละลาย มักถูกนำมาใช้ เพื่อทดสอบความทนทานต่อการผุกร่อนของวัสดุ ที่ใช้งานภายนอกอาคาร ในขั้นตอนการแช่แข็ง วัสดุที่มีน้ำหรือความชื้นภายในโครงสร้าง (ตั้งแต่ระดับ โมเลกุล จนถึงระดับจุลภาค) จะเกิดการขยายตัวเนื่องจากการเปลี่ยนสถานะเป็นน้ำแข็ง ส่งผลให้ โครงสร้างเกิดเป็นรูพรุน และเมื่อทำการแช่แข็ง-ละลายสลับกันวนซ้ำๆ เป็นวัฏจักรจะทำให้เกิดแรงดัน ภายในวัสดุมากขึ้นจนถึงจุดที่วัสดุไม่สามารถทนต่อแรงดันนั้นได้ ชิ้นงานจะแตกออกจากกันหรือร่อน เป็นผงในที่สุด³²⁻³⁴

นอกจากนี้กระบวนการแช่แข็ง-ละลาย ยังนิยมใช้ในการเตรียมเซลลูโลสแอโรเจล โดยนำ เซลลูโลสมาละลายในตัวทำละลายที่สามารถละลายเซลลูโลสได้เกือบสมบูรณ์ เช่น โซเดียมไฮดรอก

ไซต์ แล้วนำเข้าสู่กระบวนการแช่แข็ง โดยศึกษาจำนวนรอบการแช่แข็ง-ละลาย ต่อการเพิ่มรูปพรุนในเนื้อเซลลูโลสและขยายรูปพรุนให้มีจำนวนมากและใหญ่เพียงพอต่อการนำไปใช้ในงาน

เป็นที่ทราบกันดีว่าเซลลูโลสไม่ละลายได้ยากในน้ำ แต่ละลายได้บ้างหรือบวมตัวในสารละลายกรดหรือด่างที่อุณหภูมิต่ำ โดยทั่วไปเซลลูโลสจะเกิดการบวมตัวในกรดหรือด่างที่อุณหภูมิต่ำกว่าศูนย์องศาเซลเซียส ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้กรดเข้าทำปฏิกิริยากับเซลลูโลส โดยการเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มเกิดจากการแพร่ของสารละลายกรดเข้าไปที่ผิวของเซลลูโลสในบริเวณออสซิลอน จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดกับเซลลูโลสที่หมู่ไฮดรอกซิล ทำให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของสายโซ่เซลลูโลสแต่ละเส้นลดลง สายโซ่เซลลูโลสที่เคยเกาะตัวกันอย่างหนาแน่นเป็นผลึกจะค่อยๆคลายตัวออกจากกันและมีสารละลายกรดเข้าไปแทรกแทนที่ ทำให้ลักษณะทางกายภาพเกิดเป็นการบวมตัว หลังจากนั้นเมื่อนำสารละลายกรดผสมเซลลูโลสไปผ่านกระบวนการแช่แข็ง จะทำให้น้ำจากสารละลายกรดหรือความชื้นภายในโครงสร้างเซลลูโลสเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งและเกิดการขยายตัว น้ำแข็งที่แทรกในโครงสร้างเซลลูโลสทำให้เกิดช่องว่างทางกายภาพหรือรูปพรุนเพิ่มขึ้น จากนั้นเมื่อนำสารละลายกรดผสมเซลลูโลสมาละลายที่อุณหภูมิห้อง รูปพรุนของเซลลูโลสที่เกิดจากน้ำแข็งขยายตัวจะยังคงสภาพไว้โดยน้ำแข็งจะละลายกลับเป็นของเหลว ในขณะเดียวกันกรดก็สามารถเวียนแพร่เข้าไปพบกับเซลลูโลสเพื่อเกิดปฏิกิริยาต่อไป เมื่อนำสารผสมไปแช่แข็ง-ละลายซ้ำๆ เป็นวัฏจักรจะเกิดปฏิกิริยาและกระบวนการดังที่กล่าวมาเพิ่มขึ้น รูปพรุนและพันธะระหว่างกรดกับเซลลูโลสจะเพิ่มขึ้นจากบริเวณผิวเซลลูโลสเข้าไปในเนื้อเซลลูโลสจึงทำให้สาผสมที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น

บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งทำการสังเคราะห์ผงโบรอนคาร์ไบด์ โดยวัตถุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์ประกอบด้วยกรดบอริกและไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส ซึ่งได้แสดงรายละเอียดของสารและบริษัทผู้ผลิต ไว้ในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

วัตถุดิบ	บริษัทผู้ผลิต
กรดบอริก ความบริสุทธิ์ 99.5%	Fisher Scientific International Inc.
ผงไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส	Sigma-Aldrich Pte. Ltd

3.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

- (1) ชุดเครื่องแก้วสำหรับการสังเคราะห์
 - (1.1) ปีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร
 - (1.2) กระจกตวงขนาด 100 มิลลิลิตร
 - (1.3) ขวดลดความดันสำหรับต่อปั๊มสุญญากาศขนาด 1000 มิลลิลิตร
 - (1.4) กรวยกรอง
- (2) เครื่องให้ความร้อนชนิดควบคุมอุณหภูมิและปรับความเร็วรอบในการกวนได้ (hot plate)
- (3) แท่งกวนแม่เหล็ก
- (4) ตู้แช่แข็ง อุณหภูมิ -60 องศาเซลเซียส
- (5) ตู้อบอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
- (6) เต้าเผาไฟฟ้าอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส
- (7) ครุชีเบิลอะลูมินาขนาด 10 และ 50 มิลลิลิตร
- (8) โกร่งบดสารอะลูมินา
- (9) ตะแกรงร่อนสารขนาด 100 เมช
- (10) เครื่องปั๊มสุญญากาศ
- (11) กระจกกรอง

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

- (1) อินฟราเรดสเปกโตรสโคปีแบบส่องผ่าน (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR ยี่ห้อ Nicolet รุ่น Impact 400
- (2) เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer; XRD) ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น D8 Discover ของประเทศเยอรมัน
- (3) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6480LV ของประเทศอังกฤษ
- (4) เตาเผาไฟฟ้า (electric furnace) ยี่ห้อ LINBERG รุ่น 654-51654
- (5) เตาเผาชนิดท่อ (tube furnace) ยี่ห้อ CARBOLITE

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การเตรียมพรีเคอร์เซอร์

3.4.1.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกและไมโครคริสตัลลีนเซลลูโลส

ในงานวิจัยนี้ ได้มุ่งเน้นศึกษาตัวแปรที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ผงโบรอนคาร์ไบด์ ซึ่งประกอบด้วย อัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของคาร์บอนและโบรอน ระยะเวลาและจำนวนรอบในการแช่แข็ง-ละลาย ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ได้ตั้งสมมติฐานว่าจะช่วยทำให้สารมีความเข้ากันเป็นเนื้อเดียวกันเพิ่มมากขึ้นกว่าการกวนผสมแบบปกติ รวมไปถึงการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ เพื่อให้ได้ผงโบรอนคาร์ไบด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งรายละเอียดการเตรียมตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนสารตั้งต้นและรายละเอียดสูตรที่ใช้ในการศึกษา

อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง กรดบอริกต่อเซลลูโลส	ชื่อสูตร	เวลาที่ใช้ในการ การแช่แข็ง (ชั่วโมง)	จำนวนรอบในการแช่ แข็ง-ละลาย (รอบ)
4:1	F4-1-1-3	3	1
	F4-1-3-3		3
	F4-1-5-3		5
	F4-1-1-6	6	1
	F4-1-3-6		3
	F4-1-5-6		5
	F4-1-1-12	12	1
	F4-1-3-12		3
	F4-1-5-12		5
5:1	F5-1-1-3	3	1
	F5-1-3-3		3
	F5-1-5-3		5
5:1	F5-1-1-6	6	1
	F5-1-3-6		3
	F5-1-5-6		5
	F5-1-1-12	12	1
	F5-1-3-12		3
	F5-1-5-12		5
6:1	F6-1-1-3	3	1
	F6-1-3-3		3
	F6-1-5-3		5
	F6-1-1-6	6	1
	F6-1-3-6		3
	F6-1-5-6		5
	F6-1-1-12	12	1
	F6-1-3-12		3
	F6-1-5-12		5

3.4.1.2 การเตรียมสารผสมกรดบอริกและไมโครคริสตัลลินเซลลูโลส

- (1) คำนวณปริมาณกรดบอริกและผงเซลลูโลส ดังอัตราส่วนในตารางที่ 3.2 ตามสมการ (3.1)

$$N = g / MW \quad (3.1)$$

โดย $N =$ จำนวนโมล

$g =$ น้ำหนักของสารตั้งต้น

$MW =$ มวลโมเลกุล

- (2) เตรียมสารละลายกรด โดยใช้สัดส่วนกรดบอริกปริมาณ 1 กรัมต่อน้ำกลั่น 25 มิลลิลิตร ได้สารละลายกรดความเข้มข้น 40 กรัมต่อลิตร
- (3) กวนผสมต่อเนื้อที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จนกรดบอริกละลายโดยสมบูรณ์ (สารละลายจะมีลักษณะใสไม่มีเศษผงปน)
- (4) เติมผงไมโครคริสตัลลินเซลลูโลส ดังปริมาณที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการ (3.1) และกวนผสมต่อเนื้อที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้เกิดการกระจายตัวของไมโครคริสตัลลินเซลลูโลสในสารผสม เป็นเวลา 5 นาที

3.4.1.3 กระบวนการแช่แข็ง-ละลาย

- (1) นำสารผสมแช่แข็งที่อุณหภูมิ -60 องศาเซลเซียส ตามระยะเวลาที่กำหนด
- (2) เมื่อถึงระยะเวลาที่กำหนด นำสารดังกล่าวออกมาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องจนสารจากที่มีสภาพเป็นน้ำแข็งละลายจนหมด
- (3) ทำซ้ำข้อ (1) และ (2) ตามจำนวนรอบที่กำหนด

3.4.1.4 การอบเพื่อระเหยน้ำออก

- (1) นำสารผสมที่ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายจนครบรอบที่กำหนดไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อระเหยน้ำออกจนแห้ง
- (2) นำสารที่ได้จากการอบไปบดในโกร่ง และร่อนผ่านตะแกรงขนาด 100 เมช ได้เป็นฟรีเคอเซอร์ที่พร้อมนำไปใช้สังเคราะห์เป็นโบรอนคาร์ไบด์ และพร้อมนำไปทดสอบในขั้นตอนต่อไป

3.4.2 การสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์จากฟรีเคอเซอร์

หลังจากเตรียมสารผสมและผ่านขั้นตอนต่างๆ จนได้ฟรีเคอเซอร์ที่พร้อมทำปฏิกิริยาเกิดเป็นโบรอนคาร์ไบด์แล้ว ขั้นตอนต่อไปจะเป็นกระบวนการสังเคราะห์ ซึ่งประกอบด้วย 2 ขั้นตอนย่อย ดังนี้

3.4.2.1 การเผาไพโรไลซิสเพื่อควบคุมอัตราส่วน C:B₂O₃

การเผาไพโรไลซิสก่อนนำไปสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ ทำที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ใช้ อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และระยะเวลาขึ้นไฟ 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ เพื่อควบคุมอัตราส่วน C:B₂O₃ ให้เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาเป็นโบรอนคาร์ไบด์ในขั้นตอนต่อไป โดยในขั้นตอนนี้ฟรีเคอเซอร์ที่ผ่านการบดและร่อนผ่านตะแกรงจะถูกบรรจุในครุชิวเบิลอะลูมินาขนาด 50 มิลลิลิตร แล้วนำเข้าเตาเผา

3.4.2.2 การเผาเพื่อสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์

การเผาในขั้นตอนนี้ทำที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศแก๊สเฉื่อย เป็นการให้พลังงานความร้อนแก่ฟรีเคอเซอร์ เพื่อให้โบรอนออกไซด์และคาร์บอนในส่วนผสมทำปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มิกที่ดันเกิดเป็นโบรอนคาร์ไบด์ ในงานวิจัยนี้ทำเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ระยะเวลาขึ้นไฟ 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน กำหนดอัตราการไหลของแก๊ส 200 มิลลิลิตรต่อนาที

3.4.3 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของฟรีเคอเซอร์ ก่อนและหลังเผาไพโรไลซิส และผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

3.4.3.1 การตรวจสอบพันธะเคมีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีแบบส่องผ่าน (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR)

ในงานวิจัยนี้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีแบบส่องผ่าน (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR) ยี่ห้อ Nicolet รุ่น Impact 400 ใช้ในการตรวจสอบพันธะเคมีของผงฟรีเคอเซอร์ก่อนเผาและหลังเผาไพโรไลซิส รวมถึงผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ โดยการตรวจสอบจะตรวจสอบฟรีเคอเซอร์ก่อนเผาไพโรไลซิส เทียบกับพันธะเคมีของสารตั้งต้น ได้แก่ กรดบอริกและไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส โดยมุ่งเน้นสังเกตพันธะ B-O-C ที่เกิดขึ้น ในขณะที่หมู่ไฮดรอกซิลภายในฟรีเคอเซอร์จะลดลงเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น ส่วนการตรวจสอบพันธะของฟรีเคอเซอร์หลังเผาไพโรไลซิส และผงโบรอนคาร์ไบด์ที่ได้จะมุ่งเน้นการสังเกตที่พันธะ B-C ที่เกิดขึ้นและพันธะ B-O-C ที่ยังคงอยู่ โดยวิธีการตรวจสอบจะเตรียมตัวอย่างโดยการบดผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) แล้วทำการอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกโดยใช้แรงอัด 3.3 นิวตัน เป็นระยะเวลา 10 วินาที จากนั้นนำแผ่นตัวอย่างดังกล่าวใส่ตัวหนีบและวางในช่องใส่ตัวอย่างภายในเครื่อง และทำการวิเคราะห์ผลการดูดกลืน

แสงในแต่ละเลขคลื่นและวิเคราะห์ผลด้วยโปรแกรม Thermo Scientific™ OMNIC™ Series Software (บริษัท Thermo Fisher Scientific Inc.)

3.4.3.2 การตรวจสอบองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer; XRD)

การตรวจสอบองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer หรือ XRD ยี่ห้อ Bruker รุ่น Bruker AXS model D8 Discover เป็นการใช้สมบัติการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อการตรวจสอบเฟสของสารที่เตรียมได้ ดังนั้นเมื่อยิงรังสีเอ็กซ์ไปที่ตัวอย่างจะเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีในมุมต่าง ๆ ทำให้สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบและโครงสร้างของสารได้ สำหรับงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค XRD กับการตรวจสอบองค์ประกอบของพรีเคอร์เซอร์ก่อน-หลังเผาไพโรไลซิส และผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งข้อมูลที่ได้จะรายงานเฟสของผลึกภายในตัวอย่างที่ตรวจสอบ การตั้งค่าเครื่อง XRD ในการตรวจสอบ ใช้รังสีเอ็กซ์ที่กำเนิดมาจาก Cu K α ที่ความยาวคลื่น 1.5406 อังสตรอม ฉายไปที่ตัวอย่างโดยทำมุมตั้งแต่ 5 ถึง 80 องศา อัตราเร็วเชิงมุม 0.010 องศา ต่อวินาที ความต่างศักย์ 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ จากนั้นข้อมูลจะทำการวิเคราะห์ผลด้วยโปรแกรม TOAS software (version 2.1 จากบริษัท Bruker AXS Inc.)

3.4.3.3 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด scanning electron microscope; SEM ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6480LV) เพื่อดูลักษณะพื้นผิวรูปร่าง และขนาดของวัสดุพรีเคอร์เซอร์ก่อน-หลังเผาไพโรไลซิส และผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ การเตรียมตัวอย่างทำโดยการโรยผงตัวอย่างลงบนเทปคาร์บอนซึ่งติดบนฐานวางตัวอย่าง จากนั้นเคลือบทองคำโดยใช้กระแสไฟฟ้า 15 มิลลิแอมแปร์ เป็นเวลา 200 วินาที เพื่อให้เกิดสภาพการนำไฟฟ้า การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างทำที่กำลังขยาย 2500 และ 5000 เท่า ใช้ศักย์ไฟฟ้า 15 kV

3.3.4 การตรวจสอบและคำนวณอัตราส่วนโดยโมล C/B₂O₃ ^{21, 35}

- (1) นำพรีเคอร์เซอร์หลังไฟโรไลซิสจำนวนหนึ่งมาชั่งน้ำหนัก (m_1)
- (2) นำพรีเคอร์เซอร์หลังเผาไฟโรไลซิสที่ชั่งน้ำหนักแล้วไปล้างด้วยน้ำร้อน และกรองผ่านกระดาษกรอง
ด้วยเครื่องปั๊มสุญญากาศ
- (3) นำกระดาษกรองไปอบแห้ง และชั่งน้ำหนัก (m_2)
- (4) คำนวณตามสูตร (3.2)

$$\Psi = (5.8 \times m_2) / (m_1 - m_2) \quad (3.2)$$

โดยที่ Ψ = อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนต่อโบรอนออกไซด์ (C/B₂O₃)

m_1 = น้ำหนักของพรีเคอร์เซอร์หลังเผาไฟโรไลซิส

m_2 = น้ำหนักของคาร์บอน

3.3.5 การคำนวณค่า Intensity ratio ของเฟสโบรอนคาร์ไบด์จากผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

การคำนวณค่า Intensity ratio ของโบรอนคาร์ไบด์เป็นการคำนวณเพื่อหาสัดส่วนของเฟสโบรอนคาร์ไบด์ต่อผลรวมความเข้มขององค์ประกอบเฟสทั้งหมดที่ปรากฏในผลการตรวจสอบองค์ประกอบเฟสด้วย XRD โดยการคำนวณค่า Intensity ratio ของโบรอนคาร์ไบด์ คำนวณด้วยโปรแกรม EVA และนำค่า intensity ณ ตำแหน่ง 2Theta ที่เป็นพีคหลักจากโปรแกรมดังกล่าวมาคำนวณตามสมการ 3.3

$$I_{B_4C} = I_{B_4C} / (I_C + I_{B_4C} + I_{B_2O_3} + I_{amorphous}) \quad (3.3)$$

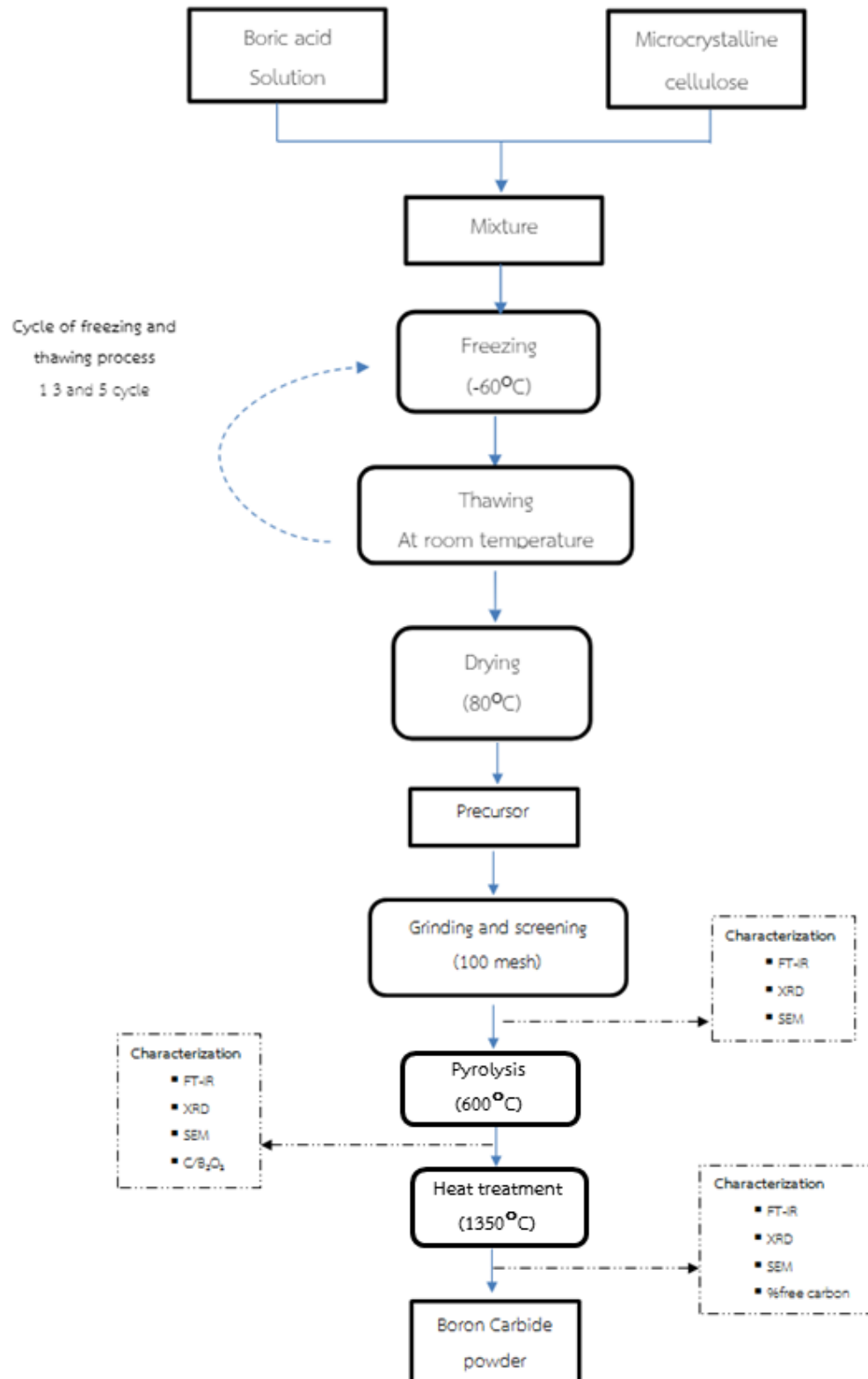
โดยที่ I_{B_4C} = ความเข้มของพีคโบรอนคาร์ไบด์ที่ตำแหน่ง 2Theta ที่มีพีคสูงที่สุด

I_C = ความเข้มของพีคคาร์บอนที่ตำแหน่ง 2Theta ที่มีพีคสูงที่สุด

$I_{B_2O_3}$ = ความเข้มของพีคโบรอนออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2Theta ที่มีพีคสูงที่สุด

$I_{amorphous}$ = ความเข้มของพีคอสัญฐานที่ตำแหน่ง 2Theta ที่มีพีคสูงที่สุด

แผนผังการดำเนินงาน

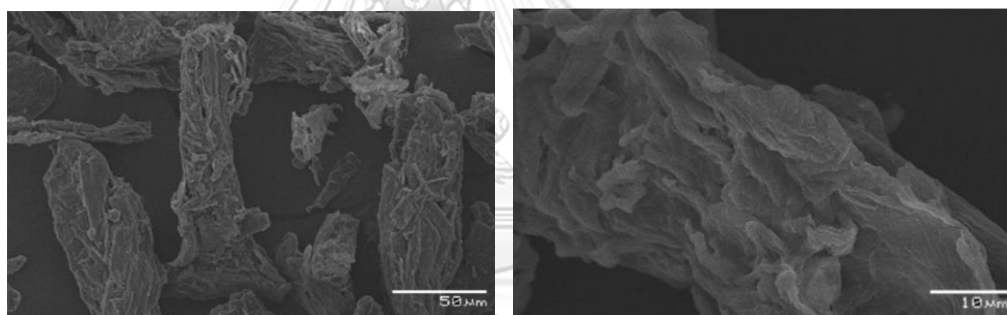


บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์การทดลอง

4.1 ลักษณะเฉพาะของผงไมโครคริสตัลลีนเซลลูโลส

ในงานวิจัยนี้โบรอนคาร์ไบด์สังเคราะห์จากพรีเคอร์เซอร์ซึ่งเป็นสารผสมระหว่างพอลิเมอร์ซึ่งเป็นแหล่งให้คาร์บอนและกรดบอริกซึ่งเป็นแหล่งให้โบรอน โดยขั้นตอนและวิธีการเตรียมพรีเคอร์เซอร์มีความสำคัญอย่างมากในการทำให้คาร์บอนและโบรอนเกิดปฏิกิริยาต่อกันเกิดเฟสโบรอนคาร์ไบด์จากการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในการเตรียมพรีเคอร์เซอร์สำหรับงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ไมโครคริสตัลลีนเซลลูโลสเป็นแหล่งให้คาร์บอน ลักษณะทางกายภาพของไมโครคริสตัลลีนเซลลูโลสมีลักษณะเป็นผงสีขาว เมื่อตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่ามีรูปร่างเป็นเส้นใยสั้นหรือแท่งทรงกระบอก ผิวขรุขระเป็นร่องและเกล็ด มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 29.61 ± 9 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 4.1



(ก)

(ข)

รูปที่ 4.1 ลักษณะของผงไมโครคริสตัลลีนเซลลูโลส จากการตรวจสอบด้วย SEM ที่กำลังขยาย (ก) 500 เท่า และ (ข) 2000 เท่า

4.2 ลักษณะทางกายภาพของสารผสมจากการแช่แข็ง-ละลาย

วิธีการเตรียมพรีเคอร์เซอร์ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีการผสมและแช่แข็ง-ละลายเพื่อส่งเสริมให้สารเกิดปฏิกิริยาต่อกัน ทำโดยการผสมสารละลายกรดบอริกและผงไมโครคริสตัลลีนเซลลูโลสให้เข้ากันที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นทิ้งให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง เมื่อเวลาผ่านไป 3 นาทีสังเกตพบว่าผงไมโครคริสตัลลีนเซลลูโลสตกตะกอนลงไปที่ก้นบีกเกอร์ (รูปที่ 4.2 (ก)) ดังนั้นเมื่อสารผสมเย็นตัวลงแล้วจึงทำการกวนผสมอีกครั้งก่อนนำไปแช่แข็งตามระยะเวลาและจำนวนรอบที่กำหนด จากการสังเกตสารผสมหลังผ่านกระบวนการแช่แข็งพบว่าสารผสมทุกสูตรมีลักษณะเป็นชั้น 3

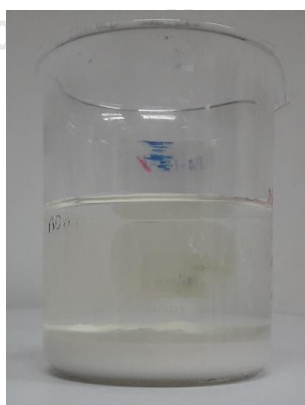
ชั้น ดังรูปที่ 4.2 (ข) ชั้นบนสุดเป็นชั้นของสารละลายกรดบอริกที่แข็งตัว ชั้นกลางมีลักษณะคล้ายชั้นเจล ซึ่งเป็นส่วนของผงไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลสที่บวมตัวในขณะที่แช่แข็ง และชั้นล่างสุดคือผงไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลสที่ตกตะกอนรวมตัวกัน



รูปที่ 4.2 ลักษณะทางกายภาพของสารผสมกรดบอริกและไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส (ก) หลังการกวนผสมที่ 80 องศาเซลเซียสแล้วทิ้งไว้ 3 นาทีและ (ข) สารผสมหลังการแช่แข็ง

จากการเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพของสารผสมหลังจากผ่านกระบวนการแช่แข็งดังกล่าวข้างต้น ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกต่อไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส ระยะเวลา และรอบการแช่แข็ง-ละลายที่แตกต่างกัน ไม่ส่งผลให้ลักษณะภายนอกที่สังเกตได้มีความแตกต่างกัน กล่าวคือ สารผสมหลังแช่แข็งแบ่งเป็น 3 ชั้นมีลักษณะดังรูปที่ 4.2 (ข) โดยสารทั้ง 3 ชั้นมีความหนาใกล้เคียงกันทุกสูตร นอกจากนี้ลักษณะของสารผสม หลังปล่อยให้ละลายที่อุณหภูมิห้อง ยังคงพบชั้นเจลของไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลสที่บวมตัวเป็นชั้นบางบนผงไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส ดังแสดงในรูป 4.3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

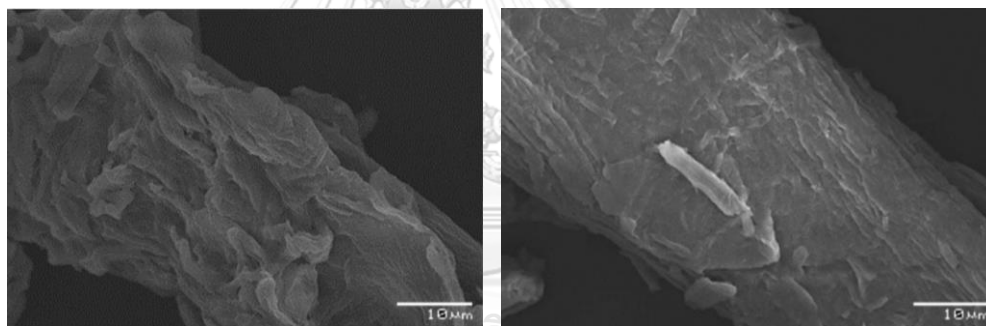


รูปที่ 4.3 ลักษณะทางกายภาพของสารละลายผสมกรดบอริกและไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลสหลังผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลาย

4.3 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของพรีเคอเซอร์

4.3.1 โครงสร้างจุลภาคของพรีเคอเซอร์

หลังจากการนำสารผสมผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลาย ตามระยะเวลาและจำนวนรอบที่กำหนดแล้วสารผสมเหล่านั้นจะถูกนำไปอบเพื่อระเหยน้ำออกที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เมื่อระเหยน้ำจนแห้งแล้วลักษณะของสารผสมจะมีลักษณะเป็นผงสีขาว เรียกว่า พรีเคอเซอร์ ซึ่งจากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าพรีเคอเซอร์ (รูปที่ 4.4 (ข)) มีลักษณะคล้ายกับผงไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลสที่ไม่ได้นำไปผ่านกระบวนการใดๆ (รูปที่ 4.4 (ก)) พรีเคอเซอร์ในรูป 4.4 (ข) ได้จากการเตรียมสารผสมที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกต่อเซลลูโลสเท่ากับ 4:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายที่ระยะเวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ มีผิวค่อนข้างเรียบ ร่องและเกล็ดลดลง และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 20.13 ± 8 ไมโครเมตร ซึ่งเล็กกว่าแท่งไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลสที่ไม่ผ่านการผสมกรดบอริกและกระบวนการแช่แข็ง-ละลาย



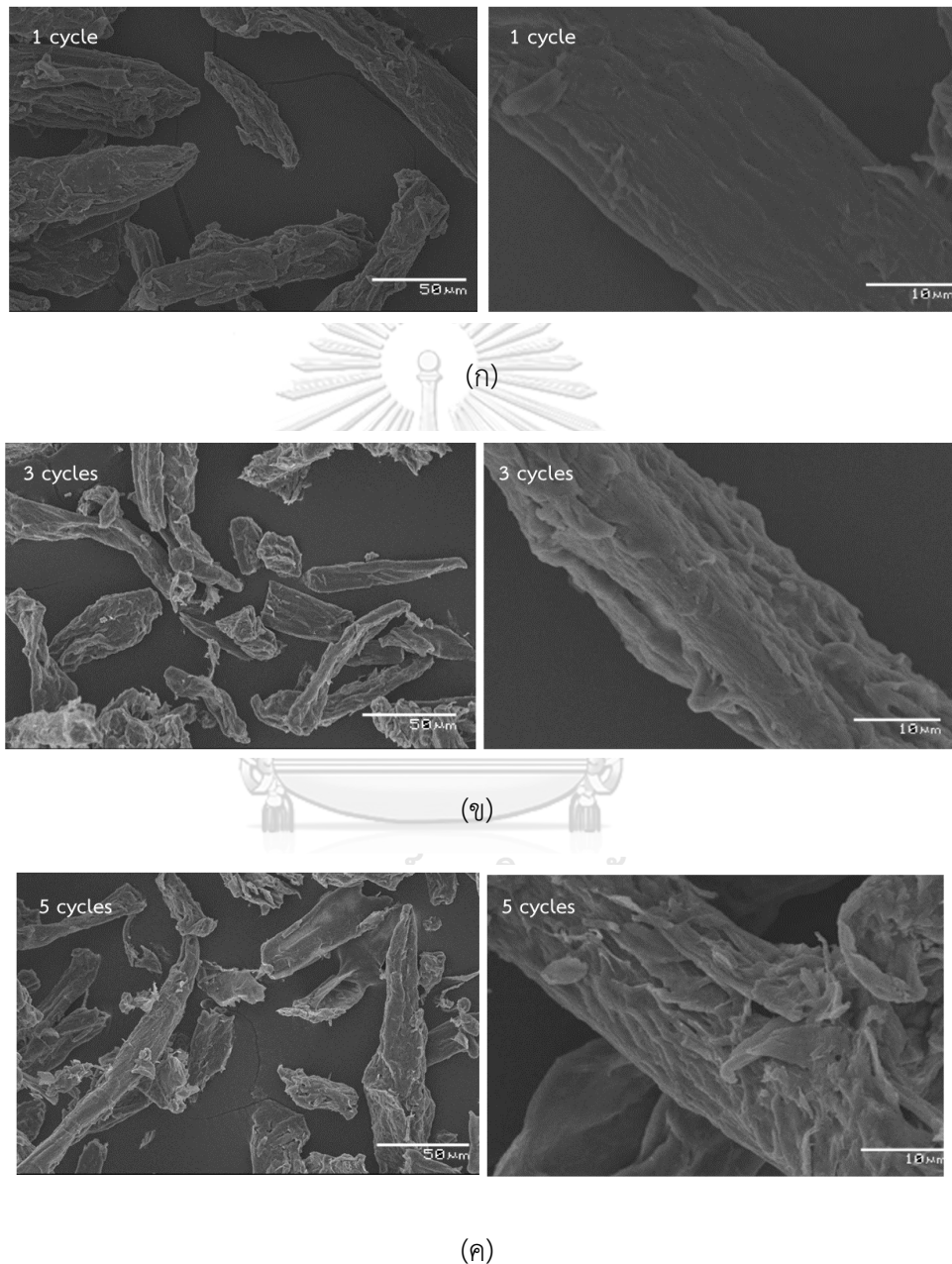
(ก)

(ข)

รูปที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาคจากการตรวจสอบด้วย SEM ที่กำลังขยาย 2500 เท่าของ (ก) ไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส และ (ข) พรีเคอเซอร์ของสารผสมอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 4:1 ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ

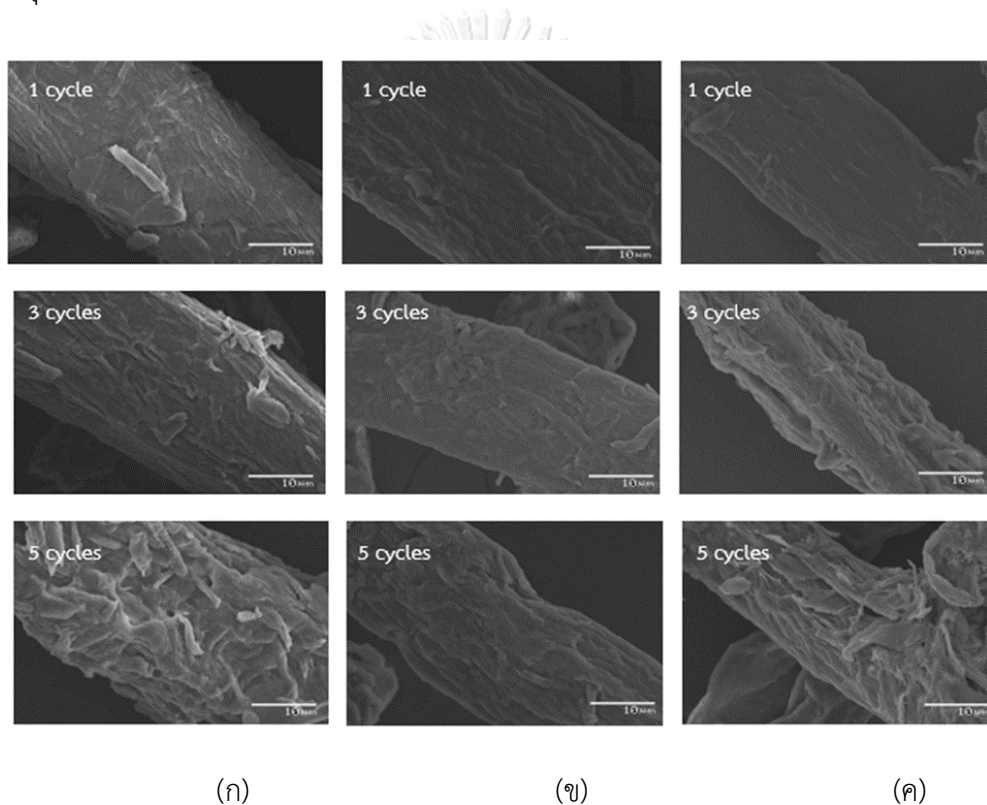
รูปที่ 4.5 (ก) แสดงโครงสร้างจุลภาคของพรีเคอเซอร์ โดยพรีเคอเซอร์ของสารผสมอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลสเท่ากับ 6:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลาย 3 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ มีผิวค่อนข้างเรียบคล้ายพรีเคอเซอร์จากการเตรียมด้วยสัดส่วน 4:1 ในรูปที่ 4.4 อย่างไรก็ตาม สังเกตพบว่า ส่วนหนึ่งของแท่งไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลสได้หลุดร่อนออกมาหลังจากผ่านกระบวนการผสมกับกรดบอริกและแช่แข็ง-ละลาย จากรูปที่ 4.5 ซึ่งแสดงโครงสร้างจุลภาคของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมด้วยสัดส่วนกรดบอริกต่อเซลลูโลสเท่ากับ 6:1 แช่แข็งเป็นเวลา 3 ชั่วโมงที่ 1, 3 และ 5 รอบ จากรูป SEM

ที่กำลังขยาย 500 เท่า จะเห็นว่าพรีเคอร์เซอร์ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายจำนวน 3 และ 5 รอบ แท่งไมโครคริสตัลลินเซลลูโลสมีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมคือ มีร่องลึกบนแท่งไมโครคริสตัลลิน ลักษณะคล้ายกำลังแยกตัวจากกันและมีบางส่วนได้แยกตัวออกเป็นก้อน



รูปที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคของพรีเคอร์เซอร์จากการตรวจสอบด้วย SEM ที่กำลังขยาย 500 และ 2500 เท่า ที่อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 6:1 ระยะเวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน (ก) 1 รอบ (ข) 3 รอบ และ (ค) 5 รอบ

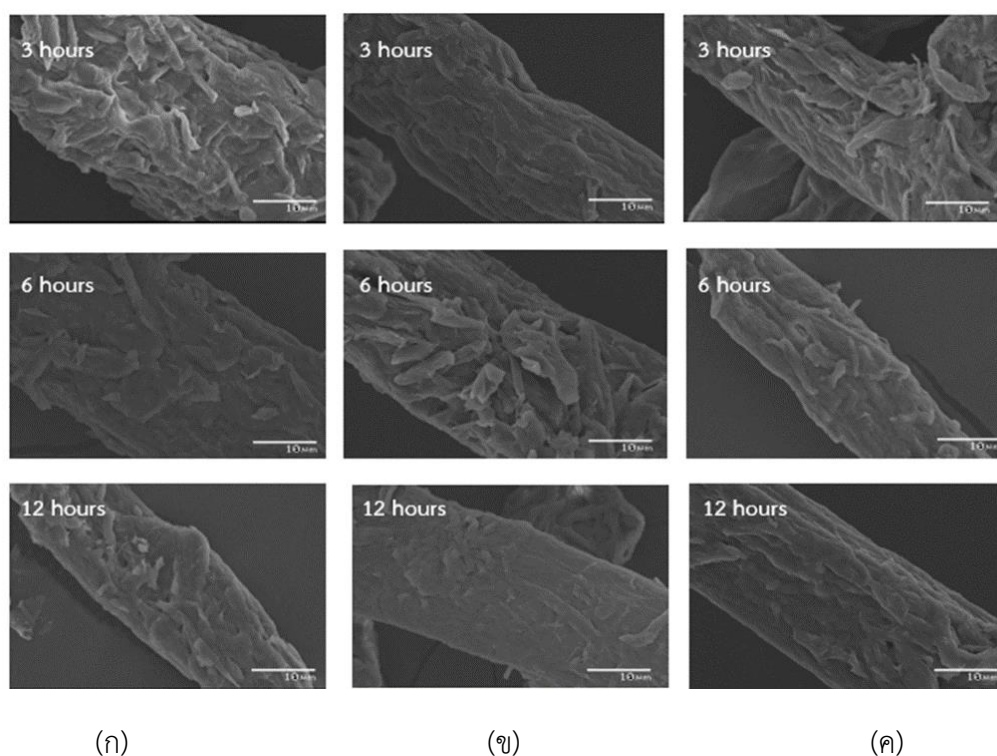
เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบโครงสร้างจุลภาคของพรีเคอร์เซอร์ตามอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกต่อเซลลูโลสที่ 4:1, 5:1 และ 6:1 ระยะเวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน 1, 3 และ 5 รอบ ดังรูปที่ 4.6 จะพบว่าพรีเคอร์เซอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างกัน แต่ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายที่จำนวนชั่วโมงและรอบเท่ากัน มีลักษณะผิวและขนาดแท่งไมโครคริสตัลลินเซลลูโลสใกล้เคียงกัน โดยพรีเคอร์เซอร์ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายจำนวนรอบ 1 รอบ มีผิวเรียบขึ้นเมื่อเทียบกับไมโครคริสตัลลินเซลลูโลสที่ไม่ผ่านกระบวนการผสมและแช่แข็ง แต่เมื่อเพิ่มจำนวนรอบการแช่แข็งลักษณะผิวพรีเคอร์เซอร์จะมีความขรุขระเพิ่มมากขึ้น โดยผิวของเซลลูโลสบางส่วนเกิดการร่อนออกเป็นเกล็ดและยุบตัวเป็นร่องลึก



รูปที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคของพรีเคอร์เซอร์จากการตรวจสอบด้วย SEM ที่กำลังขยาย 2500 เท่าที่ระยะเวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน 1, 3 และ 5 รอบ ที่อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส (ก) 4:1 (ข) 5:1 และ (ค) 6:1

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบพรีเคอร์เซอร์ที่อัตราส่วนโดยของกรดบอริกต่อไมโครคริสตัลลินเซลลูโลสที่ 4:1, 5:1 และ 6:1 ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายจำนวน 5 รอบ ที่ระยะเวลา 3, 6 และ 12 ชั่วโมง (รูปที่ 4.7) พบว่าการเพิ่มระยะเวลาในการแช่แข็งส่งผลให้ผิวของพรีเคอร์เซอร์ขรุขระน้อยลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบพรีเคอร์เซอร์ที่ผ่านการแช่แข็ง 3 และ 12 ชั่วโมง

จากผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของพรีเคอร์เซอร์แต่ละสูตรทำให้ทราบว่ากรดบอริกทำปฏิกิริยากับเซลลูโลสโดยเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของไมโครคริสตัลลินเซลลูโลส เริ่มจากสายโซ่เซลลูโลสส่วนที่ยึดกันแน่นด้วยพันธะไฮโดรเจนถูกทำลายด้วยกรดบอริก จากนั้นกรดบอริกแทรกตัวเข้าไปเกิดปฏิกิริยาบริเวณผิวเซลลูโลสมากขึ้นเมื่อเพิ่มจำนวนรอบการแช่แข็ง-ละลาย แต่การแช่แข็งที่อุณหภูมิติดลบมากถึง 60 องศาเซลเซียส อาจทำให้กรดบอริกแพร่ไปเกิดปฏิกิริยากับไมโครคริสตัลลินเซลลูโลสได้ลำบากเมื่อแช่แข็งเป็นเวลานานเกินไป เช่น เมื่อทำการแช่แข็งเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในรูปที่ 4.7 พบว่าผิวของไมโครคริสตัลลินเซลลูโลสค่อนข้างเรียบเมื่อเทียบกับการแช่แข็งเป็นเวลา 3 และ 6 ชั่วโมง ทั้งนี้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกต่อเซลลูโลสจากการสังเกตโครงสร้างระดับจุลภาคของพรีเคอร์เซอร์ด้วย SEM พบว่าไม่ส่งผลชัดเจนต่อลักษณะเชิงกายภาพ

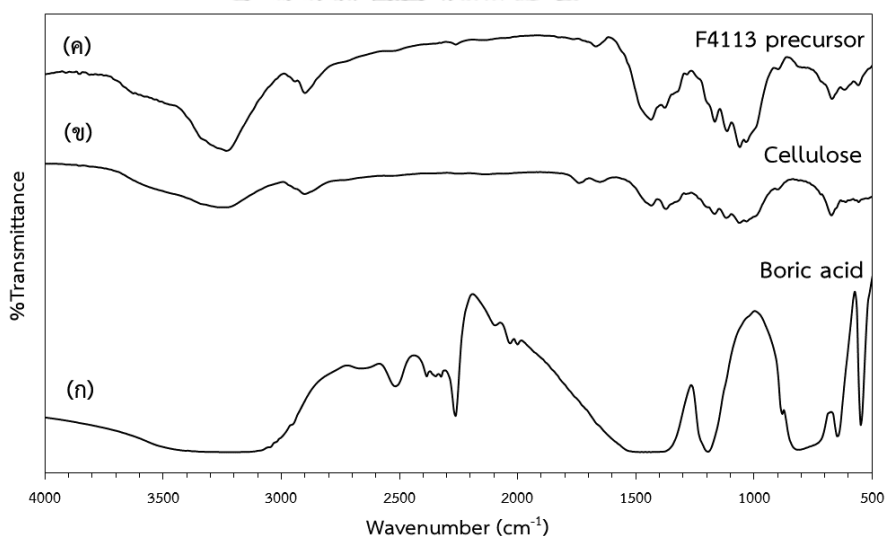


รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของพรีเคอร์เซอร์จากการตรวจสอบด้วย SEM ที่กำลังขยาย 2500 เท่าเป็นเวลา 3, 6, และ 12 ชั่วโมง จำนวน 5 รอบ ที่อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส (ก) 4:1 (ข) 5:1 และ (ค) 6:1

4.3.2 พันธะเคมีของสารตั้งต้นและพรีเคอร์เซอร์

จากการตรวจสอบพันธะเคมีของสารตั้งต้นด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR) รูปที่ 4.8 แสดงสเปกตรัมของกรดบอริก (รูปที่ 4.8 (ก)) พบแถบการดูดกลืนในช่วงเลขคลื่น 3000-3500

cm^{-1} และ $1350\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะ O-H และ B-O ตามลำดับ และที่ช่วงเลขคลื่น 1200 cm^{-1} เป็นการสั่นของพันธะ B-OH ซึ่งการสั่นของพันธะ O-H สเปกตรัมของกรดบอริกแสดงแถบการดูดกลืนที่กว้างมาก แสดงถึงปริมาณหมู่ O-H ซึ่งชอบน้ำและไวต่อการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม สเปกตรัมของกรดบอริกที่ตรวจสอบในงานวิจัยนี้ไม่พบการสั่นของพันธะไฮโดรคาร์บอน -C-H ในช่วง 2900 cm^{-1} และ 1430 cm^{-1} เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของเซลลูโลส (รูปที่ 4.8 (ข)) พบการสั่นของพันธะไฮโดรคาร์บอนในช่วง 2900 cm^{-1} และ 1430 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบ -CH stretching และ -CH bending ของ -CH₂- และพบแถบการดูดกลืนแสดงพันธะ O-H ในช่วง $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ เช่นเดียวกันกับกรดบอริกแต่เซลลูโลสมีการสั่นในช่วงเลขคลื่นที่แคบกว่า บ่งชี้ว่าการดูดความชื้นของเซลลูโลสและปริมาณหมู่ -OH มีน้อยกว่ากรดบอริก นอกจากนี้ส่วน finger print ของเซลลูโลสในช่วง $900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ พบแถบการดูดกลืนที่ 1365 cm^{-1} ซึ่งแสดงการสั่นของ C-O stretching ส่วนแถบการดูดกลืนที่พบในช่วง 1072 cm^{-1} และ 1119 cm^{-1} แสดงการสั่นของพันธะ -C-O-C และ -C-OH ตามลำดับ

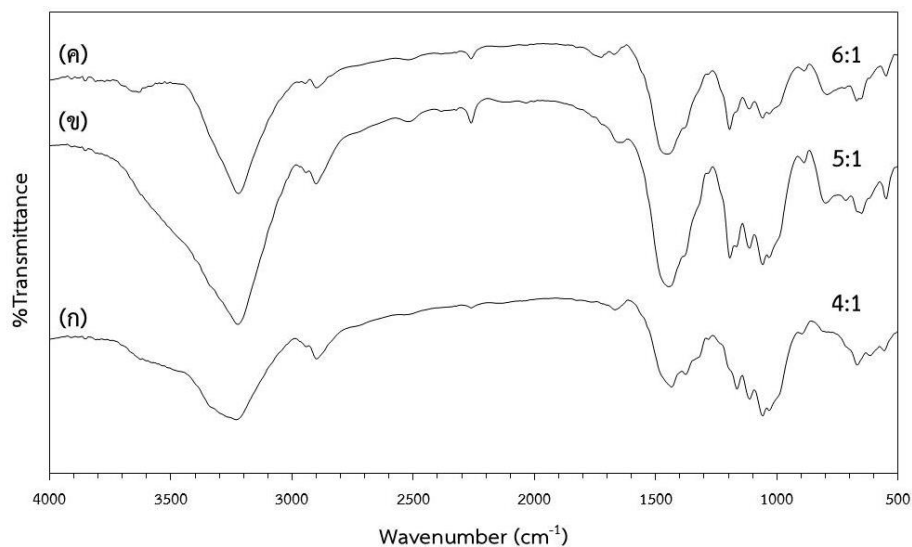


รูปที่ 4.8 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (ก) กรดบอริก (ข) เซลลูโลส และ (ค) พรีเคอร์เซอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 4:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็งเวลา 3 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ

อินฟราเรดสเปกตรัมของพรีเคอร์เซอร์จากการเตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลของกรดบอริกและเซลลูโลสที่ 4:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็งเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ (รูปที่ 4.8 (ค)) แสดงองค์ประกอบทางเคมีที่เปลี่ยนแปลงไปจากสารตั้งต้น เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของเซลลูโลสก่อนการผสม พบว่า สเปกตรัมของพรีเคอร์เซอร์มีรูปร่างคล้ายสเปกตรัมของเซลลูโลส แต่พบแถบการดูดกลืนบริเวณ 1025 cm^{-1} ซึ่งแสดงการสั่นของพันธะ B-O-C นอกจากนี้การสั่นของพันธะ

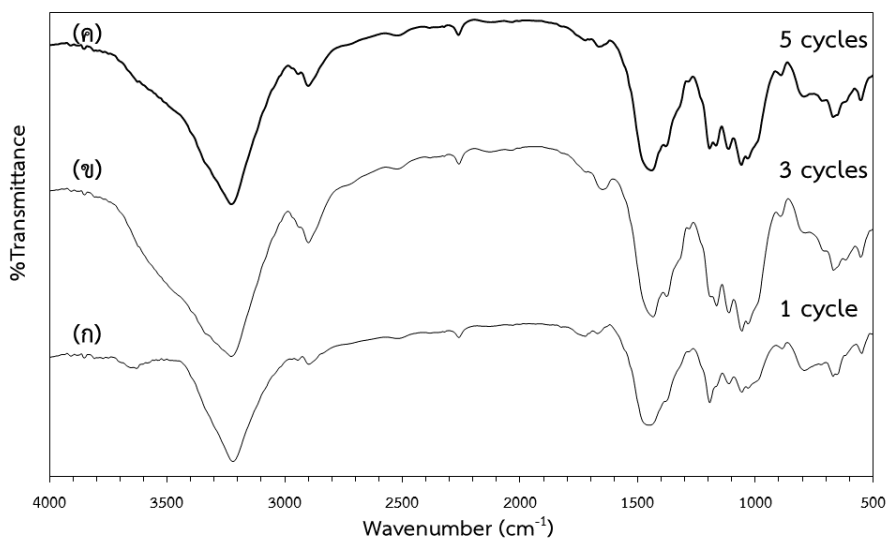
B-O ของกรดบอริกเดิมที่เกิดในช่วง $1350-1550\text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบการดูดกลืนในสเปกตรัมของพรีเคอเซอร์บริเวณ 1430 cm^{-1} ผลการตรวจสอบนี้บ่งชี้ปฏิกิริยาระหว่างกรดบอริกและเซลลูโลส นอกจากนี้ยังพบว่าแถบการดูดกลืนบริเวณ $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของพันธะ O-H มีลักษณะแคบลง นั่นคือความชันในระบบการทดสอบที่มักถูกดูดด้วยหมู่ -OH มีปริมาณน้อยลง ปริมาณหมู่ -OH ที่ลดลงนี้ คาดว่าเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยากับกรดบอริก

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและการสังเกตลักษณะของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อไมโครคริสตัลลินเซลลูโลส 4:1, 5:1 และ 6:1 (รูปที่ 4.9) ด้วยตาเปล่าพบว่าพรีเคอเซอร์ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายที่เป็นระยะเวลาเท่ากัน และจำนวนรอบเท่ากัน มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่ใกล้เคียงกัน แต่จากการตรวจสอบลักษณะเฉพาะทางเคมีของพรีเคอเซอร์ที่ได้จากการเตรียมที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆกัน ที่ระยะเวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบพบว่า ที่อัตราส่วนโดยโมลที่ 6:1 (รูปที่ 4.9 (ค)) พรีเคอเซอร์มีการดูดความถี่ที่น้อยกว่าสูตรอื่นอย่างเห็นได้ชัดในช่วง $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$ พรีเคอเซอร์ที่แสดงแถบการดูดกลืนของพันธะ O-H ล้นสุดที่ 3400 cm^{-1} และแถบดังกล่าวมีความสามารถระบุเลขคลื่นได้ชัดเจน แสดงถึงหมู่ -OH ที่ทำให้พรีเคอเซอร์ดูดความถี่มีจำนวนลดลง สอดคล้องกับหลักฐานยืนยันการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลสกับกรดบอริก นั่นคือแถบการดูดกลืนของพันธะ B-O-C ซึ่งพบที่ $1000-1025\text{ cm}^{-1}$ และพันธะ B-O ที่ประมาณ 1400 cm^{-1} นอกจากนี้แถบการดูดกลืนที่แสดงถึงหมู่ -OH ในช่วงเลขคลื่น $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$ ของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมโดยใช้สัดส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกต่อเซลลูโลสเท่ากับ 4:1 (รูปที่ 4.9 (ก)) ล้นสุดที่ 3700 cm^{-1} ซึ่งแถบการดูดกลืนบริเวณนี้มีลักษณะแคบรองลงมาจากรูปที่ 6:1 ทั้งนี้กระบวนการแช่แข็ง-ละลายที่เวลา 3 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในพรีเคอเซอร์ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมล 5:1 น้อยที่สุด จากรูปที่ 4.9 (ข) จะเห็นว่าช่วงแถบการดูดกลืนที่แสดงพันธะ O-H ของพรีเคอเซอร์อัตราส่วน 5:1 มีระยะตั้งแต่ $2900 - 3750\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งกว้างกว่าพรีเคอเซอร์ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนอื่น แสดงถึงความสามารถในการดูดความถี่ของพรีเคอเซอร์ และจำนวนหมู่ -OH ที่มีปริมาณมาก อย่างไรก็ตาม การพบแถบการดูดกลืนของพันธะ B-O-C ที่บริเวณ $1000-1025\text{ cm}^{-1}$ ไม่สามารถบ่งบอกปริมาณที่แน่ชัดของพันธะ B-O-C ได้ แต่สามารถสันนิษฐานเบื้องต้นได้จากการเปรียบเทียบความกว้างของแถบการดูดกลืนที่แสดงถึงพันธะ -OH ในพรีเคอเซอร์ที่แตกต่างกัน



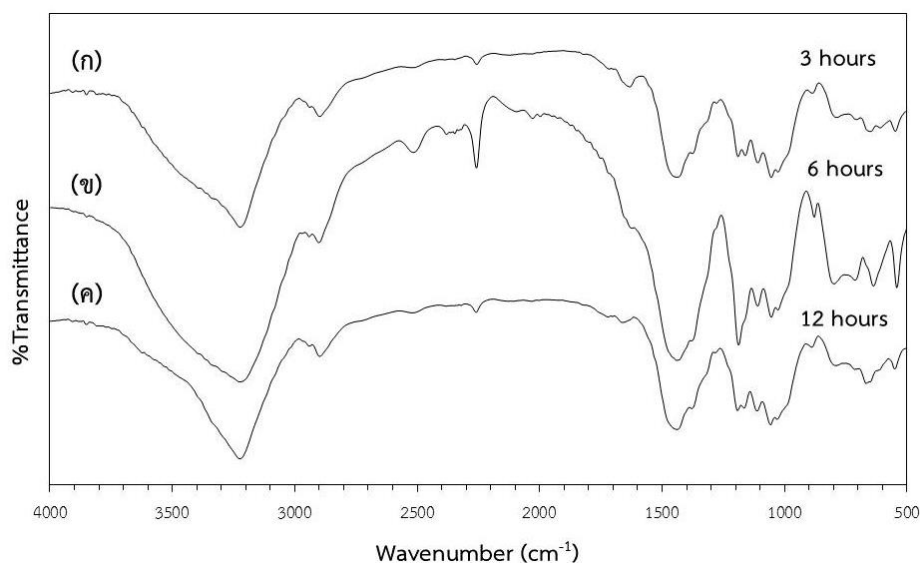
รูปที่ 4.9 อินฟราเรดสเปกตรัมของพรีเคอเซอร์ จากการเตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริก เซลลูโลส (ก) 4:1 (ข) 5:1 และ (ค) 6:1 ซึ่งผ่านกระบวนการแช่แข็งเป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ

รูปที่ 4.10 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลสที่ 6:1 ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็งเป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง ที่ 1, 3 และ 5 รอบ พบว่าจำนวนรอบของการแช่แข็ง-ละลายส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างจุลภาคซึ่งสัมพันธ์กับผลจาก FT-IR กล่าวคือ เมื่อแถบการดูดกลืนที่แสดงหมู่ -OH ในช่วง $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ แคบลง โครงสร้างจุลภาคของพรีเคอเซอร์สูตรนั้นจะมีผิวค่อนข้างเรียบเมื่อเทียบกับพรีเคอเซอร์ที่พบแถบการดูดกลืนในช่วงเดียวกันกว้างกว่า แสดงถึงความสำคัญของลักษณะผิวของพรีเคอเซอร์ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาผิวพรีเคอเซอร์ที่ขรุขระสามารถดูดน้ำหรือมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าผิวเรียบ ดังนั้นความกว้างของแถบการดูดกลืนอินฟราเรดที่แสดงพันธะ O-H จึงสามารถบอกปริมาณของหมู่ -OH ในเบื้องต้นและยังสามารถบ่งชี้ลักษณะผิวของพรีเคอเซอร์ ดังนั้นการวิเคราะห์ FT-IR ร่วมกับโครงสร้างจุลภาคจาก SEM สามารถบ่งชี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดบอริกกับเซลลูโลส ซึ่งในงานวิจัยนี้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดบอริกและเซลลูโลสเกิดได้มากที่สุดและเซลลูโลสมีผิวที่ขรุขระที่สุดเมื่อผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายเป็นจำนวน 5 รอบ (รูปที่ 4.6 (ค)) เมื่อวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมแล้วพบว่าแถบการดูดกลืนในช่วง $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ กว้างกว่าพรีเคอเซอร์สูตรที่ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายเพียง 1 รอบ ซึ่งมีผิวค่อนข้างเรียบ



รูปที่ 4.10 อินฟราเรดสเปกตรัมของพรีเคอเซอร์ จากการเตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 6:1 ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็งเป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง ที่จำนวน (ก) 1 (ข) 3 และ (ค) 5 รอบ

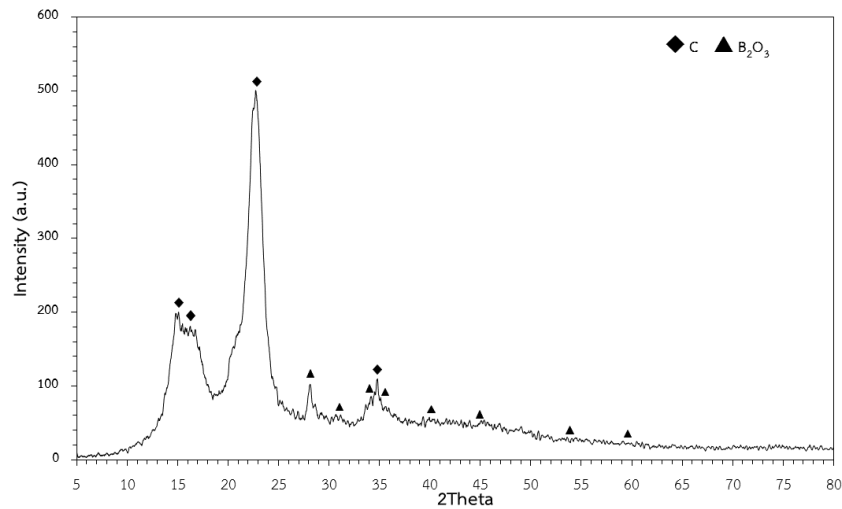
เมื่อพิจารณาอินฟราเรดสเปกตรัมของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมจากการใช้กรดบอริกต่อเซลลูโลส โดยโมลเท่ากับ 6:1 ที่ผ่านการแช่แข็ง-ละลายจำนวน 5 รอบ โดยเปรียบเทียบสเปกตรัมของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมจากการแช่แข็งที่ 3, 6 และ 12 ชั่วโมง (รูปที่ 4.11) พบว่าทั้ง 3 สเปกตรัมมีแถบการดูดกลืนที่แสดงถึงพันธะ B-O บริเวณ $1350-1550\text{ cm}^{-1}$ ชัดเจนมากขึ้น (มีความคมลึกมากขึ้นคล้ายที่พบในกรดบอริก) และพบแถบการดูดกลืนแสดงพันธะ B-O-C ที่ 1027 cm^{-1} สนับสนุนการเกิดปฏิกิริยากับระหว่างกรดบอริกกับเซลลูโลส นอกจากนี้พรีเคอเซอร์ที่เตรียมจากการแช่แข็งเป็นเวลา 12 ชั่วโมง มีแถบการดูดกลืนที่แสดงถึงหมู่ -OH แคบและแหลมคมกว่าสูตรอื่น เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคในรูปที่ 4.7 (ค) พบว่าพรีเคอเซอร์ที่เตรียมจากการแช่แข็งเป็นเวลา 12 ชั่วโมงมีผิวค่อนข้างเรียบเมื่อเทียบกับพรีเคอเซอร์จากการแช่แข็งเป็นเวลา 3 และ 6 ชั่วโมง สอดคล้องกับเหตุผลที่กล่าวมาแล้วข้างต้น



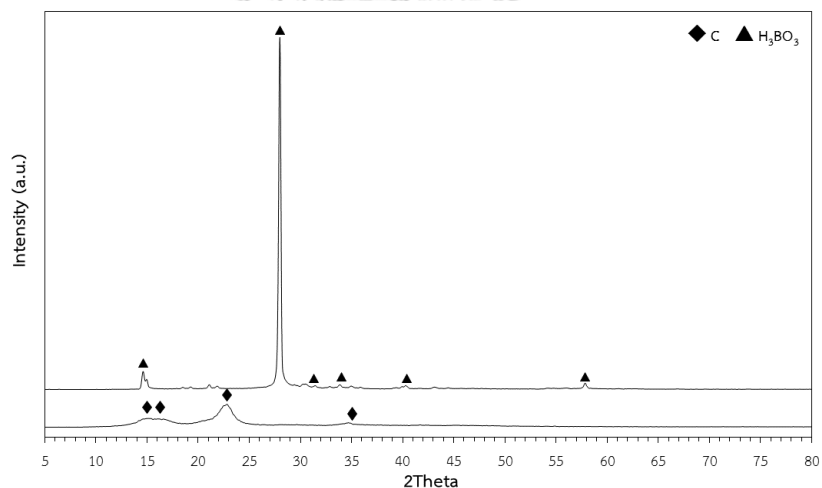
รูปที่ 4.11 อินฟราเรดสเปกตรัมของพรีเคอเซอร์ จากการเตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 6:1 ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็งจำนวน 5 รอบ เป็นระยะเวลา (ก) 3, (ข) 6 และ (ค) 12 ชั่วโมง

4.3.3 องค์ประกอบเฟสของพรีเคอเซอร์

สารตั้งต้นและพรีเคอเซอร์ถูกนำมาตรวจสอบด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) เพื่อวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบเฟสของพรีเคอเซอร์ที่เปลี่ยนไปจากสารตั้งต้น จากรูปที่ 4.12 พบว่าพรีเคอเซอร์จากการเตรียมที่อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลสเท่ากับ 6:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายจำนวน 1 รอบ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ประกอบด้วย 2 เฟส ได้แก่ โบรอนออกไซด์ มีโครงสร้างผลึกคิวบิกตรงกับคาร์ดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 00-006-0297 และคาร์บอนที่มีโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนัลตรงกับคาร์ดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 00-001-0640 ซึ่งเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบขององค์ประกอบเฟสสารตั้งต้นกรดบอริกและไมโครคริสตัลลีนเซลลูโลส ในรูปที่ 4.13 พบว่าองค์ประกอบเฟสของพรีเคอเซอร์ประกอบด้วยเฟสของสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิด แต่มีความเป็นอสัณฐานมากขึ้น คาดว่าเนื่องจากบางส่วนของพรีเคอเซอร์ประกอบด้วยพันธะ B-O-C จากปฏิกิริยาระหว่างกรดบอริกและเซลลูโลส เมื่อพิจารณาร่วมกับผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วย SEM พบว่าบริเวณผิวของเซลลูโลสมีการเปลี่ยนแปลงไปเมื่อทำการผสมกับกรดบอริกและผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายที่จำนวนรอบและเวลาต่าง ๆ กัน



รูปที่ 4.12 องค์ประกอบเฟสของพรีเคอร์เซอร์จากการเตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 6:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ



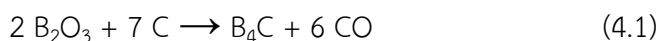
รูปที่ 4.13 องค์ประกอบเฟสของสารตั้งต้น (ก) กรดบอริก และ (ข) เซลลูโลส

4.4 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของพรีเคอร์เซอร์หลังการไพโรไลซิส

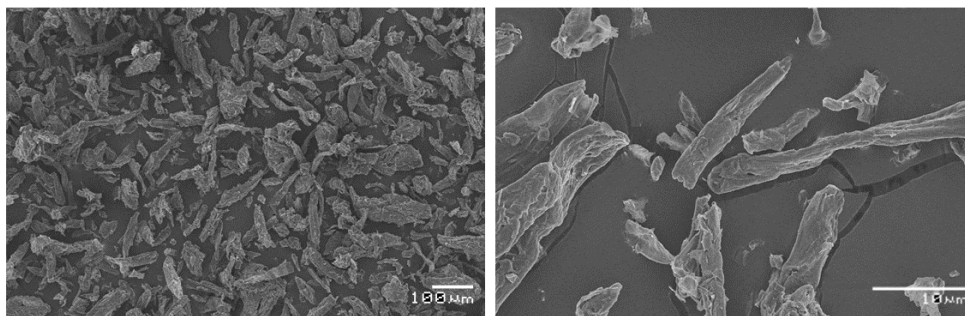
4.4.1 ลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคของพรีเคอร์เซอร์หลังการไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิสถูกใช้ในการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ที่ใช้สารอินทรีย์ที่ให้คาร์บอนเป็นสารตั้งต้นในรายงานการวิจัยหลายฉบับ^{13, 19, 21, 35-37} เนื่องจากความยากลำบากในการคำนวณปริมาณคาร์บอนในสารตั้งต้นที่เป็นสารอินทรีย์ ด้วยสาเหตุนี้พรีเคอร์เซอร์จึงถูกนำมาเผาในอากาศ (ไพโรไลซิส) ณ อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสม จากนั้นจะถูกนำมาตรวจสอบองค์ประกอบเฟส โดยทั่วไปสารที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะประกอบด้วย 2 เฟส ได้แก่ คาร์บอนและโบรอนออกไซด์ โดยเมื่อ

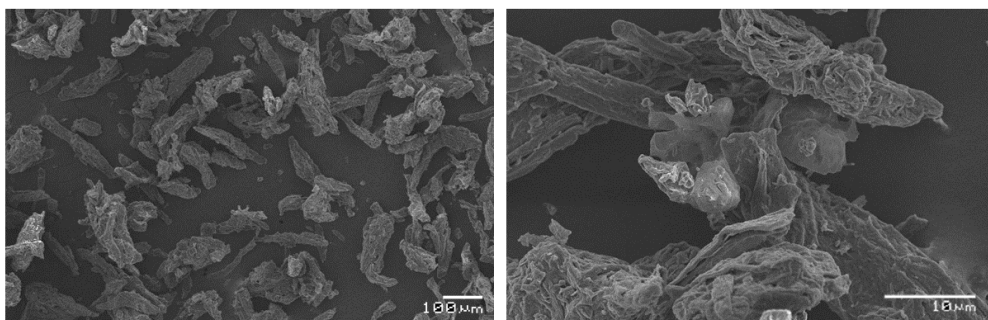
คำนวณหาอัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนและโบรอนออกไซด์ รายงานวิจัยหลายฉบับยืนยันผลตรงกันว่า อัตราส่วนที่เหมาะสมจะมีค่าใกล้เคียง 3.5 ซึ่งเท่ากับค่าอัตราส่วนระหว่างคาร์บอนและโบรอนออกไซด์ตามสมการการเกิดโบรอนคาร์ไบด์ (สมการที่ 4.1) และรายงานผลว่า การควบคุมอัตราส่วนดังกล่าวส่งผลให้ผลิตโบรอนคาร์ไบด์จากการสังเคราะห์ที่มีปริมาณสูง



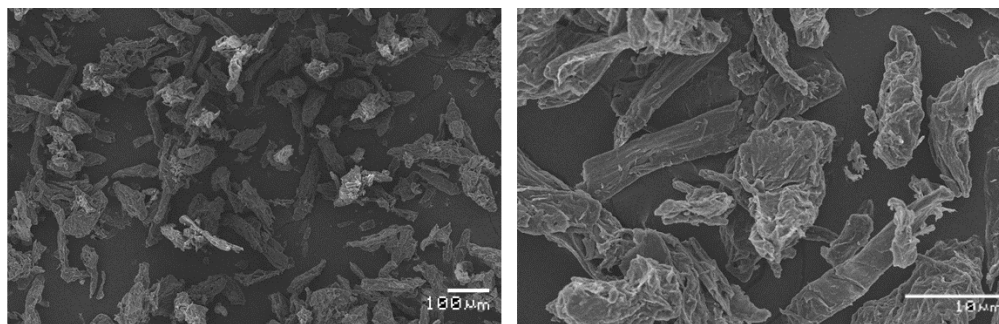
ในงานวิจัยนี้การเผาไพโรไลซิสทำที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 120 นาที ภายใต้บรรยากาศปกติ พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM พรีเคอร์เซอร์หลังเผาไพโรไลซิสจากการเตรียมที่อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 6:1 ระยะเวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน 1, 3 และ 5 รอบ (รูปที่ 4.14) ที่แสดงลักษณะเป็นแท่งเซลลูโลสที่มีขนาดสั้นกว่าเดิมและมีรูปร่างบิดเบี้ยว จากการสังเกตที่กำลังขยาย 500 เท่า (รูปที่ 4.14 ฝั่งขวา) พบว่าผิวเซลลูโลสขรุขระมีร่องลึก แต่โดยรวมแล้วยังคงมีลักษณะใกล้เคียงกับพรีเคอร์เซอร์ก่อนการไพโรไลซิส นั่นคือ พรีเคอร์เซอร์หลังการไพโรไลซิสจากการเตรียมโดยแช่แข็ง-ละลายจำนวน 1 รอบ มีผิวเรียบกว่าพรีเคอร์เซอร์ที่หลังการไพโรไลซิสจากการแช่แข็ง-ละลาย 3 และ 5 รอบ สอดคล้องกับโครงสร้างจุลภาคของพรีเคอร์เซอร์ก่อนการไพโรไลซิส (รูปที่ 4.6 (ค))



(ก)



(ข)

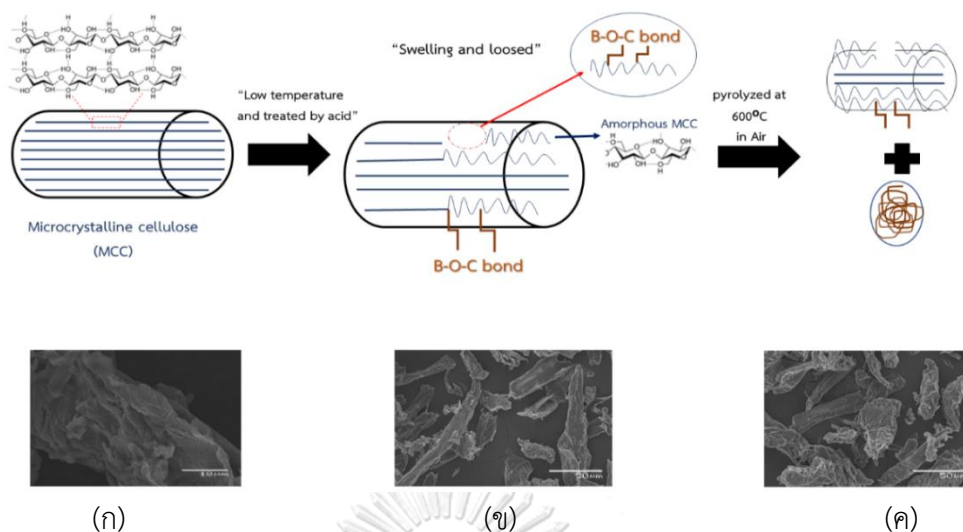


(ค)

รูปที่ 4.14 โครงสร้างจุลภาคของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส

6:1 หลังการไพโรไลซิส ที่เวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน (ก) 1, (ข) 3 และ (ค) 5 รอบ

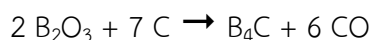
เส้นใยเซลลูโลสประกอบด้วยสายโซ่เซลลูโลสจำนวนมากที่ยึดกันแน่นด้วยพันธะไฮโดรเจน เกิดเป็นชั้นของสายโซ่เซลลูโลสที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบดังแสดงในรูปที่ 4.15 (ก) เมื่อเซลลูโลส ถูกนำไปผสมกับกรดบอริก พันธะไฮโดรเจนในกรดบอริกเข้ารบกวนการยึดเกาะกันของสายโซ่ เซลลูโลสทำให้พื้นผิวของเซลลูโลสถูกทำลาย นอกจากนี้ กรดบอริกได้ทำปฏิกิริยากับหมู่ $-OH$ ของ เซลลูโลสบางส่วนเกิดเป็นพันธะ $B-O-C$ และเมื่อนำสารผสมนี้ไปผ่านกระบวนการการแช่แข็ง เซลลูโลสในส่วนที่เป็นอสัณฐานและกึ่งอสัณฐานจะบวมตัวทำให้มีความผลึกลดลง เส้นใยเซลลูโลส บางส่วนแยกตัวออกเป็นก้อน และผิวที่ถูกทำลายมีลักษณะเป็นเกล็ดขรุขระ ดังแสดงในรูปที่ 4.15 (ข) เมื่อผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศปกติ คาร์บอนที่อยู่ใน ส่วนอสัณฐานจากการทำปฏิกิริยาและที่หลุดออกมาเป็นเกล็ดเล็กๆจากแท่งไมโครคริสตัลลีนเซลลูโลส จะถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนและสลายไป ส่วนเซลลูโลสที่มีลักษณะกึ่งอสัณฐานและมีบางส่วนเกิด พันธะ $B-O-C$ จะรวมตัวขดเป็นก้อนหนาที่มีผิวขรุขระและรูปร่างบิดเบี้ยวดังแสดงในรูปที่ 4.15 (ค)



รูปที่ 4.15 ไดอะแกรมอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของเซลลูโลส (ก) ก่อนการผสมกรดบอริก (ข) หลังการผสมกรดบอริกและแช่แข็ง-ละลาย และ (ค) หลังกระบวนการการไพโรไลซิส

4.4.2 ค่า C/B_2O_3 ของพรีเคอร์เซอร์หลังการไพโรไลซิส

อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนต่อโบรอนออกไซด์ (C/B_2O_3) ในพรีเคอร์เซอร์ที่ผ่านการไพโรไลซิสแล้วได้ถูกคำนวณเพื่อตรวจสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเป็นโบรอนคาร์ไบด์ โดยอ้างอิงจากสมการที่ 4.1 ซึ่งแสดงปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนและโบรอนเกิดเป็นโบรอนคาร์ไบด์ เมื่อพิจารณาสมการที่ 4.1 จะเห็นว่าในการที่ปฏิกิริยาจะเกิดโดยสมบูรณ์ อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนต่อโบรอนออกไซด์ควรมีค่าอยู่ในช่วง 3.5

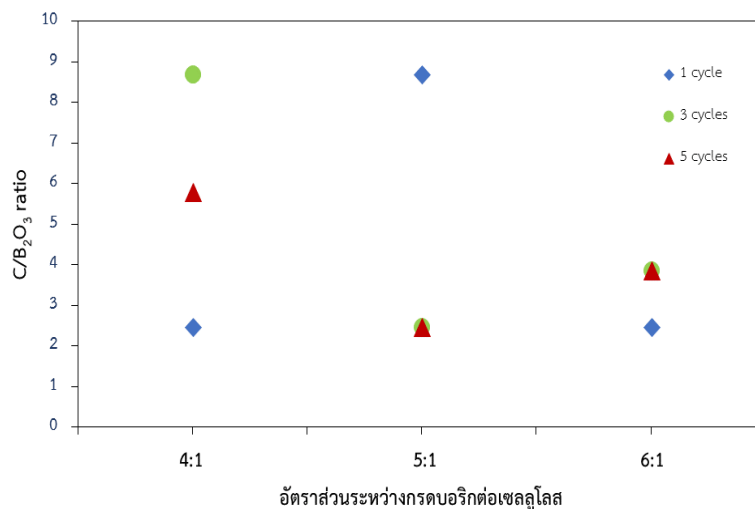


อัตราส่วนโดยโมล C/B_2O_3 ที่ตรวจสอบและคำนวณได้ แสดงในตารางที่ 4.1 เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบค่าดังกล่าว ณ สภาวะเดียวกันแต่สูตรตั้งต้นต่างกัน ไม่พบนัยสำคัญใดๆ และค่าข้อมูลค่อนข้างกระจายจาก 1.5 ไปจนถึง 8.7 ซึ่งนับว่าขัดแย้งกับทฤษฎีและผลจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ผ่านมาซึ่งรายงานไปในทางเดียวกันว่า ค่าอัตราส่วนโดยโมล จะแปรผันตามปริมาณสัดส่วนคาร์บอนในสูตรสารตั้งต้นและแปรผกผันกับอุณหภูมิไพโรไลซิส โดย ณ สภาวะการไพโรไลซิสเดียวกัน (เผาที่อุณหภูมิเดียวกันและใช้เวลาในการเผาเท่ากัน) สูตรที่ใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนคาร์บอนน้อยกว่า เมื่อผ่านกระบวนการไพโรไลซิสแล้วย่อมคำนวณได้ค่าอัตราส่วนโดยโมล C/B_2O_3 ที่ต่ำกว่า สาเหตุของการกระจายของค่าที่คำนวณได้น่าจะเกิดจากความคลาดเคลื่อนระหว่างกระบวนการตรวจสอบ มีความ

เป็นไปได้ที่กรดบอริกอาจจะไม่ได้ถูกล้างออกไปหมด อีกทั้งสารที่ได้หลังไพโรไลซิสมีปริมาณน้อยมาก ซึ่งอาจเกิดการฟุ้งกระจายสูญหายหรืออาจทำให้การชั่งคำนวณเกิดการคลาดเคลื่อน อย่างไรก็ตาม จากผลที่แสดงในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.16 อาจพอจะสรุปตามค่าที่คำนวณได้ว่า สภาวะที่อัตราส่วนโดยโมล C/B_2O_3 มีค่าใกล้เคียง 3.5 ที่สุด คือ ฟรีเคอเซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดบอริกต่อเซลลูโลสเท่ากับ 5:1 และ 6:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็งเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และจำนวนรอบเท่ากับ 3 และ 5 รอบ

ตารางที่ 4.1 ค่า C/B_2O_3 ของฟรีเคอเซอร์หลังผ่านการไพโรไลซิสที่ 600 องศาเซลเซียส

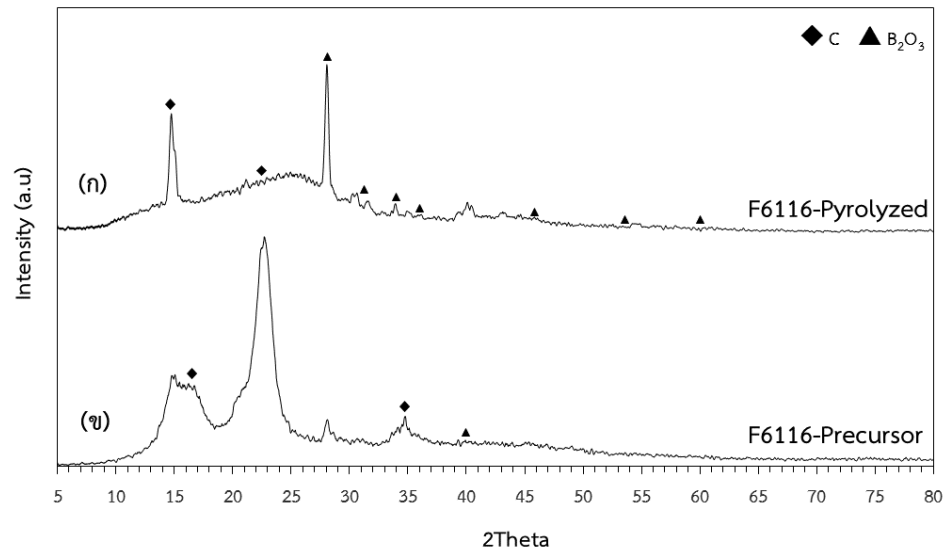
ระยะเวลาการแช่แข็ง (ชม.)	จำนวนรอบในการแช่ แข็ง-ละลาย (รอบ)	อัตราส่วนโดยโมลของกรดบอริกต่อเซลลูโลส		
		4:1	5:1	6:1
3	1	2.5	8.7	2.5
	3	8.7	2.5	3.9
	5	5.8	2.5	3.9
6	1	3.9	5.8	5.8
	3	1.5	5.8	8.7
	5	8.7	5.8	8.7
12	1	1.5	2.5	5.8
	3	5.8	5.8	5.8
	5	5.8	5.8	8.7



รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมล C/B_2O_3 ของพรีเคอร์เซอร์หลังกระบวนการไพโรไลซิสที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกต่อเซลลูโลสเท่ากับ 4:1, 5:1 และ 6:1 ที่ระยะเวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง

4.2.3 องค์ประกอบเฟสของพรีเคอร์เซอร์หลังการไพโรไลซิส

จากการตรวจสอบองค์ประกอบเฟสของพรีเคอร์เซอร์หลังการไพโรไลซิสด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 4.17 (ก)) พบว่าพรีเคอร์เซอร์หลังการไพโรไลซิส จากการเตรียมอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อไมโครคริสตัลลีนเซลลูโลสเป็น 6:1 โดยผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลาย 6 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ ประกอบด้วยเฟสโบรอนออกไซด์ ที่มีโครงสร้างผลึกคิวบิกตรงกับการ์ดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 00-006-0297 และพบเฟสคาร์บอน ที่มีโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนัลตรงกับการ์ดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 00-001-0640 ซึ่งลักษณะเฟสที่ปรากฏเหมือนกับเฟสที่พบในพรีเคอร์เซอร์ (รูปที่ 4.18 (ข)) แต่พรีเคอร์เซอร์หลังไพโรไลซิสแสดงลักษณะพีคที่คมชัดมากขึ้น เนื่องจากส่วนที่เป็นอสัณฐานและไม่ได้เกิดเป็นพันธะ B-O-C จะถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนเมื่อให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศปกติ จากการตรวจสอบองค์ประกอบเฟสของพรีเคอร์เซอร์หลังไพโรไลซิสที่ทุกอัตราส่วนโดยโมล ระยะเวลาและจำนวนรอบในการแช่แข็ง-ละลายพบว่ามียังองค์ประกอบเฟสเหมือนกันทุกสภาวะ

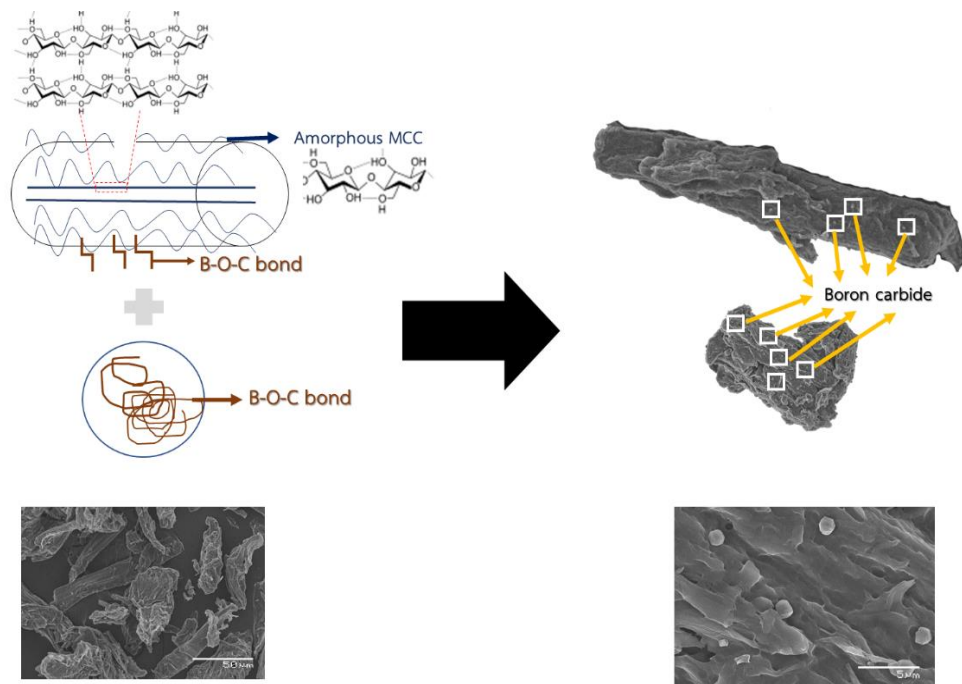


รูปที่ 4.17 องค์ประกอบเฟสของ (ก) พรีเคอร์เซอร์หลังกระบวนการไพโรไลซิสและ (ข) พรีเคอร์เซอร์จากการเตรียมที่อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อไมโครคริสตัลลินเซลลูโลส 6:1 ซึ่งผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ

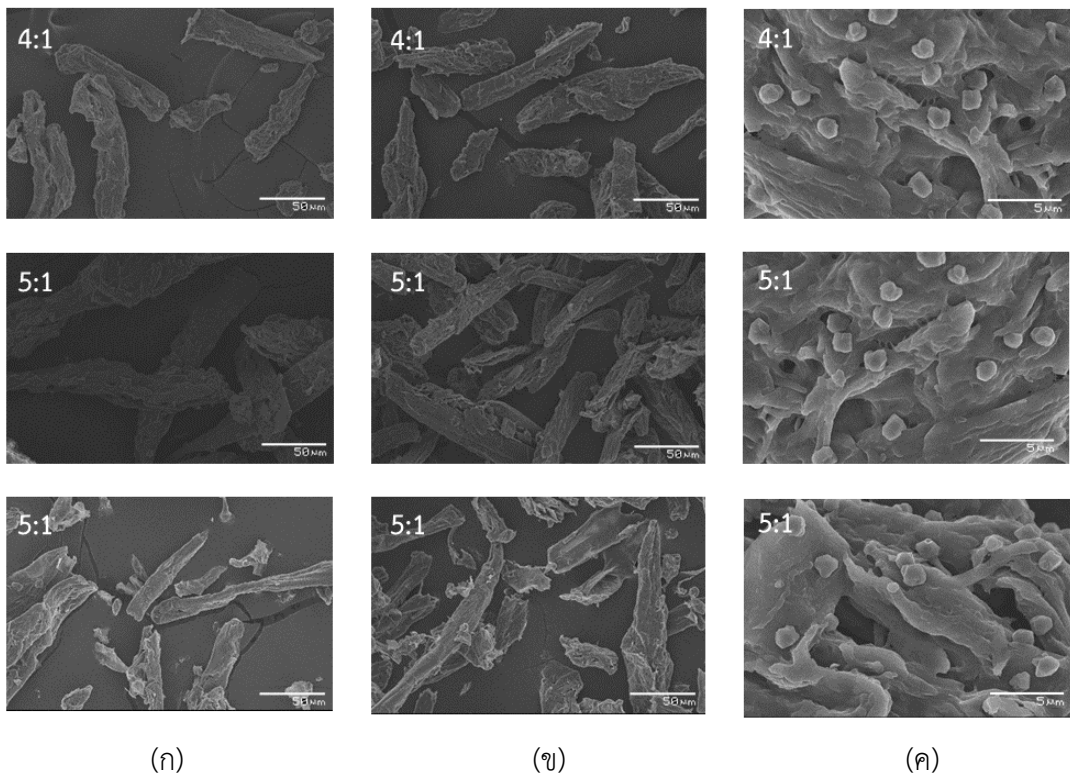
4.5 ลักษณะเฉพาะของโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้

4.5.1 ลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคของโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้

พรีเคอร์เซอร์ที่ผ่านกระบวนการไพโรไลสจะถูกนำมาสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน เพื่อให้พรีเคอร์เซอร์หลังการไพโรไลซิสเกิดปฏิกิริยาเป็นโบรอนคาร์ไบด์ กำหนดอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และเวลายืนไฟ 180 นาที ผลผลิตที่ได้จากการสังเคราะห์มีลักษณะเป็นผงสีดำ เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคจากการตรวจสอบด้วย SEM จะพบผลึกโบรอนคาร์ไบด์เกิดขึ้นบนก้อนและแท่งเซลลูโลส จากไดอะแกรมที่แสดงในรูปที่ 4.18 สามารถอธิบายได้ว่า ปฏิกิริยาระหว่างกรดบอริกและเซลลูโลสเริ่มเกิดที่บริเวณผิวของเซลลูโลสทำให้บริเวณพื้นผิวของเซลลูโลสจากเดิมที่มีความเป็นผลึกสูง ลดความเป็นผลึกลงหรือมีความเป็นอสัณฐานมากขึ้น (เมื่อเซลลูโลสมีความเป็นผลึกลดลงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณนั้นได้มากขึ้น) ทำให้บางส่วนของเส้นใยเซลลูโลสซึ่งมีความเป็นผลึกลดลง เกิดการแตกหักกลายเป็นเศษชิ้นส่วนของเส้นใยที่มีลักษณะเป็นก้อนหรือแท่งสั้นกึ่งอสัณฐาน โดยการเกิดปฏิกิริยากับกรดบอริกเป็นพันธะ B-O-C จะยังคงเกิดขึ้นและอาจเกิดได้ทั้งบริเวณก้อนเซลลูโลสกึ่งอสัณฐานและบริเวณผิวเซลลูโลสที่มีทั้งความเป็นผลึกและกึ่งอสัณฐาน ดังนั้นเมื่อถูกไพโรไลซิสส่วนที่เกิดพันธะ B-O-C และส่วนที่เป็นผลึกเซลลูโลสจะยังคงอยู่และพร้อมจะทำปฏิกิริยาเป็นโบรอนคาร์ไบด์ต่อไป (เซลลูโลสอสัณฐานที่ไม่เกิดปฏิกิริยาใดๆจะถูกออกซิไดซ์ออกไปจากระบบตั้งแต่ขั้นตอนการไพโรไลซิส) โบรอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์จะถูกตรวจพบอยู่บนผิวของเซลลูโลส

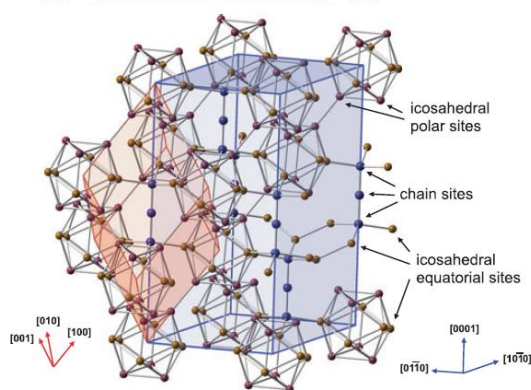


รูปที่ 4.18 ไดอะแกรมแสดงบริเวณการเกิดโบรอนคาร์ไบด์ หลังจากการเผาภายใต้บรรยากาศ อาร์กอนที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส

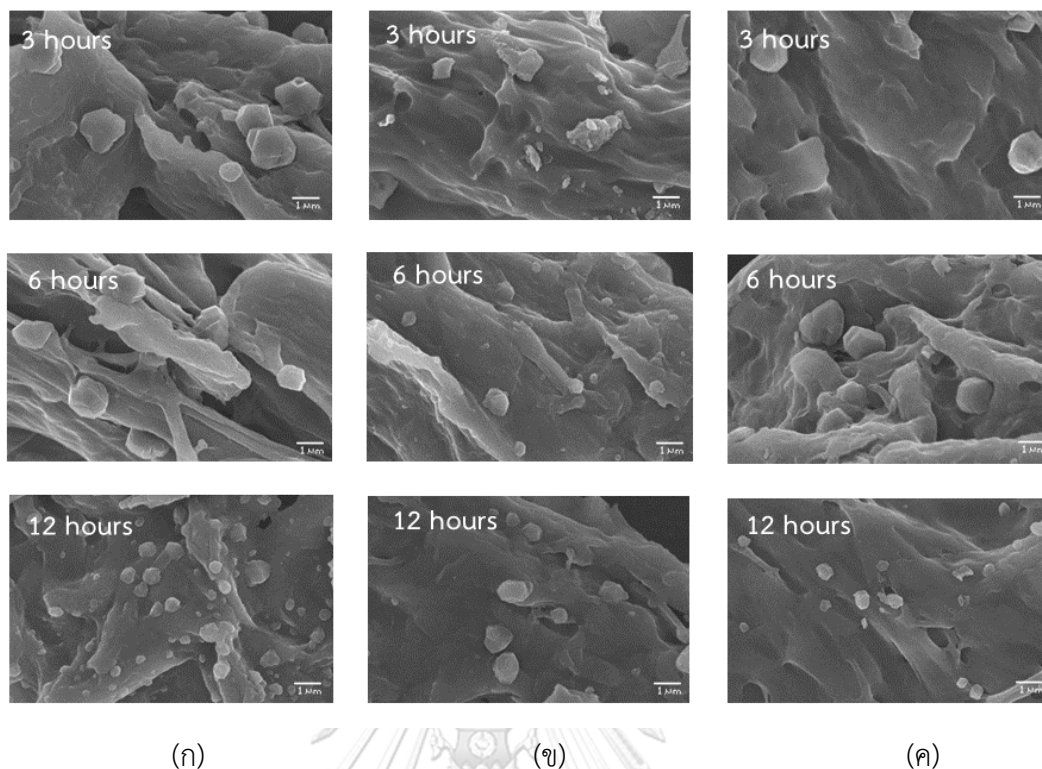


รูปที่ 4.19 โครงสร้างจุลภาคของ (ก) ฟรีเคอเซอร์ (ข) ฟรีเคอเซอร์หลังการไพโรไลซิส และ (ค) ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ จากสูตรสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วน โดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส เท่ากับ 4:1, 5:1 และ 6:1 ระยะเวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน 5 รอบ

รูปที่ 4.19 (ก) และ (ข) แสดงโครงสร้างจุลภาคของฟรีเคอเซอร์ก่อนและหลังกระบวนการไพโรไลซิส ซึ่งประกอบด้วยเซลลูโลสที่มีลักษณะเป็นเส้นใยและส่วนของเส้นใยที่แตกหัก จะเห็นว่าฟรีเคอเซอร์หลังกระบวนการไพโรไลซิสมีส่วนของเส้นใยที่แตกหักในปริมาณมากขึ้น ส่วนในผลิตภัณฑ์หลังสังเคราะห์ (รูปที่ 4.19 (ค)) พบอนุภาคโบรอนคาร์ไบด์ที่มีขนาดประมาณ 1-2 ไมโครเมตร เกิดการกระจายอยู่บนผิวของเซลลูโลส อนุภาคโบรอนคาร์ไบด์ที่พบนี้มีลักษณะรูปร่างใกล้เคียงกับผลึก ромโบอีดรอลที่แสดงในรูปที่ 4.20⁹ ลักษณะโครงสร้างเช่นเดียวกันนี้ถูกตรวจพบในผลิตภัณฑ์หลังสังเคราะห์ทุกสูตร โดยเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบโครงสร้างจุลภาคที่สังเคราะห์ได้จากฟรีเคอเซอร์ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็งเป็นเวลา 3, 6 และ 12 ชั่วโมง (รูปที่ 4.21) พบว่าอนุภาคโบรอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นบนผิวเซลลูโลสของฟรีเคอเซอร์ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็งเป็นเวลา 12 ชั่วโมง มีขนาดเล็กกว่าสูตรอื่นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากกรดบอริกที่กระจายตัวและเกิดพันธะ B-O-C ที่ผิวเซลลูโลสกระจายตัวได้ดี ทำให้มีการดูดความชื้นน้อยลง พันธะ B-O-C ที่เกิดขึ้นจึงมีความเสถียรกระจายตัวได้ดีบนเซลลูโลสและไม่กลับเป็นกรดบอริก เมื่อเผาภายใต้บรรยากาศอาร์กอนแล้วจึงเกิดผลึกโบรอนคาร์ไบด์ขนาดเล็ก ดังพบในงานวิจัยของ Cheng และคณะ¹¹ ซึ่งรายงานว่โบรอนคาร์ไบด์จะมีรูปร่างผลึกเป็นระเบียบและมีขนาดเล็ก เมื่อฟรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้มีการดูดความชื้นปริมาณน้อย



รูปที่ 4.20 ผลึกโบรอนคาร์ไบด์⁹



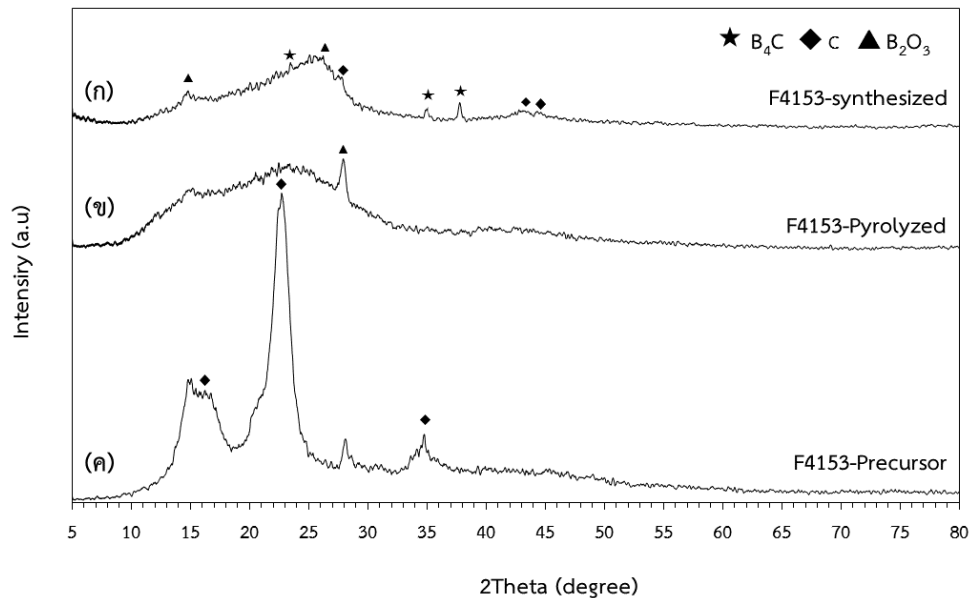
รูปที่ 4.21 โครงสร้างจุลภาคของโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จากจากพรีเคอเซอร์ซึ่งเตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส (ก) 4:1, (ข) 5:1 และ (ค) 6:1 ผ่านการแช่แข็งละลายเป็นเวลา 3, 6 และ 12 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ

4.5.2 องค์ประกอบเฟสของโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้

โบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้จากพรีเคอเซอร์ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกกับเซลลูโลสเท่ากับ 4:1 เวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน 5 รอบ ถูกตรวจสอบองค์ประกอบเฟสและพบว่าเป็นเฟสรองของระบบ ดังแสดงในรูปที่ 4.22 (ก) โบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้นี้มีโครงสร้างผลึกออร์โธโรอิมิตโรอตรงกับคาร์ดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 00-035-0798 คาร์บอนซึ่งตรวจพบเป็นเฟสหลักของระบบมีโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนัลตรงกับคาร์ดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 00-001-0640 และโบรอนออกไซด์ มีโครงสร้างผลึกคิวบิกตรงกับคาร์ดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 00-006-0297

เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบเฟสของพรีเคอเซอร์ก่อนและหลังการไพโรไลซิส ดังรูปที่ 4.22 (ค) และ (ข) ตามลำดับ พบว่า เฟสคาร์บอนในพรีเคอเซอร์ก่อนและหลังไพโรไลซิสที่ 2Theta เท่ากับ 16 และ 23 องศา ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ส่วนโบรอนออกไซด์ที่ 2Theta เท่ากับ 26 องศา มีความสูงพีคเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาเฟสโบรอนออกไซด์ที่พบในผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้พบว่า ปริมาณของ

เฟสโบรอนออกไซด์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด และปรากฏพีคของเฟสโบรอนคาร์ไบด์ที่ 2Theta เท่ากับ 35 และ 38 องศา ในการนี้ intensity ratio โบรอนคาร์ไบด์ที่ปรากฏในผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้แสดงในตารางที่ 4.2

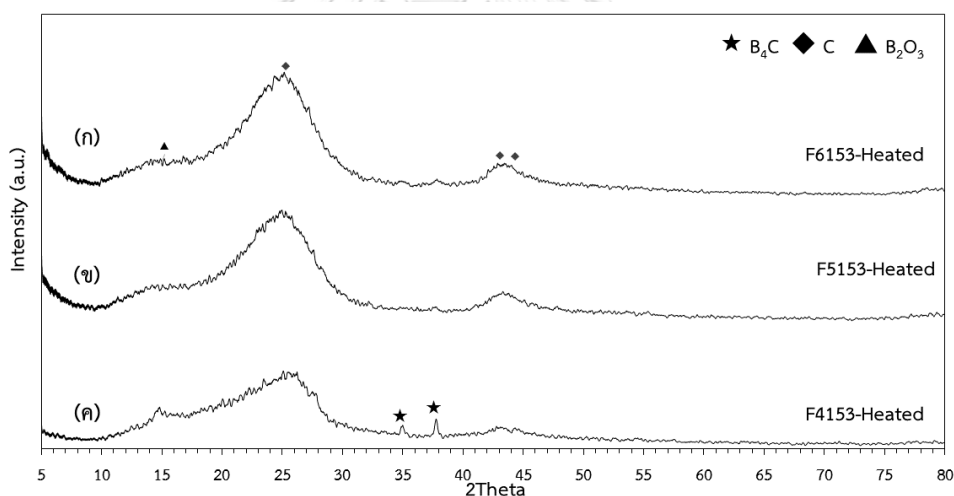


รูปที่ 4.22 องค์ประกอบเฟสของ (ก) ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ (ข) พรีเคอร์เซอร์หลังกระบวนการไพโรไลซิส และ (ค) พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมล 4:1 เวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน 5 รอบ

ตารางที่ 4.2 Intensity ratio จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

สัดส่วนโดยโมล กรดบอริก: เซลลูโลส	จำนวนรอบ การแช่แข็ง (รอบ)	Intensity ratio ของโบรอนคาร์ไบด์		
		แช่แข็ง 3 ชั่วโมง	แช่แข็ง 6 ชั่วโมง	แช่แข็ง 12 ชั่วโมง
4:1	1	0.08	0.05	0.04
	3	0.08	0.05	0.08
	5	0.19	0.05	0.07
5:1	1	0.05	0.09	0.09
	3	0.08	0.08	0.06
	5	0.20	0.05	0.08
6:1	1	0.08	0.09	0.08
	3	0.08	0.08	0.08
	5	0.20	0.08	0.05

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นในการเตรียมพรีเคอร์เซอร์ที่มีผลต่อองค์ประกอบเฟสของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 4.23 โดยทั้งสามสูตรที่แสดงในรูปนี้ผ่านกระบวนการแช่แข็งเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จำนวนรอบ 5 รอบ จะเห็นว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของกรดบอริกต่อเซลลูโลสเพิ่มขึ้นสองเนิ่นที่ปรากฏในช่วง 2θ เท่ากับ 15-30 และ 40-45 องศา ซึ่งแสดงปริมาณคาร์บอนอสัณฐานมีความสูงลดลงและพีคที่ 2θ ประมาณ 25 องศา ซึ่งแสดงเฟสโบรอนออกไซด์ปรากฏสูงชัดขึ้นเล็กน้อย ซึ่งแนวโน้มทั้งสองนี้ถือเป็นเรื่องที่น่าทึ่งที่ได้ นอกจากนี้ ยังพบพีคขนาดเล็กที่แสดงเฟสโบรอนคาร์ไบด์เกิดขึ้นในสูตร 4:1 อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาผลของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลาย 1 และ 3 รอบ ก็พบว่าเมื่อเฟสโบรอนคาร์ไบด์ปรากฏเป็นพีคขนาดเล็กในสูตร 5:1 และ 6:1 เช่นกัน ด้วยเหตุนี้ จึงยังไม่สามารถสรุปยืนยันอิทธิพลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่มีต่อเฟสของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยเมื่อนำผลโครงสร้างจุลภาคมาประกอบการพิจารณาก็พบว่า ณ สภาวะที่ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลายเช่นเดียวกัน ผิวของเซลลูโลสในพรีเคอร์เซอร์ทุกสูตรมีระดับความขรุขระไม่ต่างกัน

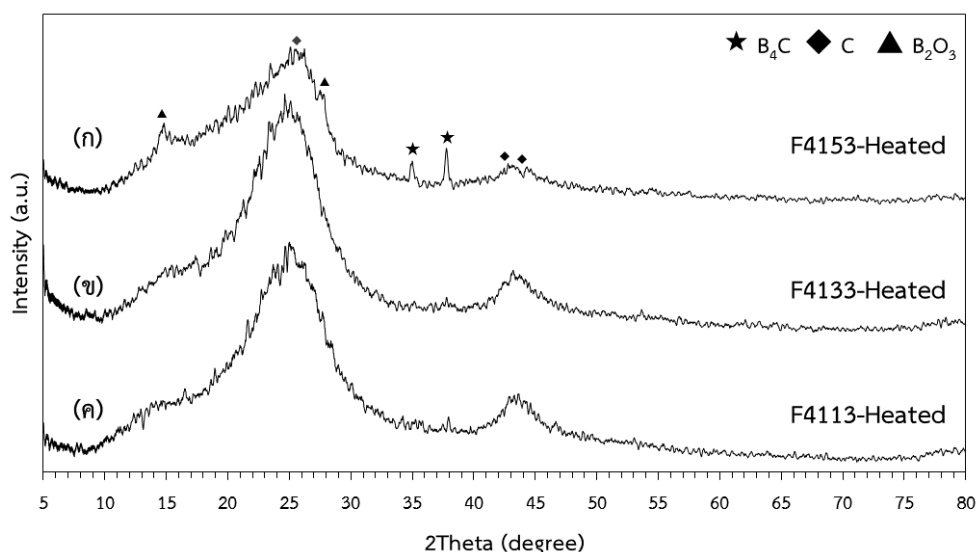


รูปที่ 4.23 องค์ประกอบเฟสผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมล

(ก) 6:1 (ข) 5:1 และ (ค) 4:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็งเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จำนวน 5 รอบ

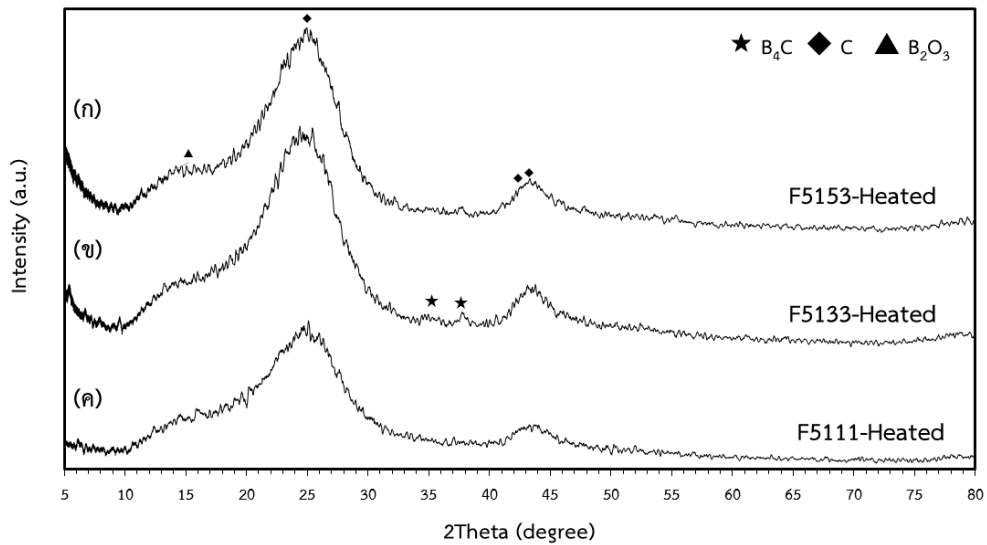
เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าจำนวนรอบในกระบวนการแช่แข็ง-ละลาย ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดบอริกและเซลลูโลสซึ่งส่งผลต่อปฏิกิริยาการเกิดโบรอนคาร์ไบด์ รูปที่ 4.24 แสดงองค์ประกอบเฟสของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 4:1 เวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง สังเกตได้ว่าเมื่อจำนวนรอบเพิ่มขึ้น เฟสโบรอนคาร์ไบด์ซึ่งปรากฏที่ 2θ เท่ากับ 35 และ 38 องศาเพิ่มขึ้นตามลำดับ เราจะเห็นว่า intensity ratio ของเฟสโบรอนคาร์ไบด์ (ตารางที่ 4.2) ในผลิตภัณฑ์ที่ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-

ละลาย 5 รอบ ค่าสูงกว่าผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการแช่แข็ง-ละลาย 1 และ 3 รอบ อย่างชัดเจน (0.36 เทียบกับ 0.13 และ 0.12) และเมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคบริเวณผิวของเซลลูโลส (รูปที่ 4.6 (ก)) พบว่าผิวของพรีเคอร์เซอร์ที่ผ่านการแช่แข็ง-ละลาย 1 และ 3 รอบไม่แตกต่างกัน แต่ในพรีเคอร์เซอร์ที่ผ่านการแช่แข็ง-ละลาย 5 รอบ ผิวของเซลลูโลสขรุขระมากกว่าอย่างเห็นได้ชัดแสดงถึงปฏิกิริยาระหว่างกรดบอริกกับเซลลูโลส ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับผลองค์ประกอบเฟส

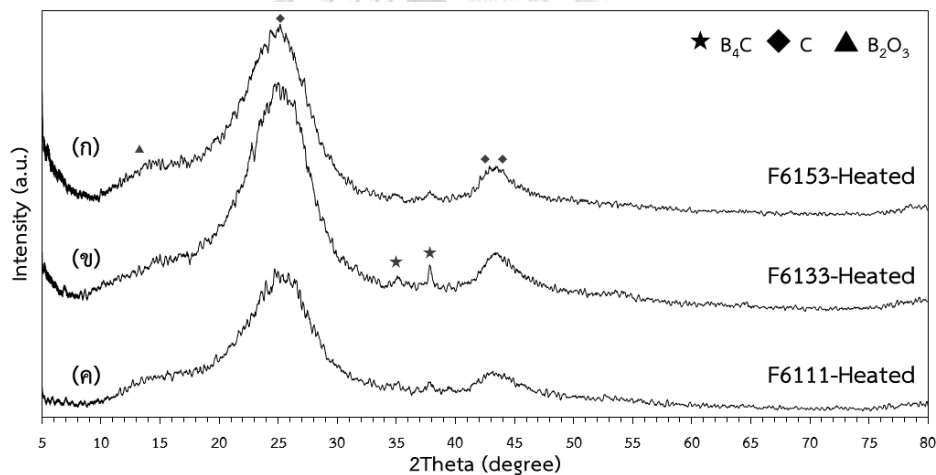


รูปที่ 4.24 องค์ประกอบเฟสของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมล 4:1 เวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน (ก) 5 รอบ (ข) 3 รอบ และ (ค) 1 รอบ

องค์ประกอบเฟสของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากพรีเคอร์เซอร์ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 5:1 และ 6:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็งละลายเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.24-4.25 intensity ratio ของโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ของสูตรที่มีกรดบอริกต่อเซลลูโลส 5:1 และ 6:1 มีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน คือ จำนวนรอบในการแช่แข็ง-ละลายเพิ่มมากขึ้นทำให้เซลลูโลสมีโอกาสเกิดปฏิกิริยากับกรดบอริกมากขึ้น เมื่อพิจารณาควบคู่กับโครงสร้างจุลภาคซึ่งแสดงในรูปที่ 4.6 (ข) และ (ค) พบว่าจำนวนรอบมากขึ้น เซลลูโลสยังมีผิวขรุขระและมีรูปร่างบิดเบี้ยว ค่า intensity ratio ของโบรอนคาร์ไบด์จึงสูงขึ้น และมากที่สุดเท่ากับ 0.38 เมื่อเตรียมพรีเคอร์เซอร์ด้วยการแช่แข็ง-ละลายจำนวน 5 รอบ ที่อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลส 5:1 และ 6:1 (ค่าเท่ากัน) นอกจากนี้ยังพบว่าค่า C/B_2O_3 ที่ได้จากการทดลองของอัตราส่วน 5:1 และ 6:1 มีค่า 2.48 และ 3.87 ตามลำดับ ใกล้เคียงกับ 3.5 ซึ่งเป็นอัตราส่วนคาร์บอนต่อโบรอนออกไซด์ที่ทำให้สามารถสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ได้ดีที่สุด



รูปที่ 4.25 องค์ประกอบเฟสของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากฟรีโคเซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมล 5:1 เวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน (ก) 5 รอบ (ข) 3 รอบ และ (ค) 1 รอบ

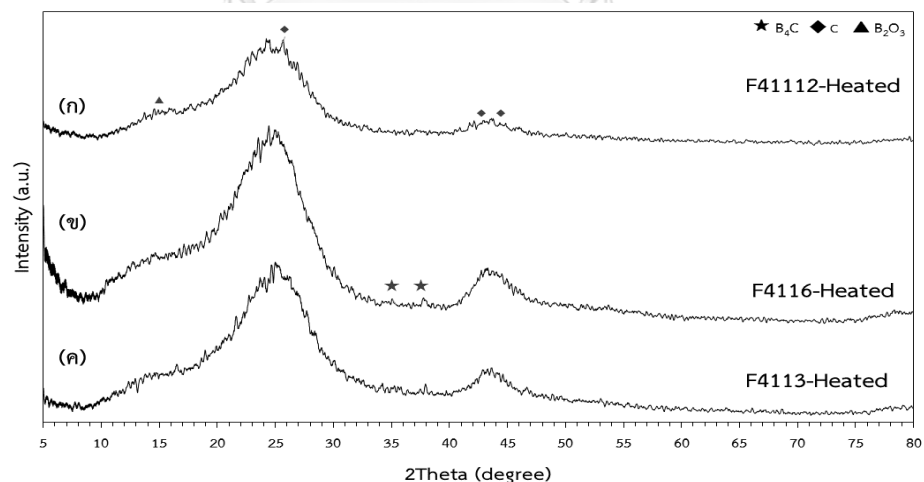


รูปที่ 4.26 องค์ประกอบเฟสของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากฟรีโคเซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมล 6:1 เวลาการแช่แข็ง 3 ชั่วโมง จำนวน (ก) 5 รอบ (ข) 3 รอบ และ (ค) 1 รอบ

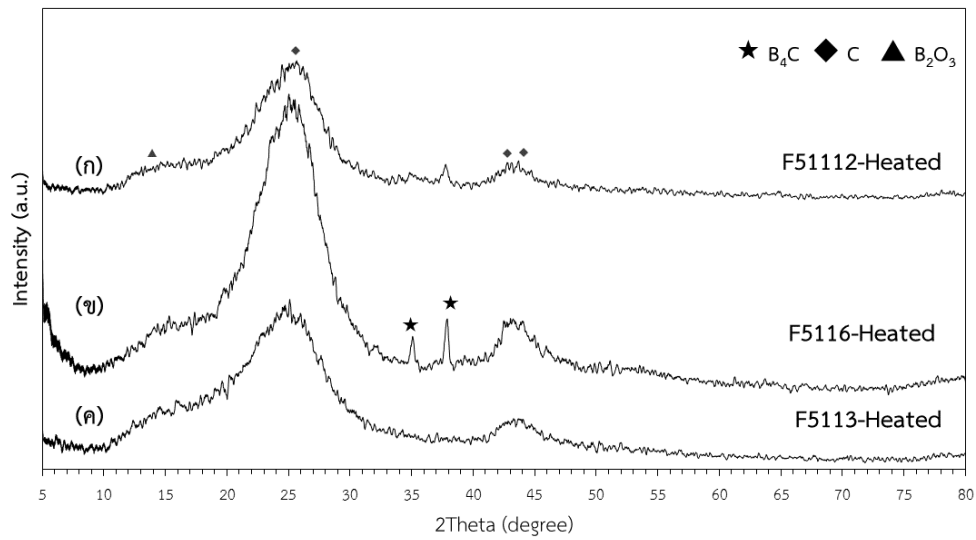
เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบเฟสของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการเตรียมฟรีโคเซอร์โดยผ่านกระบวนการการแช่แข็งเป็นเวลา 3, 6 และ 12 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.27-4.29 พบว่า เมื่อจำนวนชั่วโมงในการแช่แข็งเพิ่มขึ้น จาก 3 ชั่วโมงเป็น 6 ชั่วโมง จะสังเกตเห็นได้ว่าลักษณะของเส้นกราฟนั้นมีลักษณะคล้ายกัน แต่ในตำแหน่ง 2Theta หลักของเฟสโบรอนคาร์ไบด์ที่ 35 และ 38 องศา จะเห็นพิคชัดเจนขึ้นที่ทุกสัดส่วนกรดบอริกต่อเซลลูโลส โดยค่า intensity ratio ของโบรอนคาร์ไบด์จากการสังเคราะห์ฟรีโคเซอร์ที่อัตราส่วนกรดบอริกต่อเซลลูโลส 5:1 และ 6:1 มีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มชั่วโมงการแช่แข็งนานขึ้น ในขณะที่อัตราส่วน 4:1 กลับพบว่า intensity ratio โบรอนคาร์ไบด์มีค่าลดลง คล้าย

กับกรณีของจำนวนรอบที่ส่งผลต่อการเกิดโบรอนคาร์ไบด์ ดังนั้นในการเตรียมพรีเคอร์เซอร์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลสเท่ากับ 4:1 จำนวนโบรอนที่จะเกิดเป็นโบรอนคาร์ไบด์ไม่เพียงพอ เมื่อเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดกับเซลลูโลสมาก อาจทำให้สูญเสียโบรอนที่พร้อมจะเกิดเป็นโบรอนคาร์ไบด์ในบางขั้นตอนมากขึ้น ดังนั้นปริมาณกรดบอริกที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ด้วยการเตรียมพรีเคอร์เซอร์ในงานวิจัยนี้ควรใช้ที่อัตราส่วนโดยโมลกรดบอริกต่อเซลลูโลสเท่ากับ 5:1-6:1

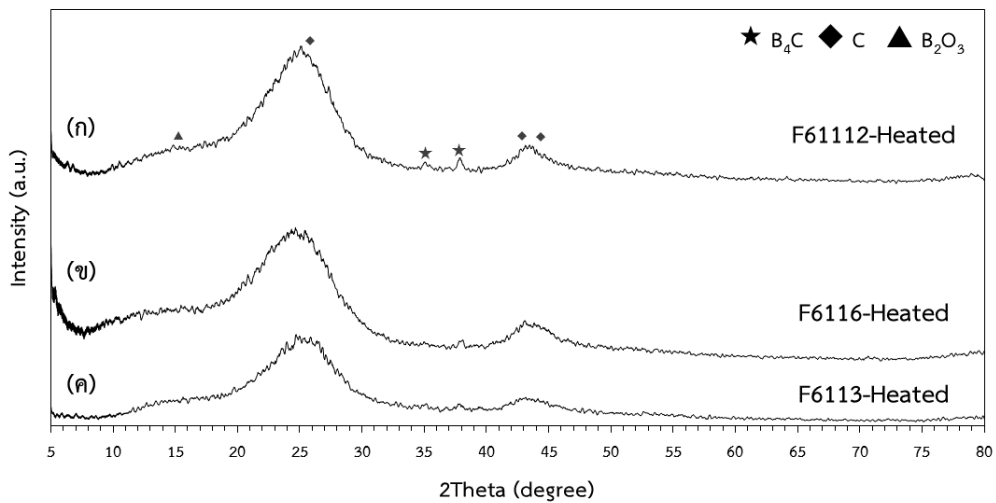
อย่างไรก็ตามการเตรียมพรีเคอร์เซอร์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดบอริกต่อเซลลูโลสเท่ากับ 4:1, 5:1 และ 6:1 แข็งเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จำนวน 1 รอบ ทำให้ intensity ratio ของโบรอนคาร์ไบด์มีค่าลดลงจากการแข็ง 6 ชั่วโมงเล็กน้อย บ่งชี้ว่าการแข็งเป็นเวลานานกว่า 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิติดลบ 60 องศาเซลเซียสทำให้ปฏิกิริยาระหว่างกรดบอริกและเซลลูโลสเกิดยากขึ้น เพราะนอกจากกรดบอริกจะแข็งตัวไม่เกิดการเคลื่อนไหวใดๆแล้ว เซลลูโลสอาจบวมตัวต่อไปไม่ได้ ดังนั้นการแข็งเป็นเวลายาวนานเกินไปอาจไม่ได้ทำให้สามารถสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ได้มากขึ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้พบว่า การแข็ง-ละลายในกระบวนการสังเคราะห์พรีเคอร์เซอร์เป็นเวลา 3 ชั่วโมงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์พรีเคอร์เซอร์ที่สามารถสังเคราะห์เป็นโบรอนคาร์ไบด์ได้มากที่สุด



รูปที่ 4.27 องค์ประกอบเฟสผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมล 4:1 ผ่านกระบวนการแข็ง-ละลาย 1 รอบ เป็นเวลา (ก) 12 ชั่วโมง (ข) 6 ชั่วโมง และ (ค) 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.28 องค์ประกอบเฟสผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมล 5:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลาย 1 รอบ เป็นเวลา (ก) 12 ชั่วโมง (ข) 6 ชั่วโมง และ (ค) 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.29 องค์ประกอบเฟสผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมล 6:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็ง-ละลาย 1 รอบ เป็นเวลา (ก) 12 ชั่วโมง (ข) 6 ชั่วโมง และ (ค) 3 ชั่วโมง

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย

การดำเนินงานวิจัยนี้มีจุดประสงค์ที่จะสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์จากกรดบอริกและไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส โดยนำเทคนิคการแช่แข็ง-ละลายเพื่อพัฒนาความเป็นเนื้อเดียวกันของสารผสม และการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดบอริกและเซลลูโลส มาใช้ในขั้นตอนการเตรียมพรีเคอร์เซอร์ ในการศึกษานี้ได้ทดลองปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกและเซลลูโลส เท่ากับ 4:1, 5:1 และ 6:1 ใช้เวลาในการแช่แข็ง 3, 6 และ 12 ชั่วโมง และจำนวนรอบในการแช่แข็ง-ละลาย 1, 3 และ 5 รอบ เพื่อประเมินอิทธิพลของตัวแปรดังกล่าวที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของพรีเคอร์เซอร์และโบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ จากการรวบรวมและวิเคราะห์ผลการทดลองสามารถสรุปเป็นหัวข้อต่างๆ ได้ดังต่อไปนี้

1. ในงานวิจัยนี้ เราสามารถสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ได้ที่ 1350 องศาเซลเซียส เวลายืนไฟ 3 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน จากการเตรียมพรีเคอร์เซอร์โดยใช้สัดส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกต่อเซลลูโลสเท่ากับ 4:1, 5:1 และ 6:1 ผสมด้วยเทคนิคแช่แข็ง-ละลาย ที่อุณหภูมิ -60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3, 6 และ 12 ชั่วโมง จำนวน 1, 3 และ 5 รอบ พบว่าสามารถสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ได้จากพรีเคอร์เซอร์ทุกสูตร แต่เฟสโบรอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นมีความสูงของ XRD peak แตกต่างกันและพบเป็นเฟสรอง
2. ในการเตรียมพรีเคอร์เซอร์ด้วยวิธีการผสมและแช่แข็ง-ละลายเพื่อส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้น พบว่าระยะเวลาและจำนวนรอบของกระบวนการแช่แข็ง-ละลาย ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของสารผสม ผิวนเซลลูโลสมีความเรียบขึ้นเมื่อผ่านการแช่แข็งเป็นเวลานานกว่าและจำนวนรอบในการแช่แข็ง-ละลายน้อยกว่า เนื่องจากมีเวลาและสภาวะไม่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดบอริกและเซลลูโลส ทำให้กรดบอริกสามารถทำลายของเซลลูโลสให้แตกออกได้เพียงบริเวณเกล็ดของผิวนเซลลูโลสซึ่งมีความเป็นผลึกต่ำกว่าบริเวณภายในของแท่งเซลลูโลส ดังนั้นเกล็ดจึงถูกกรดทำลายไปเกิดเป็นเซลลูโลสที่มีผิวเรียบ
3. จากผลการตรวจสอบพันธะเคมี พบว่ากรดบอริกเกิดปฏิกิริยากับเซลลูโลส ปรากฏเป็นแถบการดูดกลืนของพันธะ B-O-C ซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการดูดความชื้นของเซลลูโลส โดย

เซลลูโลสจะดูความชื้นได้น้อยลงเมื่อปรากฏพันธะ B-O-C มากขึ้น และผิวเซลลูโลสจะมีลักษณะเรียบ

4. ในขั้นตอนการเผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ เพื่อควบคุมปริมาณค่า C/B_2O_3 ให้มีค่าใกล้เคียง 3.5 ในงานวิจัยนี้ค่า C/B_2O_3 ที่คำนวณได้มีลักษณะกระจายและไม่แสดงแนวโน้มเช่นเดียวกับผลจากรายงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ทั้งนี้ อาจเกิดจากความผิดพลาดคลาดเคลื่อนในระหว่างขั้นตอนการตรวจสอบ อย่างไรก็ตาม สูตรที่เตรียมโดยใช้สัดส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกต่อเซลลูโลสเท่ากับ 5:1 และ 6:1 ผ่านการแช่แข็งเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จำนวนรอบ 3 และ 5 รอบ มีค่าใกล้เคียง 3.5 มากที่สุด
5. องค์ประกอบเฟสของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ประกอบด้วยเฟสหลักคือคาร์บอนซึ่งมีโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนัล และเฟสรองสองเฟสได้แก่ โบรอนออกไซด์โครงสร้างผลึกคิวบิก และโบรอนคาร์ไบด์ที่มีโครงสร้างผลึกออร์โธโรมโบอิดรอล จากการคำนวณ intensity ratio ของเฟสโบรอนคาร์ไบด์ในงานวิจัยนี้พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 0.07-0.38
6. โบรอนคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้มากที่สุดในงานวิจัยนี้ และมีค่า intensity ratio ของเฟสโบรอนคาร์ไบด์เท่ากับ 0.38 ได้จากการพีเคเอเซอร์ที่เตรียมโดยใช้สัดส่วนโดยโมลระหว่างกรดบอริกต่อเซลลูโลส เท่ากับ 5:1 และ 6:1 ผ่านกระบวนการแช่แข็งเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จำนวน 5 รอบ พบว่าพีเคเอเซอร์จากสูตรทั้งสองมีผิวขรุขระ พบเกล็ดและร่องลึกชัดเจนบนแท่งเซลลูโลส และมีค่าสัดส่วนโดยโมลของ C/B_2O_3 เท่ากับ 2.5 และ 3.9 ตามลำดับ
7. การนำไมโครคริสตัลลินเซลลูโลสมาใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อเป็นแหล่งให้คาร์บอนแก่การสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ในงานวิจัยนี้ มีข้อดีเนื่องจากโครงสร้างของคลิสตัลลินเซลลูโลสประกอบด้วยสายโซ่ที่มีความยาวและมีปริมาณคาร์บอนมาก จึงเอื้อต่อการตรึงโบรอนไว้ที่บริเวณผิวไม่ให้สลายไปกับอากาศและความชื้นได้ง่าย แต่ในขณะเดียวกันความเป็นผลึกของไมโครคริสตัลลินเซลลูโลสอาจสูงเกินไปทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยากับกรดบอริกได้ไม่ทั่วถึง ทำให้สังเคราะห์ได้โบรอนคาร์ไบด์ปริมาณน้อย พบเป็นเฟสรองในระบบโดยมีคาร์บอนซึ่งเกิดจากไมโครคริสตัลลินเซลลูโลสที่ไม่สลายตัวเป็นเฟสหลัก ดังนั้น การใช้เซลลูโลสที่มีความเป็นผลึกต่ำ หรือเส้นใยเซลลูโลสที่พบทั่วไปในพืชอาจเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ด้วยวิธีนี้มีต้นทุนค่อนข้างต่ำและสามารถควบคุมกระบวนการสังเคราะห์ได้ง่าย ผู้วิจัยคาดหวังว่า หากทำการปรับเปลี่ยนตัวแปร เช่น จำนวนรอบในการแช่แข็ง-ละลายเพิ่มขึ้น อาจส่งผลให้สามารถสังเคราะห์โบรอนคาร์ไบด์ที่บริสุทธิ์ได้

รายการอ้างอิง

1. Mondal, S.; Banthia, A. K., Low-temperature synthetic route for boron carbide. *Journal of the European Ceramic Society* 2005, 25 (2), 287-291.
2. Hadian, A. M.; Bigdeloo, J. A., The Effect of Time, Temperature and Composition on Boron Carbide Synthesis by Sol-gel Method. *Journal of Materials Engineering and Performance* 2008, 17 (1), 44-49.
3. Sudoh, A.; Konno, H.; Habazaki, H.; Kiyono, H., *Synthesis of boron carbide microcrystals from saccharides and boric acid*. 2007; Vol. 45, p 1373-1373.
4. Shi, L.; Gu, Y.; Chen, L.; Qian, Y.; Yang, Z.; Ma, J., A low temperature synthesis of crystalline B₄C ultrafine powders. *Solid State Communications* 2003, 128 (1), 5-7.
5. Thévenot, F., Boron carbide—A comprehensive review. *Journal of the European Ceramic Society* 1990, 6 (4), 205-225.
6. Suri, A. K.; Subramanian, C.; Sonber, J. K.; Murthy, T. S. R. C., Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *International Materials Reviews* 2010, 55 (1), 4-40.
7. Ridgway, R. R., Boron Carbide A New Crystalline Abrasive and Wear-Resisting Product. *Transactions of The Electrochemical Society* 1934, 66 (1), 117-133.
8. Materials scientist Unit cell of B₄C.
https://en.wikipedia.org/wiki/Boron_carbide#/media/File:Bofig11a.png
9. Domnich, V.; Reynaud, S.; Haber, R. A.; Chhowalla, M., Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress. *Journal of the American Ceramic Society* 2011, 94 (11), 3605-3628.
10. Pilladi, T. R.; Ananthasivan, K.; Anthonysamy, S., Synthesis of boron carbide from boric oxide-sucrose gel precursor. *Powder Technology* 2013, 246, 247-251.
11. Foroughi, P.; Cheng, Z., Understanding the morphological variation in the formation of B₄C via carbothermal reduction reaction. *Ceramics International* 2016, 42 (14), 15189-15198.

12. Watts, J. L.; Talbot, P. C.; Alarco, J. A.; Mackinnon, I. D. R., Morphology control in high yield boron carbide. *Ceramics International* 2017, 43 (2), 2650-2657.
13. Alizadeh, A.; Taheri-Nassaj, E.; Ehsani, N., Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method. *Journal of the European Ceramic Society* 2004, 24 (10), 3227-3234.
14. Weimer, A. W.; Moore, W. G.; Roach, R. P.; Hitt, J. E.; Dixit, R. S.; Pratsinis, S. E., Kinetics of carbothermal reduction synthesis of boron carbide. *Journal of the American Ceramic Society* 1992, 75 (9), 2509-2514.
15. Clifton Jr, R. A., Production of boron carbide whiskers. Google Patents: 1970.
16. Cree, R. F.; Gatti, A., Catalyst for growth of boron carbide crystal whiskers. Google Patents: 1969.
17. Harris, G. L.; Parsons, D. S., Method of producing boron carbide from water-alcohol solution of carbon source. Google Patents: 1975.
18. Sinha, A.; Mahata, T.; Sharma, B., Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor. *Journal of Nuclear Materials* 2002, 301 (2-3), 165-169.
19. Yanase, I.; Ogawara, R.; Kobayashi, H., Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor. *Materials Letters* 2009, 63 (1), 91-93.
20. Kakiage, M.; Tahara, N.; Watanabe, R.; Yanase, I.; Kobayashi, H., Microstructure in precursor formed by controlling composition of condensed boric acid-poly (vinyl alcohol) product for low-temperature synthesis of boron carbide powder. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 2013, 121 (1409), 40-44.
21. Maqbool, M.; Zahid, G.; Ahmad, E.; Asghar, Z.; Subhani, T.; Shahzad, M.; Kaleem, I., Effect of saccharides as carbon source on the synthesis and morphology of B₄C fine particles from carbothermal synthesis precursors. *Materials Express* 2015, 5 (5), 390-400.
22. Wang, Y.; Chang, C.; Zhang, L., Effects of freezing/thawing cycles and cellulose nanowhiskers on structure and properties of biocompatible starch/PVA sponges. *Macromolecular Materials and Engineering* 2010, 295 (2), 137-145.

23. Abitbol, T.; Johnstone, T.; Quinn, T. M.; Gray, D. G., Reinforcement with cellulose nanocrystals of poly (vinyl alcohol) hydrogels prepared by cyclic freezing and thawing. *Soft Matter* 2011, 7 (6), 2373-2379.
24. Barnes, C., Inorganic Chemistry (Housecroft, Catherine E.; Sharpe, Alan G.). *Journal of Chemical Education* 2003, 80 (7), 747.
25. Boric Acid. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/boric_acid#section=Top.
26. Smokefoot structure of molecular metaboric acid.
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metaboronic_acid_molecule.png.
27. Billo, E. J., Modern Inorganic Chemistry (Jolly, William L.). *Journal of Chemical Education* 1985, 62 (4), A137.
28. อภิชาติ, ส., กระบวนการทางเคมีสิ่งทอ =: *Textile chemical processing*. คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล: ปทุมธานี, 2545.
29. วีระศักดิ์, อ., วิทยาศาสตร์เส้นใย =: *Fiber science*. โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: [กรุงเทพฯ], 2542.
30. EDITORS Polysaccharide. <https://biologydictionary.net/polysaccharide/>.
31. knw32218new เซลลูโลส (Cellulose). <http://www.thaigoodview.com/node/58066>.
32. ตัณฑะพานิชกุล, ว., การผลิตอนุภาค *Microcrystalline cellulose* จากเส้นใยฝ้าย เพื่อทดแทนการนำเข้าจากต่างประเทศ : รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์. 2018.
33. แก้วอินทร์, ข. ผลของโครงสร้างผ้าทอต่อสมบัติเชิงกลของผ้าฝ้ายเซลลูโลสคอมโพสิต. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2557.
34. ปาลิวนิช, น., ความรู้เรื่อง ผ้าและเส้นใย ฉบับปรับปรุงใหม่. ซีเอ็ดดูเคชั่น, บมจ., 1999.
35. Chen, X. W.; Dong, S. M.; Kan, Y. M.; Zhou, H. J.; Hu, J. B.; Ding, Y. S., Effect of glycerine addition on the synthesis of boron carbide from condensed boric acid-polyvinyl alcohol precursor. *RSC Advances* 2016, 6 (11), 9338-9343.
36. Najafi, A.; Golestani-Fard, F.; Rezaie, H. R.; Ehsani, N., A novel route to obtain B₄C nano powder via sol-gel method. *Ceramics International* 2012, 38 (5), 3583-3589.
37. Rafi ud, d.; Zahid, G. H.; Ahmad, E.; Maqbool, M.; Subhani, T.; Syed, W. A.; Hussain, S. Z., Effect of Cellulose-Derived Structural Homogeneity of Precursor on the Synthesis and Morphology of Boron Carbide. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 2015, 25 (4), 995-999.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววิภาวี จันทร์สุตา เกิดวันที่ 19 มกราคม พ.ศ. 2537 ที่จังหวัดพิษณุโลก สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2558 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยี เซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2559 ภาคต้น และจบ การศึกษาในปีการศึกษา 2560

การนำเสนอผลงานวิชาการระดับนานาชาติแบบ Poster presentation เรื่อง "Synthesis of boron carbide powder from cellulose and boric acid using freezing-thawing technique" ในการประชุมวิชาการ The 2018 Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2018) ภายใต้หัวข้อ Chemistry toward a Sustainable Future วันที่ 7-9 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2561 จัดโดยคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ณ ศูนย์ประชุมนานาชาติฉลองสิริราชสมบัติครบ 60 ปี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ และได้รับการตีพิมพ์ผลงานในรูปแบบ Proceeding

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY