

- Turner, C. W. and Franklin, K. J., *Science of Ceramic Chemical Processing*, John Wiley & Sons, Canada, 1986.
- Mahrotra, R. C., Metal alkoxides and their derivatives with carboxylic acids and β -diketones as precursors in solution-sol-gel process. In *Sol-Gel Science and Technology*, ed. M. A. Aegerter, M. Jafelici Jr., D. F. Souza and E. D. Zanotto. World Scientific, Singapore, 1989.
- Nogami, M. and Mokia, Y., *J. Non. Cryst. Solids*, 1980, **51**, 105.
- Sakka, S. and Kamiya, K., *J. Non. Cryst. Solids*, 1982, **48**, 31.
- Rajeshkumar, S., Anilkumar, G. M., Ananthakumar, S. and Warriar, K. G. K., *J. Porous Materials*, 1998, **5**, 59.
- Schmidt, H., Schoize, H. and Kaiser, A., *J. Non. Cryst. Solids*, 1984, **63**, 1.
- Turner, W. and Franklin, C. J. (1985). In *Sci. Ceram. Chem. Process, Proc. 2nd Int. Conf. Ultrastruct. Process. Ceram. Glasses and Compos.*, Palm Coast, FL, 25 Feb.-1 March, 1985, p. 81.
- Buckley, A. M. and Greenblatt, P., *J. Non. Cryst. Solids*, 1992, **143**, 1.
- David, A., Ward, I. K. and Edmond, I. K., Preparing catalytic materials by the sol-gel method. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**, 421-433.
- Charles, D. E., Payne, D. A. and Payne, L. A., Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 1994, **38**, 305-324.
- Mahrotra, R. C., Metal alkoxides and their derivatives with carboxylic acids and β -diketones as precursors in solution-sol-gel process. In *Sol-Gel Science and Technology*, ed. M. A. Aegerter, M. Jafelici Jr., D. F. Souza and E.D. Zanotto. World Scientific, Singapore, 1989.
- Piboonchaisit, P., Wongkasemjit, S. and Laine, R., A novel route to tris(silatranyloxy-*i*-propyl)amine directly from silica and triisopropanolamine, part I. *Science-Asia, I. Sci. Soc. Thailand*, 1999, **25**, 113-119.
- Opornsawad, Y., Ksapabutr, B., Wongkasemjit, S. and Laine, R., Formation and structure of tris(alumatranyloxy-*i*-propyl) amine directly from alumina and triisopropanolamine. *Eur. Polym. J.*, 2001, **37**(9), 1877-1885.
- Jitchum, V., Sun, C., Wongkasemjit, S. and Ishida, H., Synthesis of spiro-silicates directly from silica and ethylene glycol/ethylene glycol derivatives. *Tetrahedron*, 2001, **57**(18), 3997-4003.
- Charoenpinikarn, W., Suwankuruhasn, M., Kesapabutr, B., Wongkasemjit, S. and Jamieson, A. M., Sol-gel processing of silatrane. *European Polymer Journal*, 2001, **37**(7), 1441-1448.
- Mackenzie, J. D., *Science of Ceramic Chemical Processing*. John Wiley & Sons, Canada, 1986.
- Yamane, M., *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*. Noyes Publication, New Jersey, 1988.
- Jung, K. Y. and Park, S. B., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, **25**, 249-256.
- Brinker, C. J., Bunker, B. C., Tallant, D. R., Ward, K. J. and Kirkpatrick, R. J., Chemical reactivity and the structure of gels. *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, 1986, **83**(11/12), 851-858.
- Brinker, C. J., and Scherer, G. W. (eds). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, San Diego, Academic Press, 1990.
- Lippert, J. L., Melpolder, S. B. and Kelts, L. M., Raman spectroscopic determination of the pH dependence of intermediates in sol-gel silicate formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, **104**, 139-147.
- LaCourse, W. C., *Sol-Gel Technology for Thin films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*. Noyes Publication, New Jersey, 1988.
- Iler, R. K., *The Chemistry of Silica*. New York. Wiley, 1979.
- George, W. S., *Sol-Gel Science and Technology*. World Scientific, Singapore, 1989.

57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112

APPENDIX C

**Manuscript of Ring-opening Polymerization with Near-zero
Shrinkage in Volume of spirosilicates**

Ring-Opening Polymerization with Near-Zero Shrinkage in Volume of Spirosilicates

Sujitra Wongkasemjit^{a*}, Varangkana Jitchum^a and Hatsuo Ishida^b

^aThe Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

^bThe Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, U.S.A.

ABSTRACT

Idealistic materials used in many applications should have dimensional stability. However, almost all thermosets are cured with high shrinkage. The volumetric properties of the newly synthesized spirosilicate and new aminospirosilicate derivatives via ring-opening polymerization without catalyst were studied and measuring the change of density in the cured resins as compared to their corresponding monomers were measured. It was found that all spirosilicates showed little volumetric shrinkage due to the intermolecular hydrogen bonding in the system, resulting in close packing of polymer chains. The structures of cured spirosilicates were characterized using FTIR, DSC, TGA, FAB⁺-MS, ¹H- and ¹³C-NMR.

Key words : Spirosilicate, Aminospirosilicates, Near-zero shrinkage and Ring-opening polymerization

*Address correspondence to this author :

Tel. 66-2-218-4133 ; Fax. 66-2-215-4459; e-mail address: dsujitra@chula.ac.th

INTRODUCTION

Thermosetting resins are used in many applications, such as the automotive, aerospace and construction industries due to the advantages of strength, rigidity, dimensional stability, and higher operating temperatures than thermoplastics. However, as mentioned in previous paper [1], most thermosetting resins cure with volumetric shrinkage of 3-15% during polymerization [2]. An example can be seen in epoxy resin, which undergoes volumetric shrinkage of 2-7% upon curing [3]. The shrinkage, in general, causes residual stress, warping, premature debonding of the fiber from the matrix, fiber bulking, and delamination in fiber-reinforced composites. In dental industry, the shrinkage upon curing has been a major problem of this resin in this field [4]. In molding industry, shrinkage is the worst problem because of nonuniformity in the dimension of the molded parts. To reduce shrinkage in resins like phenolic resins, fillers, such as, cellulose flour, wood flour, and more commonly mineral fillers are required. However, these fillers can be abrasive to the mold surface. Various fillers are incorporated into the matrix and molding conditions are modified to reduce resins shrinkage [5].

Spiroorthoesters and spiroorthocarbonates [6-12] were synthesized and polymerized via ring-opening reaction (Figure 1). Because of the chemical transformation of compact bicyclic monomer to linear polymer, most of these monomers show zero or near zero shrinkage on polymerization. Sakai was the first to report the cationic ring-opening polymerization of three types of spiroorthocarbonates with boron trifluoride etherate as the initiator, concerning the three possible sites attacked by the monomer, irrespective solvent, initiator, and temperature [13].

Cationic polymerization of spiroorthocarbonates leading to a poly(ether-carbonate) alternating copolymer proceeds via the trialkoxycarbenium ion as a possible propagating species. Since this type of carbenium ion was found to be quite possible, the growing chain end was expected to remain living after the completion of the polymerization [7].

Many research groups have tried to introduce the spiroortho compound as an additive into epoxy resins to reduce volume shrinkage and improve the mechanical properties. A copolymer of bisnorbornenyl spiroorthocarbonate and an epoxy gave higher impact strength and higher shear strength than that of epoxy-carbon fiber composite [14]. 25% Bisnorbornenyl spiroorthocarbonate content was found to be the suitable value for the mixture to expand upon cure. Unfortunately, synthesis of spiroortho compounds was quite complicated and the compounds by themselves have low glass transition temperatures (T_g).

Spirosilicates synthesized directly from silica and ethylene glycol/ethylene glycol derivatives in one step [1], see eqs.1-2, on the other hand, have similar structure to those of spiroorthoesters and spiroorthocarbonates except that spirosilicates contain Si-O bonds, which are of importance. These bonds can provide thermal/oxidative stability and chemical resistance to the product [15]. Therefore, the aim of this research is to investigate whether the synthesized spirosilicates show shrinkage or expanding property.

EXPERIMENTAL

Materials

Fumed silica, 3-amino-1,2-propanediol and 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol were purchased from Aldrich Chemical Co., Inc. (USA), and used without purification and kept under nitrogen atmosphere. Triethylenetetramine (TETA) was purchased from

Facai Polytech. Co., Ltd. and used as a catalytic base. It was distilled at 130 °C , 10^{-1} torr, prior to use. Potassium hydroxide was purchased from Merck Company Co., Ltd., and used as received and as a co-catalyst. Ethylene glycol was purchased from Lab-Scan Company Co., Ltd., and purified by fractional distillation. Acetonitrile and 2,2,4-trimethylpentane (isooctane) were also purchased from Lab-Scan Company Co., Ltd., and distilled over calcium hydride under nitrogen atmosphere. Methanol was purchased from J.T. Baker Company Co., Ltd. and purified by distilling over calcium chloride.

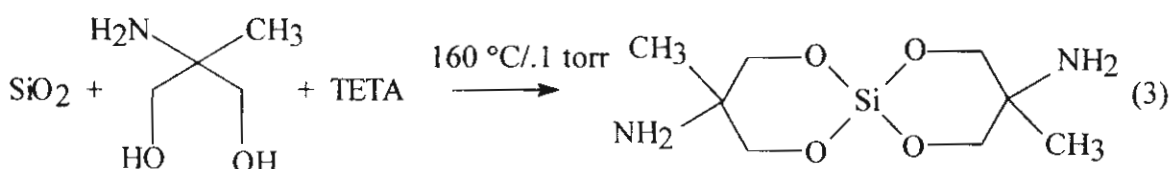
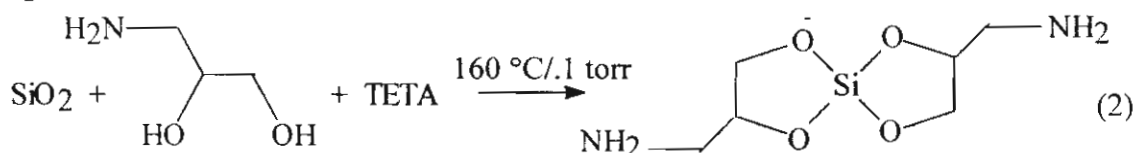
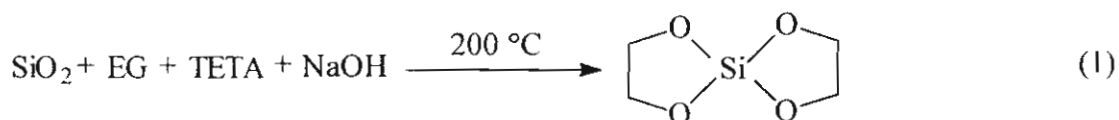
Characterization

Mass spectra (MS) were obtained using a VG Autospec model 7070E from Fison Instruments with VG data system. Samples were run in the positive fast atomic bombardment (FAB-MS⁺) mode using glycerol as the matrix, cesium gun as the initiator and cesium iodine (CsI) as a reference. Thermal transition properties were determined using a Netzsch DSC 200 at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere. The thermal stability of the products was obtained using a Netzsch TGA 209 at a heating rate of 10 °C and flow rate of 10 mL per min, respectively, under nitrogen atmosphere. FTIR spectra were recorded using a FRA 106/s Bruker instrument with a spectral resolution of 4 cm⁻¹. The samples were mixed with KBr at an approximate ratio of 1:20 (sample:KBr). ¹H- and ¹³C-NMR spectra were recorded on a Bruker 200 MHz spectrometer at room temperature using deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO-d₆) as solvent and reference for chemical shift measurements.

Procedure

Synthesis of spirosilicates from silica and ethylene glycol/aminopropanediols

By following the synthetic methods published by Wongkasemjit, et. al [1], spirosilicates were synthesized, as shown in eqs.1-3.



Determination of Curing Conditions

To determine the density of monomers in order to compare with their corresponding polymers, the suitable time and temperature for curing monomers to obtain fully crosslinked polymers were first investigated. The optimum curing temperature was obtained by fixing curing time at 1 hr and varying temperature from 80° to 180°C in a vacuum oven. %Ceramic yield data from TGA was used to clarify the amount of crosslinking, meaning that the higher %ceramic yield, the higher crosslinking. The suitable curing temperature was the point that the % ceramic yield started to approach constant. Like-wise, the optimum curing time was obtained by fixing the selected temperature and varying the time in range of 1 to 5 h. in a vacuum oven. The suitable time was again the point that the %ceramic yield started to approach constant.

Density Measurement

The volumetric property of each product was obtained by comparing the densities of monomer and its corresponding polymer. The density measurements were performed according to ASTM D792 (Method A), using a 25 mL pycnometer (for powder form product) and distilled isooctane as media. In the process, the

pycnometer bottle was first weighed and tarred. The purified product in the bottle was weighed in the range of 0.5-1.0 g. The media was added to the bottle until covering the product. The bottle-containing sample and media was then sonicated in an ultrasonic bath to eliminate bubbles. The sample was then incubated at 25°C for 2 h. The media was then added to the bottle until it reached the marked point. The bottle was wiped and covered with the cap having a thermometer. The weight was measured and the density of the sample was finally calculated. The steps of density measurement are followed;

$$\begin{aligned}
 \text{the weight of sample} &= (A) \text{ g.} \\
 \text{the weight of sample + isooctane} &= (B) \text{ g.} \\
 \text{the density of isooctane at the set temperature obtaining from reference} &= (C) \text{ g/cm}^3 \\
 \text{the weight of isooctane} &= (B) - (A) = D \text{ g.} \\
 \text{the volume of isooctane} &= D / (C) = E \text{ cm}^3 \\
 \text{the volume of sample} &= \text{the volume of the bottle} - E \\
 &= G \text{ cm}^3 \\
 \text{then the density of sample} &= (A) / G \text{ g/cm}^3
 \end{aligned}$$

RESULTS AND DISCUSSION

The synthesized products of spirosilicate, A, aminospirosilicates from 3-amino-1,2-propanediol and 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol, B and C, respectively, were used further in the density measurement to compare with their corresponding polymers thermally obtained from ring-opening polymerization. Finding the optimum conditions for polymerizing each monomer was first conducted by studying the variation of curing temperature and time.

For spirosilicate A, the product was cured by first varying temperature and fixing the time at 1 h. and 1 torr. The %ceramic yield obtained from the TGA result was approaching constant when the temperature reached 120°C (Figure 2a). This temperature was thus selected to find the optimum time. The curing time studied was ranged from half an hour to 5 h. It was found that the 1 h. curing time gave the highest %ceramic yield (Figure 2b). As a result, the optimum curing condition for the spirosilicate A was 1 h. at 120°C, 1 torr.

As for aminospirosilicates B and C, the optimum curing conditions were carried out in the same manner. The results are shown in Figures 3-4. The optimum conditions at 1 torr for curing B and C products were at 140°C for 1 h. and 160°C, 2 h., respectively. Clearly, spirosilicate C product needs higher temperature and longer time for curing as compared to spirosilicates A and B. This is due to the fact that stability of six- membered ring structure of spirosilicate C is higher than those of five-membered ring spirosilicates A and B.

The cured spirosilicates were characterized using FTIR, DSC, TGA, FAB⁺-MS, ¹H- and ¹³C-NMR. Interestingly, the DSC results of all polymers, as shown in Figure 5, indicated that the first endothermic peak occurred approximately 10 °C lower as the monomer became to its corresponding polymer. Generally, the product showed one major endothermic peak on heating, and no exotherm appeared on cooling. It is due to the degradation of the product at elevated temperatures with slow heating rate. Thus a second heating cycle (after the first heat-cool cycle) revealed no endothermic transition as the material had undergone degradation. In case of aminospirosilicates, there was also one small endotherm occurring next to the major one. Probably, this peak was from the cleavage of the hydrogen bondings between amino groups and alkoxy groups since it became smaller when it was a polymer. It is owing to the steric effect of network structure

in polymer, resulting in less hydrogen bondings. All DSC results of both monomers and polymers showed one small exotherm around 350 °C corresponding to the oxidative reaction.

The TGA profiles of both monomers polymers gave two regions of mass loss during heating process from room temperature to 950 °C, as shown in Table 1. The decomposition temperatures of monomers were higher than those of polymers. The first mass loss resulted from oxidative decomposition of organic ligands. The other mass loss corresponded to the oxidative decomposition of remaining organic residue in the product. The final ashes obtained from pyrolysis of polymers were dark-gray while for monomers they were almost white. This is also another indication of being network structure in polymer products.

As for the results of FAB⁺-MS (Tables 2-4), it is certain that the products had become polymers having network structure since there was no evidence of having monomer molecule or spirosilicate ring part in the spectra, as found in the spectra of monomers [1].

Both ¹H- and ¹³C-NMR spectra (Figures 6 and 7) gave similar results to those of monomer although the peaks were weaker due to the less solubility of polymers in deuterated dimethylsulfoxide. This is not unsurprising since it is often found in thermosetting polymers. All spectra showed the H₂O contained in deuterated DMSO and absorbed by the product at $\delta = 3.3$ ppm, in agreement with the FTIR results (Figure 8). Polymer A showed one singlet at $\delta = 3.4$ ppm, corresponding to the four hydrogen atoms (2H) of CH₂-O-Si. Polymer B gave three peaks at $\delta = 2.45$ and 2.55 ppm (doublets) belonging to the 2H of CH₂-N being influenced from the adjacent chiral carbon atom, $\delta = 3.3$ ppm (doublet) referring to the 2H of CH₂-O-Si. Again, the 1H of CH-O-Si was unfortunately overlapped with the H₂O peak. However, this missing peak can be

confirmed by ^{13}C -NMR data. The ^1H -NMR spectrum of polymer C showed clearer chemical shifts at $\delta = 0.8$ ppm belonging to $-\text{CH}_3$ and $\delta = 3.2$ ppm corresponding to $\text{CH}_2\text{-O-Si}$.

The ^{13}C -NMR spectra, as shown in Figure 7, can confirm the structures of polymer products. Polymer A showed only one peak at $\delta = 63$ ppm ($\text{CH}_2\text{-O-Si}$) while polymer B gave three peaks at $\delta = 45$ ppm ($\text{CH}_2\text{-N}$), $\delta = 64$ ppm ($\text{CH}_2\text{-O-Si}$) and $\delta = 73$ ppm (CH-O-Si). Polymer C showed 3 corresponding peaks at $\delta = 23$ ppm ($-\text{CH}_3$), $\delta = 54$ ppm (C) and $\delta = 67$ ppm ($\text{CH}_2\text{-O-Si}$).

To be certain whether the cured products are the expected ones, ^{13}C -Solid state NMR was employed, see Figure 8. The results clearly show the desired product structures.

The FTIR spectra (Figure 9) intensively showed the band around 1080 cm^{-1} , corresponding to the Si-O-C stretching. Unsurprisingly, the OH stretching around $3390\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ which was from water absorbed was much smaller, as compared with FTIR spectra of monomers. However, the intensity of this peak was bigger in the order of polymers A < B < C due to the steric effect of the cured products. The bulkier the product, the looser the network, as a result, the more hydrogen bonding between water-product and product-product, as studied by Cairn [16]. Cairn studied the hydrogen bonding in phenol structure and found that Infrared spectroscopy (FTIR) technique can distinguish between inter- and intramolecular hydrogen bonding. As can be seen in Figure 10, it can be concluded that free hydroxyl group appears as a sharp peak around 3600 cm^{-1} , the intramolecular hydrogen bonding is present as a broad band around 3500 cm^{-1} and intermolecular hydrogen bonding shows a broad band around 3400 cm^{-1} . That means, our cured polymers contained intermolecular hydrogen bonding because of the presence of the peak at $3390\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ (Figure 9).

After polymerizing the purified monomers, the volumetric change of polymers as compared to their corresponding monomers were studied and found that all materials showed small amount of volumetric shrinkage property, as summarized in Table 5. As discussed previously, intermolecular hydrogen bonding had significant effect on the volumetric shrinkage property of all products. The more hydrogen bonding in the structure caused the higher shrinkage and the closer the molecule [17]. In the case of cured spirosilicate C, due to the steric hindrance in the structure, it has more effect to occur hydrogen bonding, resulting in smaller volumetric change as compared to A and B spirosilicate products, which B has free amino group that can move easily to form hydrogen bonding.

CONCLUSIONS

The volumetric property of purified spirosilicate and aminospirosilicate derivative products showed near-zero shrinkage property. It was reported to be an important parameter of the molecular packing. This packing has been caused from intermolecular hydrogen bonding between hydroxyl group and hydroxyl group or hydroxyl group and amino group of curing structures. Moreover, the hydrogen bonding is also influenced from the steric hindrance of its attaching group. The higher steric hindrance, the less hydrogen bonding is, resulting in the less shrinkage property. In addition, aminospirosilicate derivatives are expected to use further as a starting material in benzoxazine synthesis. The products would decrease or minimize the non-dimensional stability, which makes the materials have a high potential to use in engineering industry applications.

REFERENCES

1. Varangkana Jitchum, Chivin Sun, Sujitra Wongkasemjit* and Hatsuo Ishida (2001), "Synthesis of spirosilicates directly from silica and ethylene glycol/ethylene glycol derivatives", *Tetrahedron*, 57(18), 3997-4003.
2. Bailey, W. J., Sun, L. A., Katsuki, H., Endo, A., Iwama, H., Tsushima, R., Saigo, K., and Brittito, M. M. (1977). "Ring-Opening Polymerization with Expansion in Volume", *American Chemical Society Symposium Series*, 59, 38.
3. Yokosawa, T., Sato, M., Endo, T. (1990). "Preparation and Polymerization of Spiroorthoester Bearing the Perfluoroalkyl Group", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer chemistry*, 28, 1841-1846.
4. Shimbo, M., Ochi, M., and Shigeta, Y. (1981), "Shrinkage and Internal Stress During Curing of Epoxide Resins", *J. Appl. Polym. Sci.* 26, 2265-2277.
5. Knop, A. and Pilato, L.A. (1985), *Phenolic Resins*, Springer-Verlag, New York, 198.
6. Tagoshi, H., and Endo, T. (1989), "Radical Polymerization of Unsaturated Spiroorthocarbonate", *J. Polym. Sci., Part A, Polymer Chemistry* 27, 1415-1418.
7. Takata, T., Amachi, K., Kitazawa, K., and Endo, T. (1989), "Unusual Ring-Opening Polymerization of a Spiroorthocarbonate Containing Norbornene Moiety", *Macromolecules* 22, 3188-3190.
8. Tagoshi, H., and Endo, T. (1989), "Synthesis and Crosslinking Reactions of Polymers Containing Spiroorthoester Moieties", *J. Polym. Sci., Part A Polymer Chemistry* 27, 4319-4328.
9. Chikaoka, S., Takat, T., and Endo, T. (1991), "A Novel Polymerization Behavior of Spiroorthoester: An Equilibrium Polymerization", *Macromolecules* 24, 331-332.

10. Komatsu, S., Takata, T., and Endo, T. (1991), "First Example of Poly(spiroorthocarbonate), a Novel Spiro Ladder Polymer", *Macromolecules* **24**, 2132-2133.
11. Tagoshi, H., and Endo, T. (1991), "Synthesis and Properties of Polymers that Undergo No Shrinkage on Crosslinking by Seft-Catalyst", *J. Appl. Polym. Sci.* **43**, 1933-1937.
12. Bailey, W.J., Sun, R.R., Katsuki, H., Endo, T., Iwama, H., Tsushima, K., Saigo, K., and Bitritto, M.M. (1977), "Ring-opening polymerization with Expansion in Volume", ACS Symposium Series 59; Saegusa, T., Geothals, E., Eds.; *Am. Chem. Soc.*, Washington DC, 38.
13. Sakai, S., Kuroda, Y. and Ishii, Y. (1972), "Preparation of orthocarbonates from thalloys alkoxides and carbon disulfide", *J. Org. Chem.* **37**, 4198-4200.
14. Lim, T.J., Piggott, M.R. and Bailey, W.J. (1984), "Toughness of fibre composites with controlled matrix shrinkage", *SAMPE Q*, **15**, 25-30.
15. Stevens, M.P. (1990), *An Introduction to Polymer Chemistry*, 2nd Edition, Oxford University Press, New York, 489-494.
16. Cairn, T., Eglinton, G., "Hydrogen Bonding in Phenols Part II Alkyl substituted Bis (hydroxyphenyl)alkanes (Dinuclear Novolaks)" *J. Chem. Soc.*, 1965, 5906-5913.
17. Ishida, H., Hong, Y. L. (1997). "A Study on the Volumetric Expansion of Benzoxazine-Based on Phenolic Resin", *Macromolecules* **30**, 1099-1106.

ACKNOWLEDGEMENT

This research work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF).

CAPTIONS OF TABLES AND FIGURES

Table 1 : TGA profiles of both monomers and polymers

Table 2 : The proposed structure and fragmentation of polymer A

Table 3 : The proposed structure and fragmentation of polymer B

Table 4 : The proposed structure and fragmentation of polymer C

Table 5 : The volumetric property of spirosilicates A, B and C

Figure 1: Examples of spiroorthoesters

Figure 2: %Ceramic yields of cured spirosilicate A at a). various temperatures and
b). various times

Figure 3: %Ceramic yields of cured spirosilicate B at a). various temperatures and
b). various times

Figure 4: %Ceramic yields of cured spirosilicate C at a). various temperatures and
b). various times

Figure 5: DSC thermograms of spirosilicate monomers and their corresponding polymers
of (a) A, (b) B and (c) C

Figure 6: ^1H -NMR spectra of cured spirosilicate (a) A, (b) B and (c) C

Figure 7: ^{13}C -NMR spectra of cured spirosilicate (a) A, (b) B and (c) C

Figure 8: ^{13}C -Solid State NMR spectra of cured spirosilicate

(a) A, (b) B and (c) C

Figure 9: FTIR spectra of cured spirosilicate (a) A, (b) B and (c) C

Figure 10: FTIR spectra of a) Methylamine based dimers and b) Novolak.

(Cairn, T., Eglinton, G , Journal of Chemical Society, **1965**, 5906-5913)

Table 1

Sample	Monomer (°C)		Polymer (°C)	
	1 st transition	2 nd transition	1 st transition	2 nd transition
<u>A</u>	160-250	250-550	100-220	220-600
<u>B</u>	120-250	250-500	90-220	220-500
<u>C</u>	120-230	230-320	120-220	220-400

Table 2

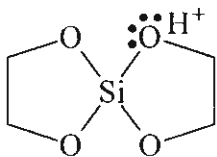
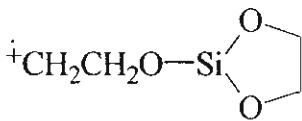
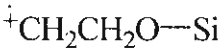
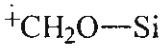
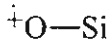
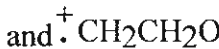
m/e	Intensities		Proposed Structure
	Polymer	Monomer	
149	-	7.0	
132	-	31.6	
72	41.7	9.1	
58	71.9	100	
44	100	80.9	 

Table 3

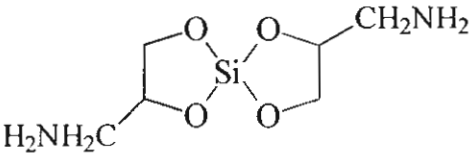
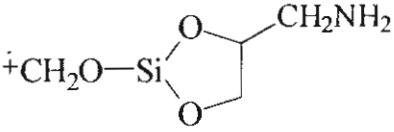
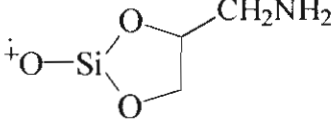
m/e	Intensities		Proposed Structure
	Polymer	Monomer	
206	-	0.8	 Chemical structure: A cyclic siloxane dimer consisting of two five-membered rings sharing a central silicon atom. Each ring contains two oxygen atoms and one aminoethyl group (-CH₂NH₂). The structure is shown as a single molecule, not a repeating unit.
147	-	17.6	 Chemical structure: A cyclic siloxane monomer consisting of a five-membered ring with two oxygen atoms and one aminoethyl group (-CH₂NH₂). The structure is shown as a single molecule, not a repeating unit.
133	-	100	 Chemical structure: A cyclic siloxane monomer consisting of a five-membered ring with two oxygen atoms and one aminoethyl group (-CH₂NH₂). The structure is shown as a single molecule, not a repeating unit.
71	100	-	$^+\text{CHCH}_2\text{O} - \text{Si}$
58	17.9	4.9	$^+\text{CH}_2\text{O} - \text{Si}$
44	43.5	42.3	$^+\text{O} - \text{Si}$
43	31.5	-	$^+\text{CHCH}_2\text{O}$

Table 4

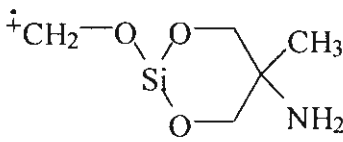
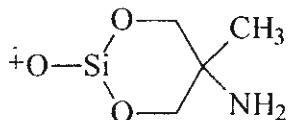
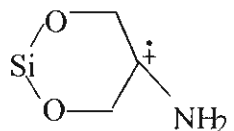
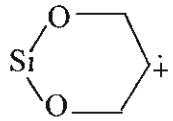
m/e	Intensities		Proposed Structure
	Polymer	Monomer	
161	-	0.8	
147	-	1.2	
116	-	13	
100	-	28	
74	-	46	$\dot{+}\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}-\text{O}$
70	42.9	-	$\dot{+}\text{CCH}_2\text{O}-\text{Si}$
58	12.8	54	$\dot{+}\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}$
56	100	-	$\dot{+}\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{O}$
44	62.9	100	$\dot{+}\text{O}-\text{Si}$
42	32	-	$\dot{+}\text{CCH}_2\text{O}$

Table 5

Sample	Density (g/cm ³) *		Result (%)**
	Monomer	Polymer	
<u>A</u>	1.7342	1.7517	-1.01
<u>B</u>	1.6111	1.6329	-1.35
<u>C</u>	1.5537	1.5638	-0.65

** (-) Shrinkage; (+) Expansion

* The data was averaged from 3 repeatedly experimental values.

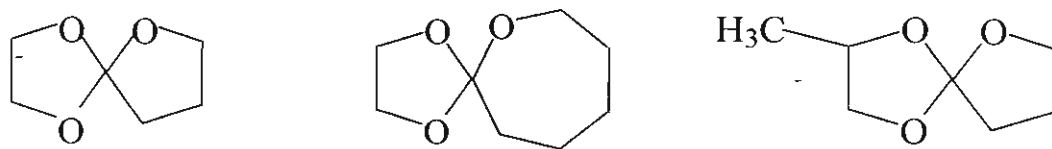
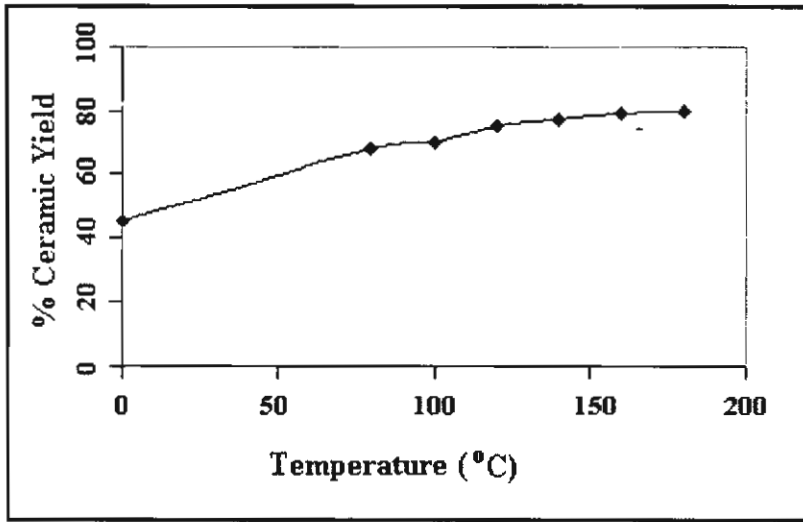
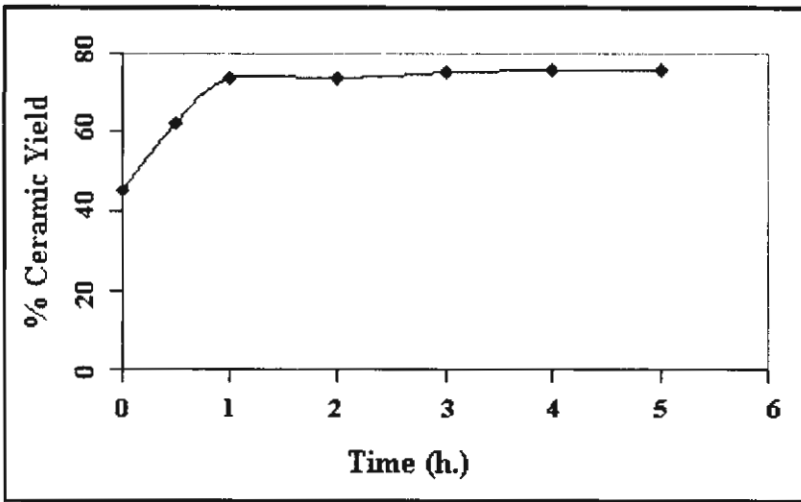


Figure 1

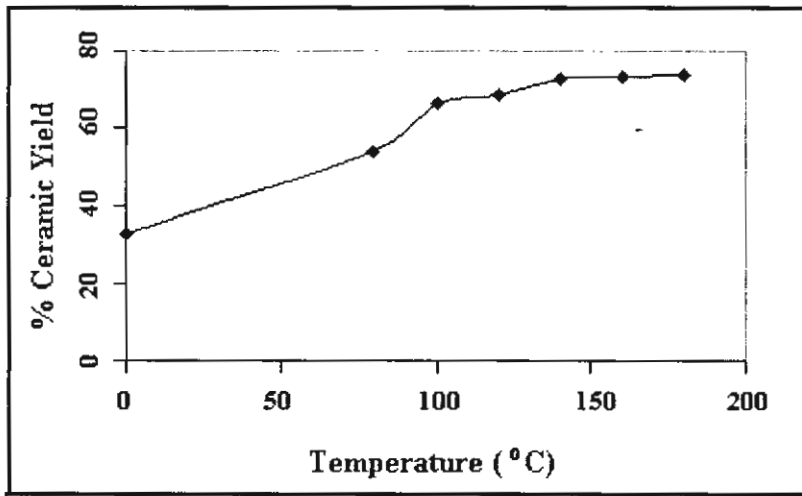


(a)

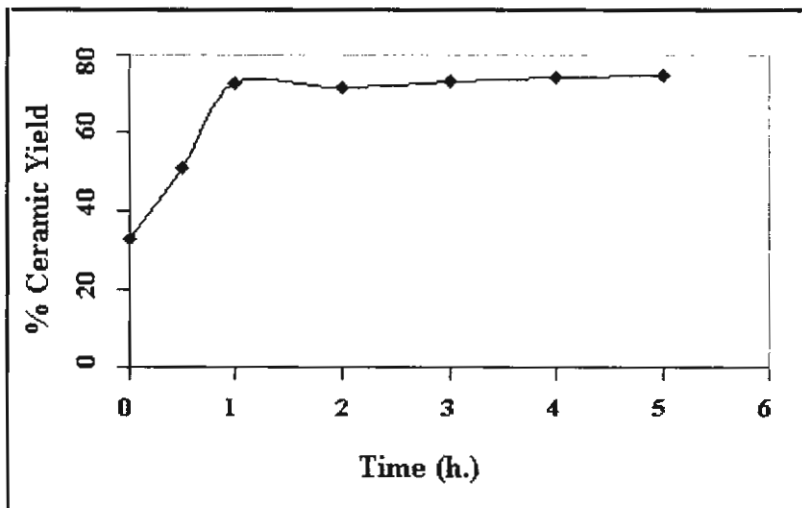


(b)

Figure 2

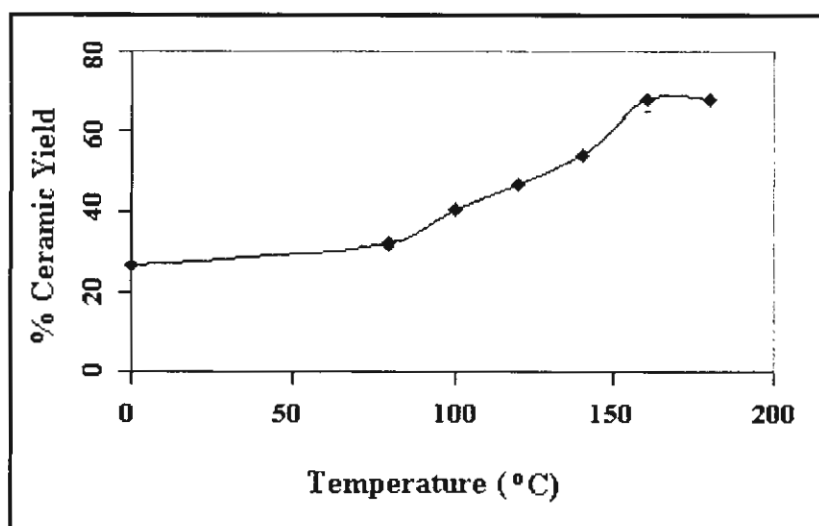


(a)

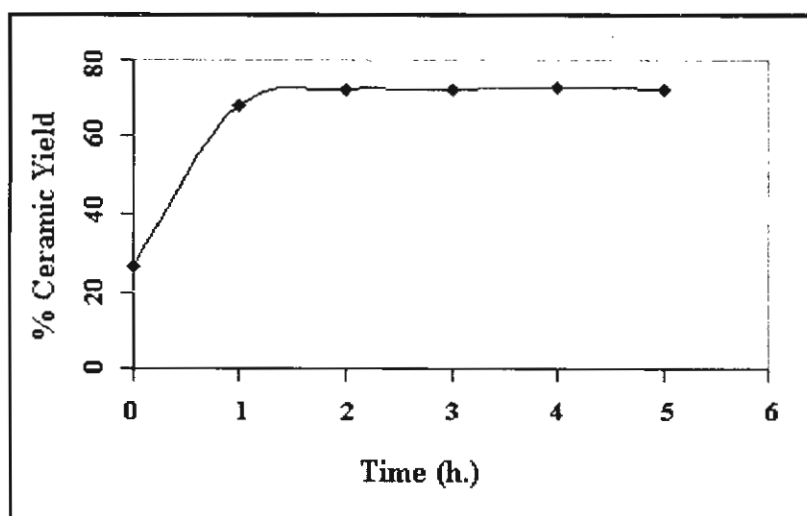


(b)

Figure 3



(a)



(b)

Figure 4

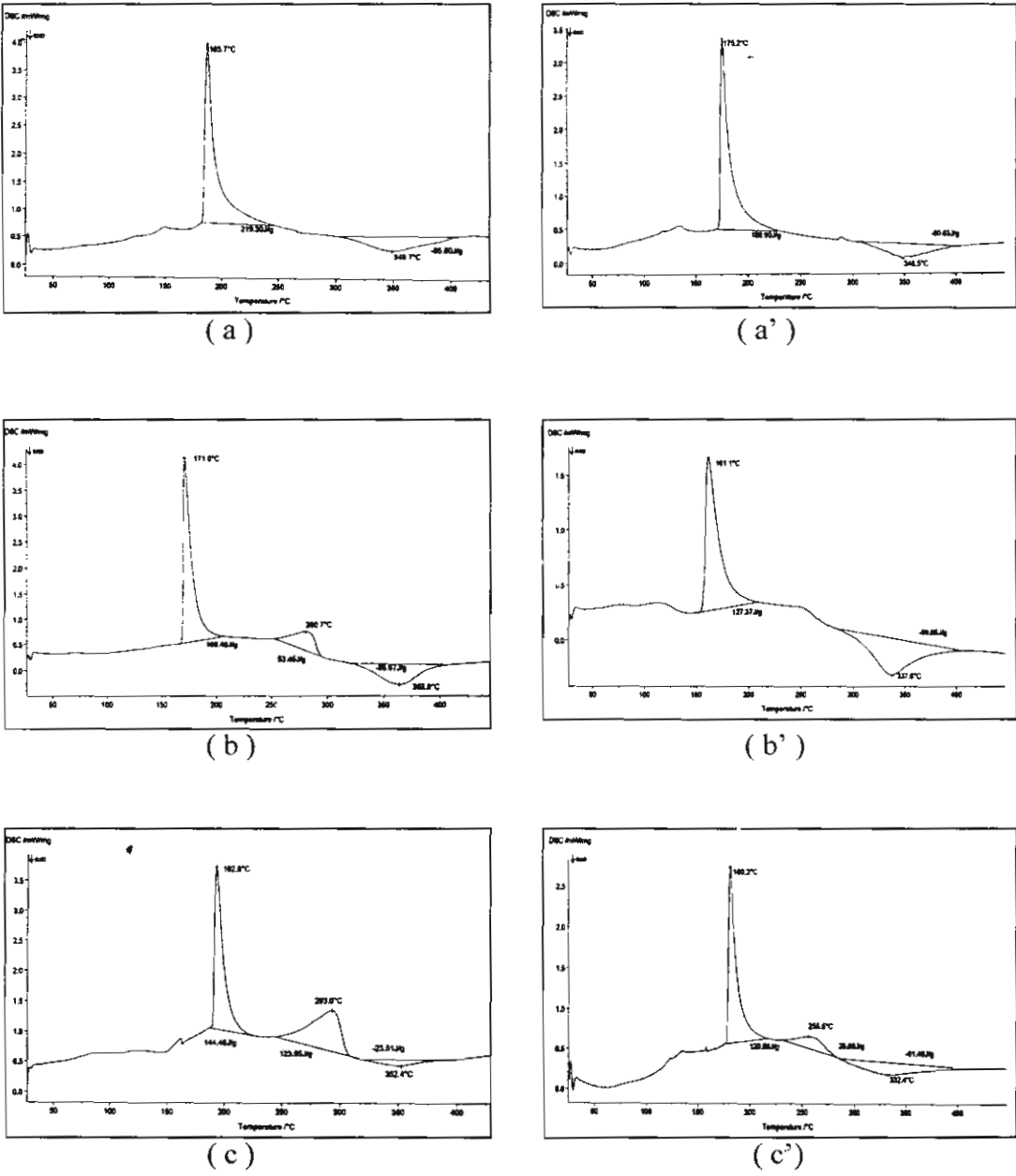
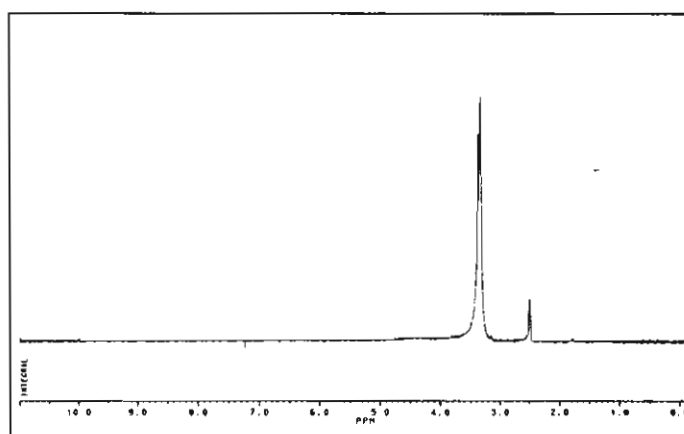
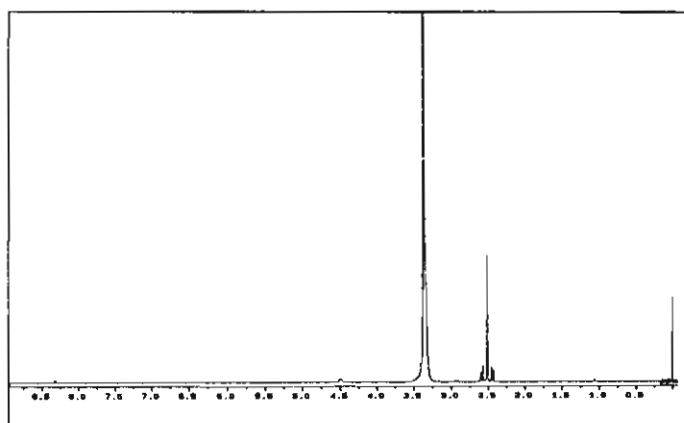


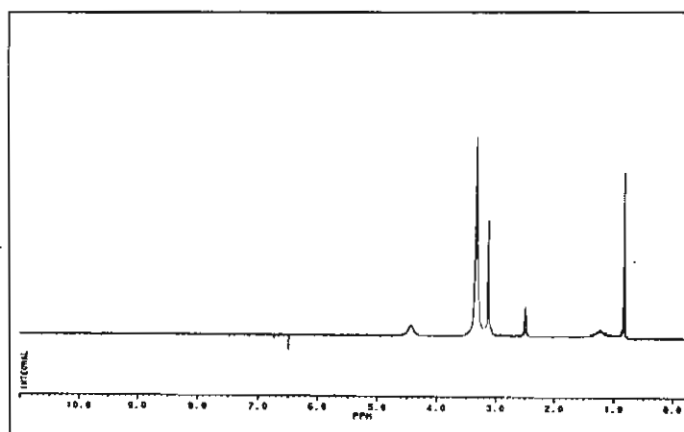
Figure 5



(a)

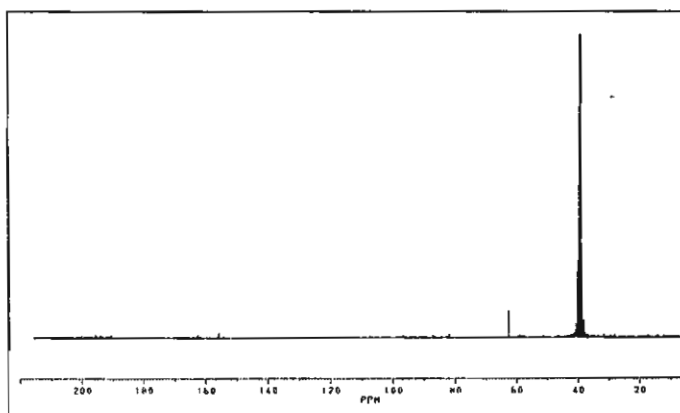


(b)

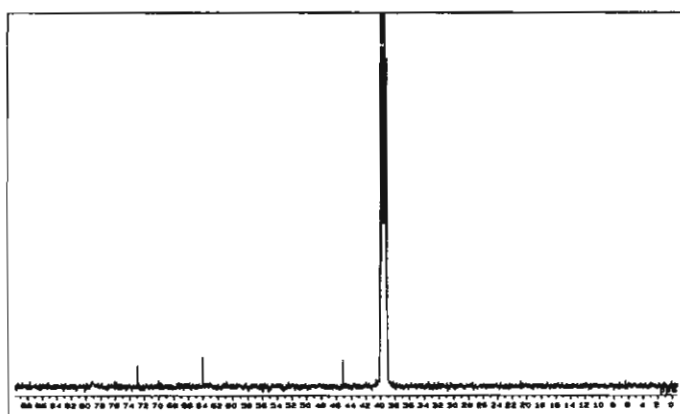


(c)

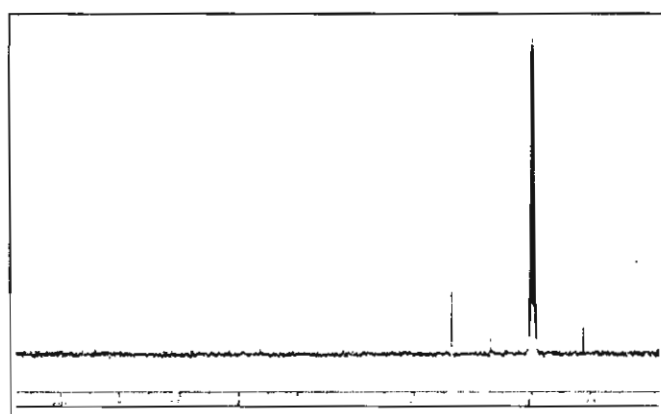
Figure 6



(a)

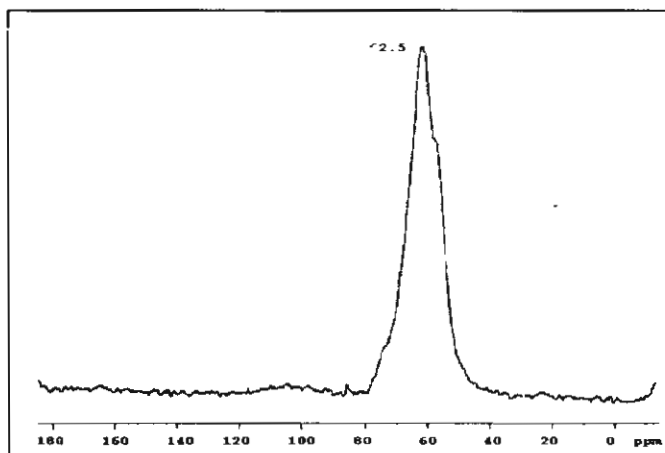


(b)

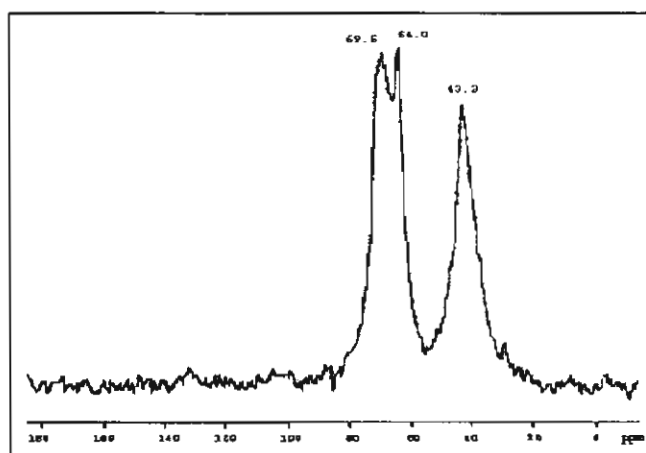


(c)

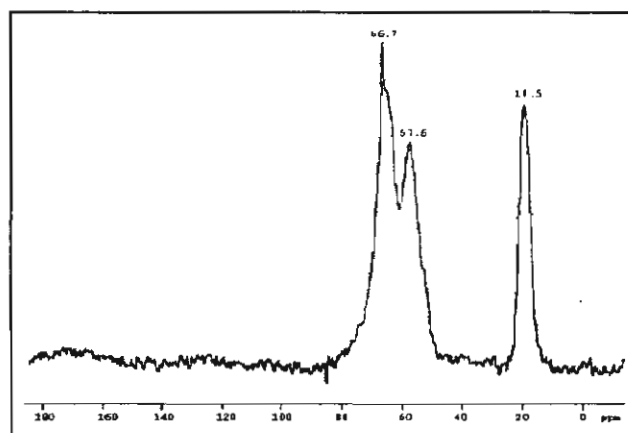
Figure 7



(a)

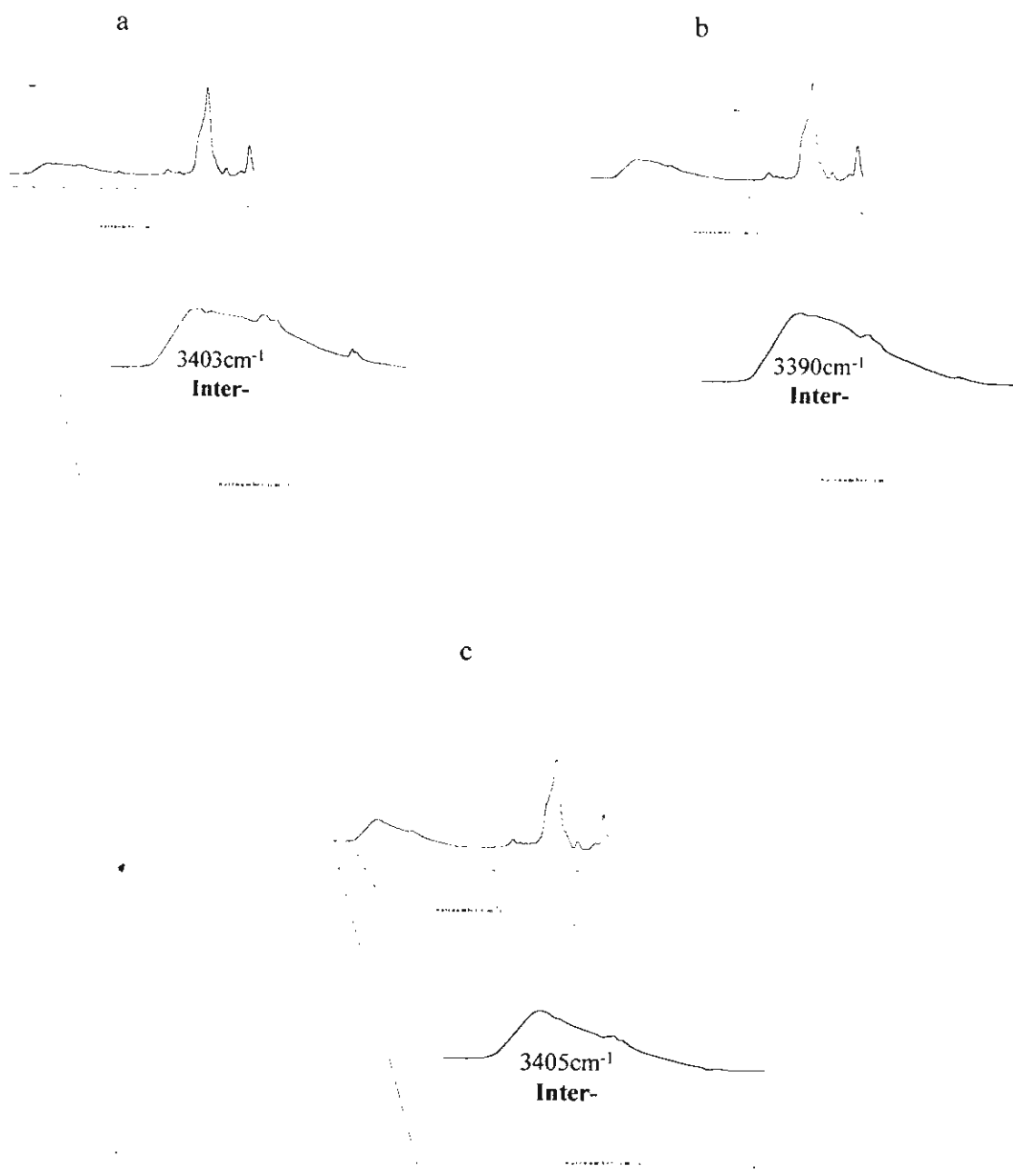


(b)



(c)

Figure 8

**Figure 9**

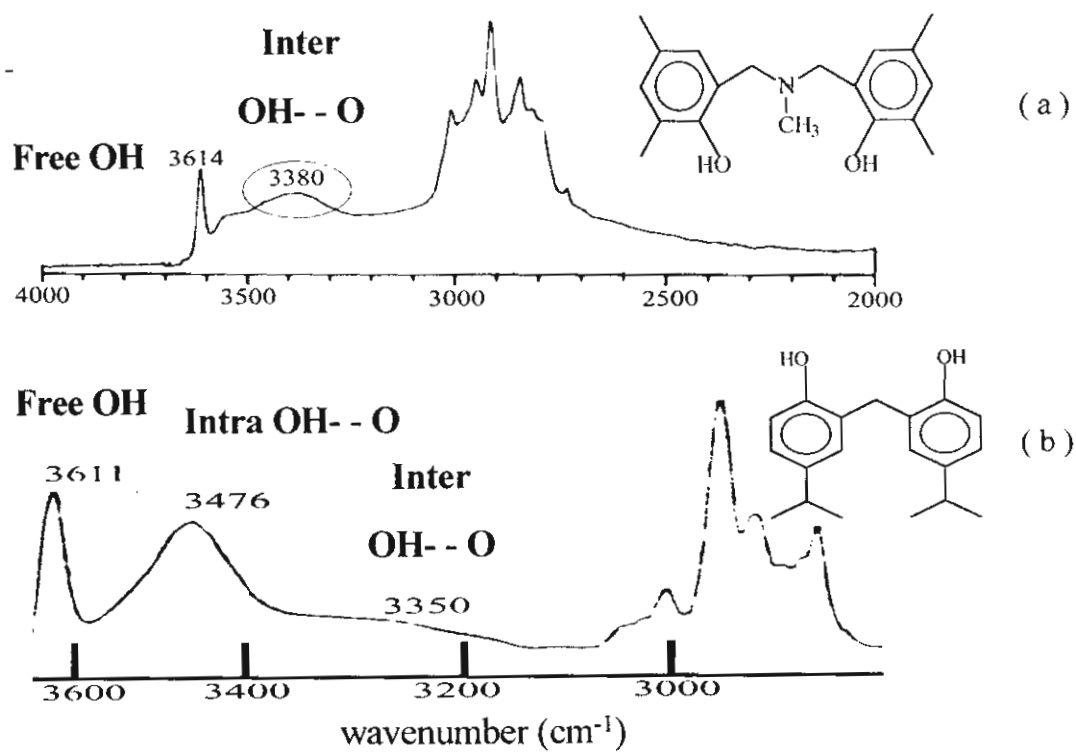


Figure 10

APPENDIX D

Thai Manuscript of Spirosilicate Compounds

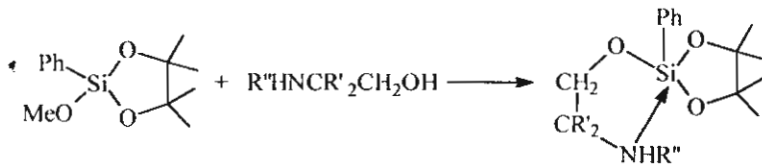
สารประกอบสไปโรซิลิเคต

นพพร ธนบดีกิจ และ สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พญาไท กรุงเทพฯ 10330

โดยทั่วไป เรซินประเภทเทอร์โมเซตจะมีการหดตัวประมาณ 3-15% ระหว่างขั้นตอนการพอลิเมอไรซ์⁽¹⁻³⁾ ดังนั้น เรซินที่ไม่มีการหดตัวจะมีข้อดีในการนำไปใช้ทำองค์ประกอบในอุตสาหกรรมที่ต้องการความแม่นยำสูง ตัวอย่างเช่น อุตสาหกรรมทางด้านทันตกรรม หรือนำไปใช้เป็นสารที่ต้องการความแข็งแรงสูง เช่น การทำกาว หรือ สารเคลือบผิว⁽⁴⁻⁷⁾ ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน มีการนำสารประกอบสไปโรอโรคาร์บอนเนต และสไปโรอโรเอสเทอร์โมโนเมอร์ ไปประยุกต์ โดยนำไปผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันพบว่า มีการหดตัว หรือขยายตัวเพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม Tg (glass transition temperature) ของสารเหล่านี้ค่อนข้างต่ำ ทำให้นำไปใช้งานได้น้อย ยิ่งไปกว่านี้ การสังเคราะห์สไปโรคาร์บอนเนต และสไปโรเอสเทอร์มีขั้นตอนค่อนข้างสลับซับซ้อนอีกด้วย⁽⁸⁻¹³⁾

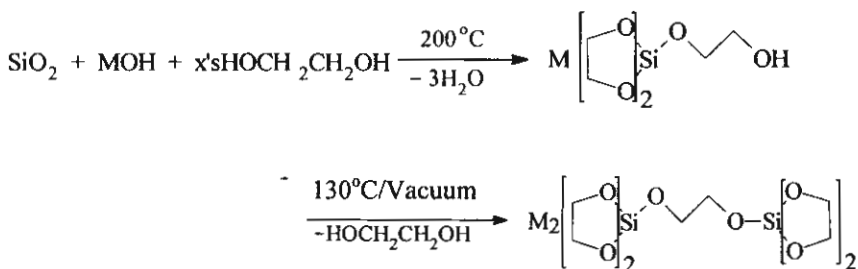
จากการรายงานของ Frye ในการเตรียมสไปโรไซลอคเซนจากซิลิกอนเตตระเอทอไรด์ (Si(OEt)₄) กับ เอทิลีนไกลคอล ในสารละลายผสมระหว่างเมทานอล และโซเดียมเอทอไรด์ที่มีปริมาณเล็กน้อย พบว่า สารผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นประเภทพอลิเมอร์ และยังพบอีกว่า ในกรณีที่มิเอมีนเบสเข้ามาในระบบจะได้สารที่มีจำนวนโคออดิเนชันเท่ากับ 5 (penta-coordinated compound) (แผนภาพที่ 1)⁽¹⁴⁻¹⁶⁾



แผนภาพที่ 1

จากการศึกษาของ Laine และผู้ร่วมงาน ในการสังเคราะห์เพนตะโคออดิเนตและเฮกซะโคออดิเนตสไปโรซิลิเคต จากซิลิกาและเอทิลีนไกลคอล โดยมีโลหะไฮดรอกไซด์ของธาตุหมู่ 1 และโลหะออกไซด์ของธาตุหมู่ 2 เป็นคะตะลิสต์⁽¹⁷⁻

¹⁸⁾ ข้อเสียของการศึกษานี้ คือ เบสแก่เหล่านี้มีราคาแพงและไม่เสถียรต่อสิ่งแวดล้อม (แผนภาพที่ 2)



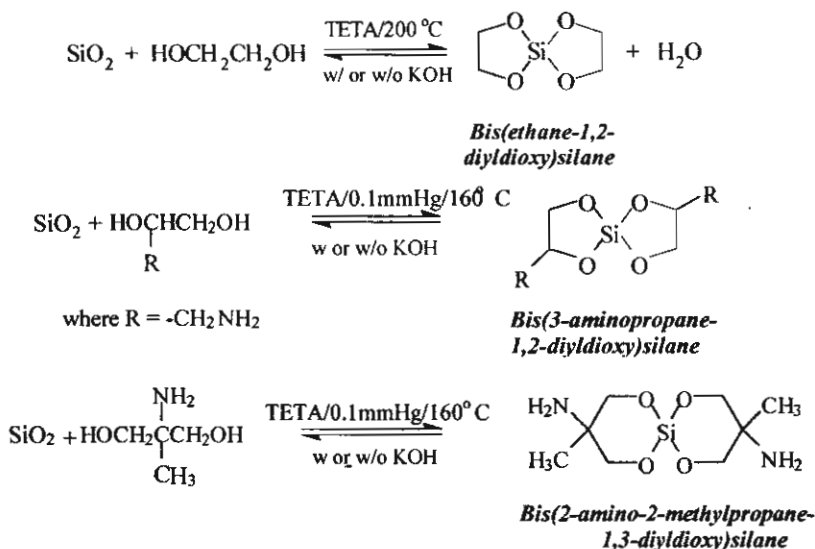
แผนภาพที่ 2

เมื่อพิจารณาจากตารางธาตุ พบว่า แม้ว่าตำแหน่งของซิลิกอนและคาร์บอนจะอยู่ในหมู่ IV เดียวกัน แต่สมบัติของธาตุทั้ง 2 ตัว กลับแตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น พลังงานพันธะระหว่างซิลิกอนและออกซิเจน (Si-O) สูงกว่าพลังงานพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจน (C-O) 22 กิโลแคลอรีต่อโมล ทำให้พอลิเมอร์ที่เกิดจากการสร้างพันธะกับ Si-O เป็นสารที่น่าสนใจ และมีความสำคัญ เนื่องจาก สารเหล่านี้จะสามารถทนต่อความร้อน การออกซิเดชัน และสารเคมีอื่นๆ ได้ดี⁽¹⁹⁾

ในบทความฉบับนี้ ได้บรรยายถึงการสังเคราะห์สไปโรซิลิเคต ซึ่งเป็นสารซิลิกอนแอลคอกไซด์ประเภทที่มีจำนวนโคออดิเนชันเท่ากับ 4 (tetra-coordinated spirosilicates) โดยใช้สารซิลิกาเป็นสารตั้งต้นที่มีราคาถูกและมีอยู่มากในธรรมชาติ และสารเอทิลีนไกลคอลที่สามารถผลิตได้เองภายในประเทศ นอกจากนี้ ยังได้กล่าวถึงการสังเคราะห์อนุพันธ์ของสารประกอบสไปโรซิลิเคตที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างซิลิกากับ 3-อะมิโน-1,2-โพรเพนไดออล (3-amino-1,2-propanediol) หรือ 2-อะมิโน-2-เมทิล-1,3-โพรเพนไดออล (2-amino-2-methyl-1,3-propanediol) การเลือกใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นสารตั้งต้นตัวหนึ่ง เนื่องจากเป็นสารประเภท 1,2 ไดออล ซึ่งคาดว่าจะให้โครงสร้างเหมือนกับสไปโรออคคาร์บอนเนต หรือสไปโรออคโซเอสเทอร์ ซึ่งมีการหดตัวเพียงเล็กน้อยในขั้นตอนการพอลิเมอไรซ์ นอกจากนี้ อนุพันธ์ของสไปโรซิลิเคตที่ใช้ 3-อะมิโน-1,2-โพรเพนไดออล หรือ 2-อะมิโน-2-เมทิล-1,3-โพรเพนไดออล เป็นสารตั้งต้น ยังสามารถนำไปพัฒนาต่อไปได้

วิธีการสังเคราะห์สารประกอบสไปโรซิลิเคต

วงศ์เกษมจิตต์ และคณะ⁽²⁰⁾ พบว่า ไตรเอทิลีนเตตระมีน (triethylenetetramine, TETA) สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการละลายของสารตั้งต้นซิลิกา ดังนั้น การสังเคราะห์สไปโรซิลิเคตจึงควรจะเตรียมได้โดยตรงจากซิลิกาและเอทิลีนไกลคอล หรือ 3-อะมิโน-1,2-โพรเพนไดออล หรือ 2-อะมิโน-2-เมทิล-1,3-โพรเพนไดออล และใช้ ไตรเอทิลีนเตตระมีน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่มีเฉพาะไตรเอทิลีนเตตระมีน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ค่อนข้างช้า ดังนั้น เพื่อเป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา จำเป็นต้องใช้โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย ดังแสดงในแผนภาพที่ 3



แผนภาพที่ 3.

บิส(เอเธน-1,2-ไดโอลไดออกซี)ไซเลน เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างซิลิกาและเอธิลีน ไกลคอล ณ อุณหภูมิที่ประมาณจุดเดือดของเอธิลีน ไกลคอล ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation reaction) ดังนั้น น้ำจะเป็นผลพลอยได้จากการเกิดปฏิกิริยา และเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าอย่างต่อเนื่อง การกำจัดน้ำออกขณะเกิดปฏิกิริยาจึงเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่ง อย่างไรก็ตาม เมื่อปฏิกิริยาโดยมีแค่ไตรเอธิลีนเตตระมีนเป็นตัวเร่ง การสังเคราะห์ต้องใช้เวลานานถึง 18 ชั่วโมง ขณะที่ปฏิกิริยาที่มีโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยสามารถประหยัดเวลาในการสังเคราะห์ได้ถึง 8 ชั่วโมง ในกรณีที่ใช้ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวสูง เช่น ฟูมซิลิกา (fumed silica) ซึ่งมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 280 ตารางเมตร ต่อ กรัม ความว่องไวต่อปฏิกิริยาจะมีมากกว่าซิลิกาที่เกิดจากการหลอมตัว (fused silica) ซึ่งมีพื้นที่ผิว 182 ตารางเมตร ต่อ กรัม มาก หมายความว่า พื้นที่ผิวสูงขึ้น ความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น และเมื่อใช้โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในระบบด้วย ปฏิกิริยาของฟูมซิลิกาก็อย่างสมบูรณ์ภายในระยะเวลาเพียง 4 ชั่วโมง เท่านั้น ในขณะที่ซิลิกาที่เกิดจากการหลอมตัวใช้เวลา 10 ชั่วโมง ในการเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ เหตุผลก็คือ โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นด่างที่แรง สามารถดึงโปรตอนจากเอธิลีน ไกลคอลได้เร็วกว่าไตรเอธิลีนเตตระมีนมาก แต่ในกรณีที่ใช้เพียงโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์เพียงอย่างเดียว จากการรายงานของ Laine และผู้ร่วมงาน⁽¹⁷⁻¹⁸⁾ พบว่า จะได้เพนตะโคออดิเนตสไปโรซิลิเคตเท่านั้น

สำหรับอะมิโนสไปโรซิลิเคตของ บิส(3-อะมิโนโพรเพน-1,2-ไดโอลไดออกซี)ไซเลน และ บิส(2-อะมิโน-2-เมททิลโพรเพน-1,3-ไดโอลไดออกซี)ไซเลน ปฏิกิริยาต้องดำเนินไปภายใต้ระบบสูญญากาศ อุณหภูมิที่ใช้จะเท่ากับจุดเดือดของสารตั้งต้นเอมีน นั่นคือ ที่ 264 องศาเซลเซียส ต่อ 739 มิลลิเมตรปรอท สำหรับ 3-อะมิโน-1,2-โพรเพนไดออล และ 151 องศาเซลเซียส ต่อ 10 มิลลิเมตรปรอท สำหรับ 2-อะมิโน-2-เมททิล-1,3-โพรเพนไดออล สำหรับไตรเอธิลีนเตตระมีน ซึ่งมีจุดเดือดใกล้เคียงกับจุดเดือดของสารตั้งต้นเอมีนดังกล่าว คือ 266 องศาเซลเซียส ต่อ 760 มิลลิเมตรปรอท ถูกนำมาใช้เป็นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลาย ดังนั้น เพื่อที่จะได้สารผลิตภัณฑ์ปริมาณมาก ระหว่างการเกิดปฏิกิริยา จำเป็นต้องกลั่นน้ำและไตรเอธิลีนเตตระมีนออกเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า ขณะเดียวกัน สารตั้งต้นเอมีนจะถูกกลั่นออกมาด้วย ดังนั้น จึงจำเป็นต้องใช้อะมิโนไดออลทั้งสองชนิดในปริมาณมาก เพื่อให้ได้ปริมาณสารผลิตภัณฑ์สูง โดยเปอร์เซ็นต์ที่ได้ของสารผลิตภัณฑ์ทั้งสองจากการสังเคราะห์ที่ใช้ฟูมซิลิกา คือ >70% และ >80% ตามลำดับ เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์สำหรับสารผลิตภัณฑ์ชนิดแรกคือ 10 และ 14 ชั่วโมงในระบบที่มีและไม่มีโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ตามลำดับ สารผลิตภัณฑ์เอมีนชนิดที่สองใช้เวลา 14 ชั่วโมงในระบบที่มีโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่ง และ 24 ชั่วโมง ในระบบที่ไม่มีโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ สาเหตุเช่นเดียวกับที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น และเนื่องมาจากจุดเดือดที่สูงกว่าของ 2-อะมิโน-2-เมททิล-1,3-โพรเพนไดออล ทำให้ต้องใช้เวลามากกว่าในการเกิดปฏิกิริยาให้สมบูรณ์

การตรวจสอบโครงสร้างผลิตภัณฑ์

การวิเคราะห์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์สไปโรซิลิเคตทำเช่นเดียวกับการตรวจสอบโครงสร้างของสารตัวใหม่ทั่วไป นั่นคือ การใช้ ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FTIR) เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันเนลที่สำคัญ โปรตอนคาร์บอน และ ซิลิกอน นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (^1H -, ^{13}C - และ ^{29}Si -NMR) ใช้ศึกษาชนิดของโปรตอน คาร์บอน และซิลิกอนในผลิตภัณฑ์ สำหรับเครื่องฟาสต์อะตอมิกบอมบาร์ดเมนต์ แมสสเปกโตรเมตรี (FAB⁺-MS) ใช้หาน้ำหนักโมเลกุล และการแตกตัวเป็นไอออนเล็กๆ ส่วนทางด้านการศึกษาความร้อนของสาร ใช้เครื่องเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA) วิเคราะห์

FTIR สเปกตรัมของสารสไปโรซิลิเคตทุกชนิด แสดงตำแหน่งพีกที่ 3386 cm^{-1} ซึ่งเป็นการยืดหยุ่นของพันธะระหว่างไนโตรเจน และไฮโดรเจน (N-H) และพันธะระหว่างออกซิเจน และไฮโดรเจน (O-H)⁽²¹⁾ พีกที่ตำแหน่ง $2949\text{--}2882\text{ cm}^{-1}$ คือ พันธะคาร์บอน และไฮโดรเจน (C-H) ส่วนที่ $1085, 966$ และ 883 cm^{-1} เป็นการยืดหยุ่นของพันธะซิลิกอน-ออกซิเจน-คาร์บอน (Si-O-C) ผลของ FTIR สเปกตรัมสรุปอยู่ในตารางที่ 1

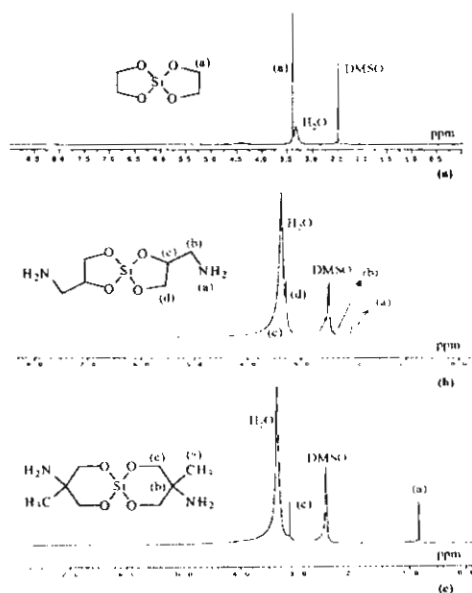
ตารางที่ 1 ผล FTIR ของ บิส(เอเทิน-1,2-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน (1) บิส(3-อะมิโนโพรเพน-1,2-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน (2) และ บิส(2-อะมิโน-2-เมทิลโพรเพน-1,3-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน (3)

สารผลิตภัณฑ์	ช่วงความยาวคลื่น (cm^{-1})	ชนิดของพันธะเคมี
<u>1</u>	3386 2949-2882 1085 966 และ 883	-OH (น้ำที่ดูดซับในสารผลิตภัณฑ์) C-H บอนด์ Si-O-C บอนด์
<u>2</u>	3406 2955-2889 1060 966 และ 872	-OH :น้ำที่ดูดซับในสารผลิตภัณฑ์; -NH ₂ C-H ยืด Si-O-C ยืด
<u>3</u>	3379 2953-2868 1082 962 และ 883	-OH :น้ำที่ดูดซับในสารผลิตภัณฑ์; -NH ₂ C-H ยืด Si-O-C ยืด

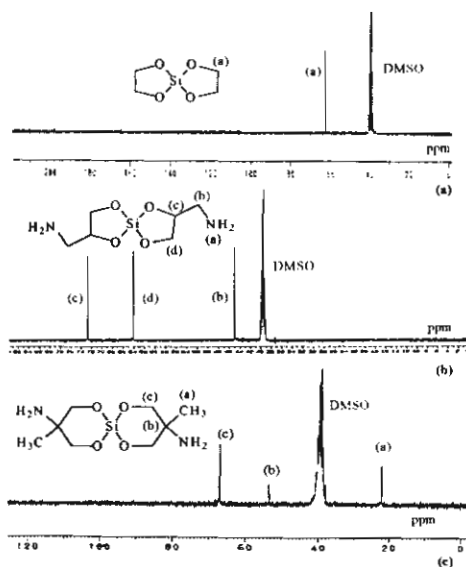
ผลของ $^1\text{H-NMR}$ (รูปที่ 1) แสดงตำแหน่งของน้ำที่ตำแหน่ง 3.27 ppm น้ำเหล่านี้นำมาจากตัวทำละลายที่ใช้ในการวิเคราะห์ NMR คือ ดิวทีเรตไดเมทิลซัลโฟไซด์ และจากการดูดซับของผลิตภัณฑ์ ซึ่งตรงกับผลที่ได้จาก FTIR สำหรับ บิส(เอเทิน-1,2-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน ปรากฏพีกเดี่ยว (Singlet) เพียงตำแหน่งเดียว ที่ 3.38 ppm ซึ่งเป็นผลมาจากไฮโดรเจนอะตอมที่ติดกับคาร์บอนไกล์ออกซิเจนและซิลิกอน ($\text{CH}_2\text{-O-Si}$) ผลของบิส(3-อะมิโนโพรเพน-1,2-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน ปรากฏพีกเดี่ยว ที่ 2.05 ppm ซึ่งเป็นผลมาจากไฮโดรเจนอะตอมของหมู่เอมีน พีกหัวแตกหลายพีก (multiplet) ที่ตำแหน่ง 2.45 ppm ซึ่งบ่งสัญญาณของหมู่เอมีนที่ติดอยู่กับอะตอมไนโตรเจน ($\text{CH}_2\text{-N}$) พีกหัวแตกเป็น 2 พีก (doublet) ที่ตำแหน่ง 3.29 ppm เป็นตำแหน่งของหมู่เอมีนไกล์อะตอมออกซิเจน ($\text{CH}_2\text{-O-Si}$) อย่างไรก็ตาม อะตอมไฮโดรเจนของ CH-O-Si ซ้อนทับกับตำแหน่งของน้ำ ซึ่งสามารถใช้วิธี $^{13}\text{C-NMR}$ ในการพิสูจน์แทนได้ $^1\text{H-NMR}$ ของบิส(2-อะมิโน-2-เมทิลโพรเพน-1,3-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน แสดงตำแหน่งชัดเจนของพีกเดี่ยวที่ 0.83 ppm ของ หมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$) และ ที่ 3.13 ppm ของหมู่เอมีนที่ติดกับอะตอมออกซิเจน ($\text{CH}_2\text{-O-Si}$)

ผล $^{13}\text{C-NMR}$ ซึ่งแสดงในรูปที่ 2 ให้ผลสอดคล้องกับผลของ FTIR และ $^1\text{H-NMR}$ คือ บิส(เอเทิน-1,2-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน แสดงสัญญาณของคาร์บอนเดี่ยวที่ตำแหน่ง 62.7 ppm ($\text{CH}_2\text{-O-Si}$) ขณะที่ บิส(3-อะมิโนโพรเพน-1,2-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน แสดงชนิดของคาร์บอนจำนวน 3 ชนิด ที่ตำแหน่ง 44.9 ppm ($\text{CH}_2\text{-N}$) 64.0 ppm ($\text{CH}_2\text{-O-Si}$) และ 72.7

ppm ($\text{CH}_2\text{-O-Si}$) เช่นเดียวกับบิส(2-อะมิโน-2-เมทิลโพรเพน-1,3-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน ซึ่งแสดงตำแหน่งสัญญาณของคาร์บอน 3 ชนิดที่ 22.0 ppm (CH_3) 53.5 ppm (C) และ 67.1 ppm ($\text{CH}_2\text{-O-Si}$)

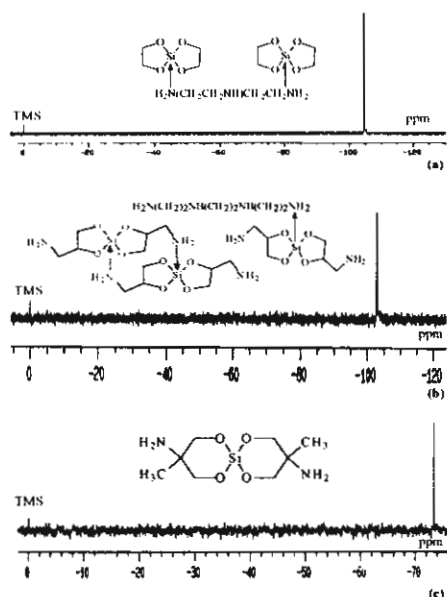


รูปที่ 1 โปรตรอนนิวเคลียแมกเนติกเรโซแนนซ์ของ (a) บิส(เอเทิน-1,2-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน, (b) บิส(3-อะมิโนโพรเพน-1,2-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน และ (c) บิส(2-อะมิโน-2-เมทิลโพรเพน-1,3-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน



รูปที่ 2 คาร์บอน 13 นิวเคลียแมกเนติกเรโซแนนซ์ของ (a) บิส(เอเทิน-1,2-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน, (b) บิส(3-อะมิโนโพรเพน-1,2-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน และ (c) บิส(2-อะมิโน-2-เมทิลโพรเพน-1,3-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน

ผลของ ^{29}Si -NMR สเปกตรัม (รูปที่ 3) สามารถยืนยันได้มากขึ้นว่า สารผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเตตระโคออดิเนตสไปโรซิลิเกต แม้ว่าสารผลิตภัณฑ์สองชนิดแรกแสดงเรโซแนนซ์ที่ -104 และ -103 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งของสารชนิดเพนตะโคออดิเนต⁽²²⁾ เหตุผล ก็คือ การวิเคราะห์ชนิดของซิลิกอนในผลิตภัณฑ์ ได้ใช้สารละลายจากปฏิกิริยาโดยตรง ซึ่งในการทำปฏิกิริยามีไตรเอทิลีนเตตระมีนเป็นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลาย ดังนั้น จึงเกิดพันธะบางส่วนระหว่างซิลิกอนและไนโตรเจนของสารผลิตภัณฑ์และไตรเอทิลีนเตตระมีน หรือพันธะระหว่างผลิตภัณฑ์ด้วยกันเอง ดังเช่นผลิตภัณฑ์ที่สอง ทำให้เกิดเป็นสารประเภทเพนตะโคออดิเนตขึ้น เนื่องจากสารผลิตภัณฑ์ชนิดที่สองมีหมู่อะมิโนเป็นองค์ประกอบตามที่ Frye⁽¹⁵⁾ ได้อธิบายไว้ ส่วน ^{29}Si -NMR สเปกตรัม ของสารผลิตภัณฑ์ชนิดสุดท้ายแสดงสัญญาณที่ -77 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งของเตตระโคออดิเนต ในกรณีนี้ ไม่มีพันธะระหว่างสารผลิตภัณฑ์และไตรเอทิลีนเตตระมีน หรือ กับสารผลิตภัณฑ์ด้วยกันเอง เนื่องจากการกีดกันของโครงสร้าง มีผลทำให้อีกโมเลกุลหนึ่งไม่สามารถเข้าไปได้ (steric effect)



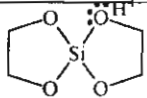
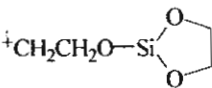
รูปที่ 3 ซิลิกอนนิวเคลียสมกเนติกเรโซแนนซ์ของ (a) บิส(เอเทน-1,2-ไดออลไดออกซี)ไซเลน, (b) บิส(3-อะมิโนโพรเพน-1,2-ไดออลไดออกซี)ไซเลน และ (c) บิส(2-อะมิโน-2-เมทิลโพรเพน-1,3-ไดออลไดออกซี)ไซเลน

ผลแมสสเปกโตรมิเตอร์ของทั้งสามผลิตภัณฑ์ บิส(เอเทน-1,2-ไดออลไดออกซี)ไซเลน บิส(3-อะมิโนโพรเพน-1,2-ไดออลไดออกซี)ไซเลน และ บิส(2-อะมิโน-2-เมทิลโพรเพน-1,3-ไดออลไดออกซี)ไซเลน แสดงในตารางที่ 2-4 ตามลำดับ ผลจากตาราง สามารถบอกได้ว่า ผลิตภัณฑ์ทั้งสาม มีโครงสร้างดังที่ได้คาดไว้

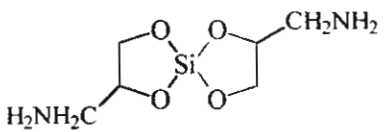
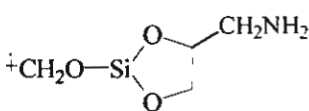
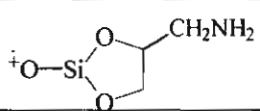
นอกจากนี้ ผลอื่นๆ ที่สามารถยืนยันได้ว่า สารประกอบสไปโรซิลิเกตที่ได้ ไม่ได้มีโครงสร้างเป็นเพนตะโคออดิเนต แต่มีโครงสร้างเป็นเตตระโคออดิเนต คือ ผลจาก TGA (ตารางที่ 5) ซึ่งให้ผลของเปอร์เซ็นต์เซรามิกซ์ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ควรได้จากโครงสร้างแบบเตตระโคออดิเนต

ตารางที่ 2

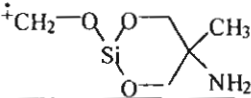
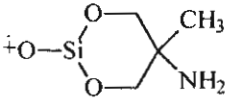
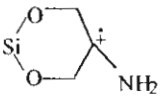
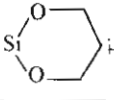
สรุปโครงสร้างจากผลแมสสเปคโตรมิเตอร์ของ บิส(อีเทน-1,2-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน

m/e	Intensities (%)	Proposed Structure
149	7.00	
132	31.57	${}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}$ 
72	9.11	${}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}$
58	100	${}^+\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}$
44	80.94	${}^+\text{O}-\text{Si}$

ตารางที่ 3 สรุปโครงสร้างจากผลแมสสเปคโตรมิเตอร์ของ บิส(3-อะมิโนโพรเพน-1,2-ไดอิล ไดออกซี)ไซเลน

m/e	Intensities (%)	Proposed Structure
206	0.77	
147	17.62	${}^+\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}$ 
133	100	${}^+\text{O}-\text{Si}$ 
58	4.94	${}^+\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}$
44	42.28	${}^+\text{O}-\text{Si}$

ตารางที่4 สรุปลโครงสร้างจากผลแมสสเปคโตรมิเตอร์ของ บิส(2-อะมิโน-2-เมทิลโพรเพน-1,3-ไดอิลไดออกซี)ไซเลน

m/e	Intensities	Proposed Structure
161	0.8	
147	1.2	
116	13	
100	28	
74	46	$\dot{+}CH_2O-Si-O$
58	54	$\dot{+}CH_2O-Si$
44	100	$\dot{+}O-Si$

ตารางที่5 เปอร์เซ็นต์เซรามิกซ์ของ บิส(อีเทน-1,2-ไดอิลไดออกซี)ไซเลน, 1,บิส(3-อะมิโนโพรเพน-1,2-ไดอิลไดออกซี)ไซเลน, 2, และ บิส(2-อะมิโน-2-เมทิลโพรเพน-1,3-ไดอิลไดออกซี)ไซเลน, 3.

Product	% Ceramic yield	
	Calculation	Experiment
1	40.5	40.8
2	29.1	30.4
3	25.4	26.9

สรุป

สไปโรซิลิเคตชนิดเตตระโคออดิเนต สามารถสังเคราะห์ได้โดยตรงจากสารตั้งต้นที่มีราคาถูก และหาได้ง่ายในธรรมชาติ คือ ซิลิกา ซึ่งทำปฏิกิริยากับเอธิลีนไกลคอล กระบวนการสังเคราะห์ค่อนข้างง่าย และสะดวก สามารถสังเคราะห์ได้ภายในขั้นตอนเดียว โดยมีไตรเอธิลีนเตตระมินเป็นตัวเร่ง และ/หรือ เป็นตัวทำละลาย อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นมากในระบบที่ใช้โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งร่วม และระบบที่ใช้สารตั้งต้นซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวสูง บทความฉบับนี้ ได้มีการตีพิมพ์เป็นฉบับภาษาอังกฤษในวารสารนานาชาติ ดังนี้

Varangkana Jitchum, Chivin Sun, Sujitra Wongkasemjit* and Hatsuo Ishida, "Synthesis of spirosilicates directly from silica and ethylene glycol/ethylene glycol derivatives", *Tetrahedron*, **57** (18), 3997-4003 (2001).

เอกสารอ้างอิง

1. Bailey, W.J.; Sun, R.R.; Katsuki, H.; Endo, T.; Iwama, H.; Tsushima, K.; Saigo, K.; Bitritto, M. M. In *Ring-opening polymerization with Expansion in Volume*, Saegusa, T., Geothals, E., Eds.; ACS Symposium Series 59, ACS: Washington, DC, 1977; pp 38.
2. Yokazawa, t.; sato, M.; Endo, T. *J. polym. Sci., Part A polymer Chemistry* **1990**, 28, 1841-1846.
3. Shimbo, M.; Ochi, M.; Shigeta, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, 26, 2265-2270.
4. Saigo, K.; Bailey, W. *J. Polym. Sci., Polymer Chemistry Edition* **1983**, 21, 1435-1444.
5. Endo, T.; Okawara, M.; Saigo, K.; Bailey, W. *J. Polym. Sci., Polymer Letters Edition* **1980**, 18, 771-773.
6. Tagoshi, H.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part C Polymer Letters* **1988**, 26, 77-81.
7. Tagoshi, H.; Endo, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 945-947.
8. Tagoshi, H.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A Polymer Chemistry* **1989**, 27, 1415-1418.
9. Takata, T.; Amachi, K.; Kitazawa, K.; Endo, T. *Macromolecules* **1989**, 22, 3188-3190.
10. Tagoshi, H.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A Polymer Chemistry* **1989**, 27, 4319-4328.
11. Chikaoka, S.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* **1991**, 24, 331-332.
12. Komatsu, S.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* **1991**, 24, 2132-2133.
13. Tagoshi, H.; Endo, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 43, 1933-1937.
14. Frye, C.L. *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2496-2501.
15. Frye, C.L.; Vincent, G.A.; Finzel, W.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6805-6811.
16. Frye, C.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1205-1210.
17. Laine, R. M.; Blohiwiak, K. Y.; Robinson, T.R.; Hoppe, M. L.; Nardi, P.; Kampf, J.; Uhm, J. *Nature* **1991**, 353, 642-644.
18. Laine, R. M.; Blohiwiak, K. Y.; Robinson, T.R.; Hoppe, M. L.; Nardi, P.; Kampf, J.; Uhm, J. *Inorganic and Organometallic polymers with special properties*, ACS, 1992; pp 99-111 and 418-419.

19. Stevens, M. P. *An Introduction to Polymer Chemistry*, 2nd 1990, 489-494.
20. Piboonchaisit, P.; Wongkasemjit, S.; Laine, M. R.; *Science-Asia J.Sci Soc. Thailand* **1999**, 25, 113-119.
21. Cairn, T.; Eglinton, G. *J. Chem. Soc.* **1965**, 5906-5913.
22. Kemmitt, T.; Milestone, N. B. *Aust. J. Chem.* **1995**, 48, 93-102.

APPENDIX E

**Thai Manuscript of Preparation High Surface Area
Catalyst Support from Spirosilicates**

การเตรียมสารรองรับคะตะลิสต์ที่มีพื้นที่ผิวสูงจากสารสไปโรซิลิเคต

นพพร ธนบดีกิจ และ สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย วิทยาเขตฯ กรุงเทพฯ 10330

สารตั้งต้นที่ใช้ในการพัฒนาผลิตภัณฑ์จากแก้ว และเซรามิกซ์ ซึ่งมีซิลิกอนเป็นองค์ประกอบมีอยู่เพียงไม่กี่ชนิด สาเหตุหลักเนื่องมาจากสารที่มีซิลิกอนเป็นองค์ประกอบจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 1200 องศาเซลเซียส ในการเตรียมขึ้นมา จัดว่าเป็นการสิ้นเปลืองพลังงาน⁽¹⁾ ดังนั้นสารประกอบประเภทออกแทนโนซิลิเคตจึงถูกพิจารณาว่าน่าสนใจในการนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับกระบวนการโซล-เจล เพื่อเตรียมการขึ้นรูปที่มีลักษณะและโครงสร้างสลับซับซ้อน โดยไม่ต้องใช้กระบวนการหลอมเหลว⁽²⁻³⁾

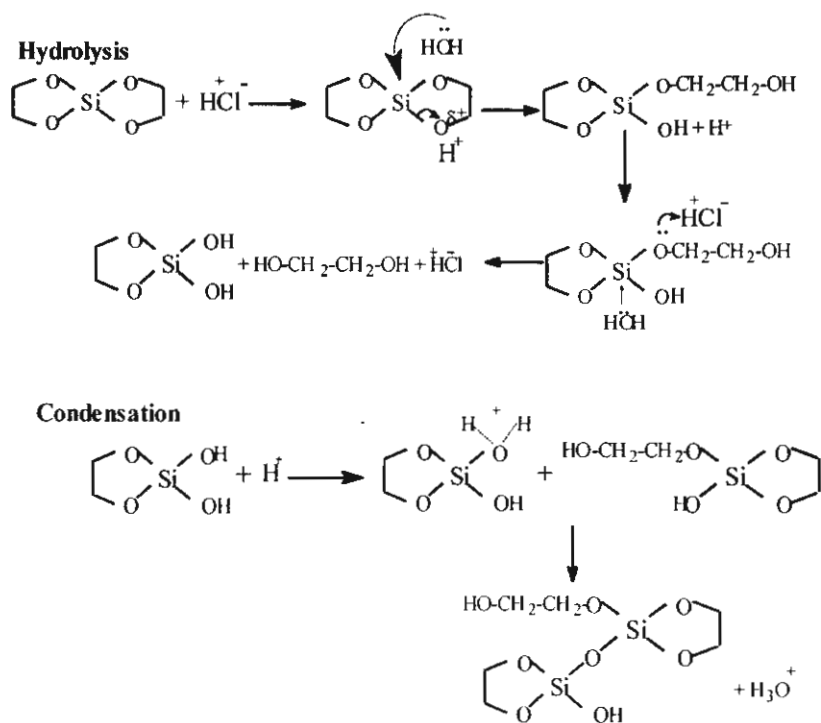
กระบวนการโซล-เจลของสารประเภทซิลิกอนแอลคอกไซด์ค่อนข้างง่าย เมื่อเทียบกับสารประเภทโลหะทรานซิชันแอลคอกไซด์ ซึ่งมีหลายระดับพลังงานในด้านของจำนวนโคออดิเนชัน⁽⁴⁾ สารตั้งต้นซิลิกอนแอลคอกไซด์มักอยู่ในรูปของโมเลกุลอิสระ โดยมีโครงสร้างแบบทรง 4 หน้า ($\text{Si}(\text{OR})_4$) สารตั้งต้นที่นิยมใช้กันมากในการเตรียมแก้วซิลิกา คือ สารเตตระเอธิลออกซิซิลิเคต (TEOS)⁽⁵⁻⁶⁾ โดยขนาดและรูปร่างของอนุภาคโซล รวมถึงความเร็วในการเกิดเจล สามารถควบคุมได้จากการเปลี่ยนแปลง pH⁽⁷⁻⁸⁾ ปริมาณของน้ำในระบบ ซึ่งมีผลต่ออัตราเร็วของกระบวนการย่อยสลาย (hydrolysis) ปัจจัยเหล่านี้ จะส่งผลต่อการเกิดรูพรุนของสาร⁽⁹⁻¹²⁾

สารตั้งต้นแอลคอกไซด์ชนิดอื่นๆ ก็สามารถนำมาใช้เพื่อให้เกิดเจลที่มีสมบัติต่างๆ กัน⁽¹³⁻¹⁵⁾ ออกไป ในปัจจุบัน จากการสังเคราะห์โลหะแอลคอกไซด์โดยกลุ่มวงศ์เกษมจิตต์ ซึ่งเน้นการสังเคราะห์สารประเภทโลหะแอลคอกไซด์ชนิดต่างๆ โดยใช้สารตั้งต้นราคาถูกและวิธีการสังเคราะห์ง่ายภายในขั้นตอนเดียว กระบวนการนี้เรียกว่ากระบวนการ "OOPS"⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ ซึ่งย่อมาจาก Oxide One Pot Synthesis ประโยชน์ของสารประเภทนี้ คือ สามารถเกิดการย่อยสลายได้ มีราคาถูก สังเคราะห์ง่าย และปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ กลุ่มวงศ์เกษมจิตต์ยังศึกษากระบวนการโซล-เจล ของสารประเภทไฮดรอกไซด์⁽¹⁹⁾ ผลการศึกษาพบว่า หลังกระบวนการเผาเพื่อขจัดเอาสารอินทรีย์ออก จะได้สารประเภทเซรามิกซ์ที่มีความสม่ำเสมอของโครงสร้างภายในสูง และมีพื้นที่ผิวสูงถึง 313-417 ตารางเมตรต่อกรัม จุดมุ่งหมายของบทความนี้ คือ เพื่อชี้ให้เห็นว่า ผลของตัวทำละลาย ความเป็นกรดหรือด่าง เวลาที่ใช้ในการเกิดเจล และอุณหภูมิ มีผลต่อกระบวนการโซล-เจลของสารประเภทสไปโรซิลิเคตอย่างไร⁽¹⁸⁾

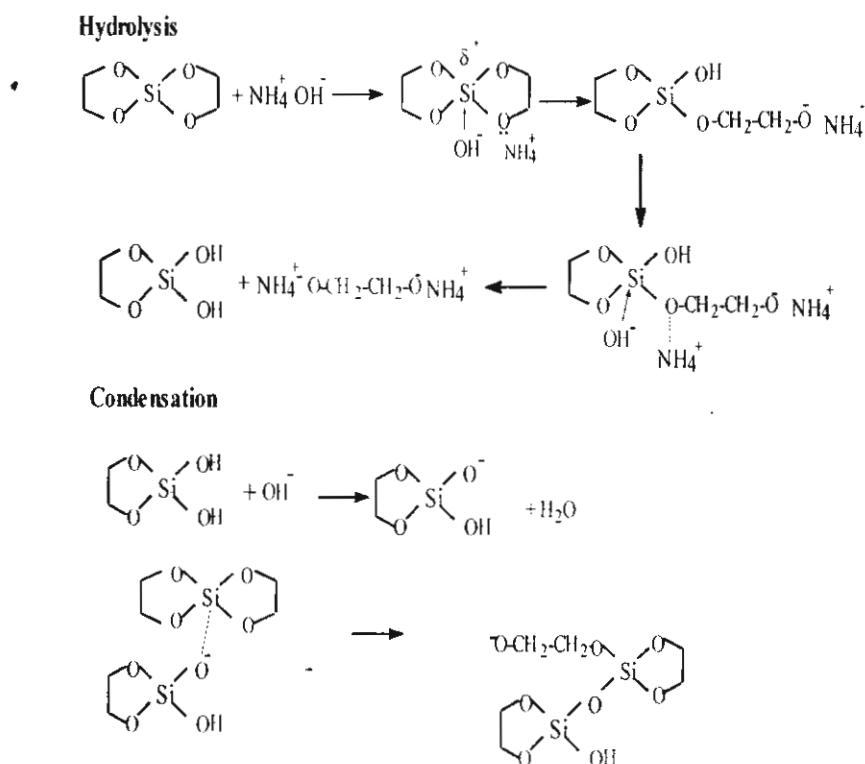
กลไกทางเคมีของการเกิดเซรามิกซ์

เป็นที่รู้กันดีว่า สารเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทำให้สารตั้งต้นเปลี่ยนเป็นโซล และเจล มีผลสำคัญต่อโครงสร้างภายในของเจลที่สร้างขึ้นในระหว่างกระบวนการโซล-เจล⁽²⁰⁾ ดังแสดงในรูปที่ 1 และ 2 ซึ่งแสดงกลไกทางเคมีของการเกิดกระบวนการย่อยสลาย และการควบแน่น ของเตตระโคออดิเนตสไปโรซิลิเคตภายใต้สภาวะกรดและด่าง

กลไกของการเกิดปฏิกิริยานี้ สามารถติดตามได้โดยใช้เครื่องมือ FTIR ซึ่งเมื่อศึกษาจากรูปที่ 3(a) จะพบว่า สเปกตรัมของระบบที่ใช้สารละลายกรดเกลือที่มีเข้มข้น 0.001 โมลาร์ ความเข้ม (intensity) ของพีคที่ความยาวคลื่น 3405 2951 2883 และ 1086 cm^{-1} จะลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น การลดลงของพีคที่ 3405 cm^{-1} เกิดจากการลดลงของปริมาณหมู่ Si-OH อันเป็นผลเนื่องมาจากการควบแน่นของหมู่ไฮดรอกซิล⁽²¹⁾ ซึ่งเป็นสาเหตุเดียวกันกับการลดความเข้มของพีคที่ 1648 cm^{-1} ของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH)⁽²²⁾



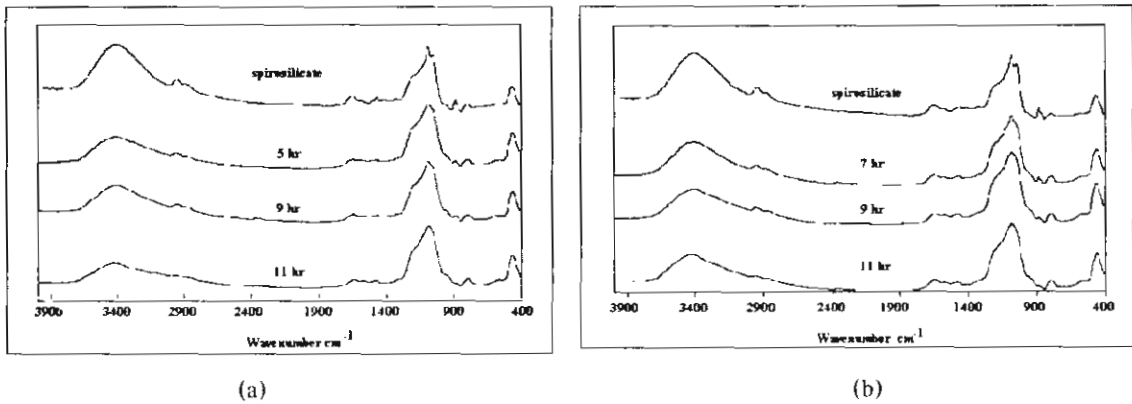
รูปที่ 1 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายและการควบแน่นในระบบที่มีสารละลายกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



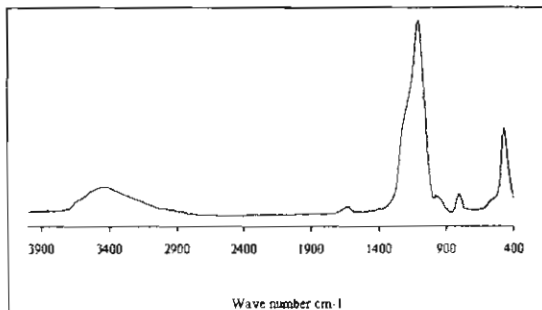
รูปที่ 2 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายและการควบแน่นในระบบที่มีสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การเพิ่มความเข้มของพีคที่ตำแหน่ง 1086 cm^{-1} เกิดเนื่องจากการเพิ่มหมู่ Si-O-Si ที่ได้จากปฏิกิริยาการย่อยสลาย และการควบแน่น ผลที่ได้สามารถยืนยันได้จากการเปรียบเทียบการหายไปของพีคที่ 3405 2951 และ 2883 cm^{-1} ซึ่งเป็นการหายไปของโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ล้อมรอบ เป็นที่น่าสังเกตว่า เมื่อเวลาผ่านไป 9 ชั่วโมง ความเข้มของพีคที่ 3405 2951 2883 และ 1086 cm^{-1} เปลี่ยนไปในทิศทางย้อนกลับ ซึ่ง Brinker และผู้ร่วมงานก็พบเหตุการณ์เช่นเดียวกันนี้ คำอธิบายในเรื่องนี้ คือ หมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนผิวหน้าเกิดการควบแน่นแล้วเกิดเป็นหมู่ซิลอกเซนขึ้น อนาคตจะเกิดการรวมตัวกัน และเกิดการย้อนกลับของขั้นตอนการเกิดกระบวนการโซล-เจล⁽²³⁻²⁴⁾ โครงสร้างของสไปโรซิลิเคตที่ได้หลังจากกระบวนการย่อยสลายเป็นเวลา 11 ชั่วโมง จะใกล้เคียงกับโครงสร้างของซิลิกา ดังแสดงในรูปที่ 4

เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดเกลือเพิ่มขึ้นเป็น 0.002 โมลาร์ ผลที่ได้จะใกล้เคียงกัน (รูปที่ 3b) อย่างไรก็ตาม การลดลงของพีคที่ 3405 2951 2883 และ 1086 cm^{-1} จะเร็วกว่าเมื่อเทียบกับระบบที่มีความเข้มข้นของเกลือต่ำกว่า



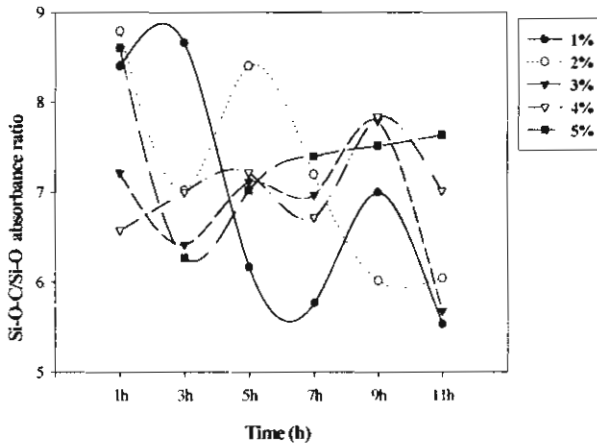
รูปที่ 3 FTIR สเปกตรัมแสดงปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิห้องของสไปโรซิลิเคตโดยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (a) 0.001 โมลาร์ และ (b) 0.002 โมลาร์



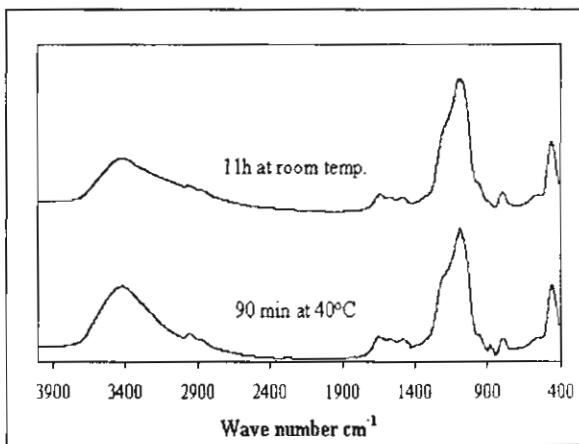
รูปที่ 4 FTIR สเปกตรัมของสารตั้งต้นซิลิกา

ผลการทดลองโดยรวมแสดงอยู่ในรูปที่ 5 ซึ่งจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของ Si-O-C/Si-O-Si (พีคตำแหน่งที่ 1086 และ 463 cm^{-1}) โดยแสดงกราฟเทียบกับเวลาที่ใช้ในการย่อยสลายที่ความเข้มข้นของกรดต่างๆ กัน

จากรูปจะเห็นได้ว่า สถานะที่ดีที่สุดในการเกิดการย่อยสลาย คือ ความเข้มข้นของกรดเท่ากับ 0.001 โมลาร์ เช่นเดียวกับรายงานของ Lippert ที่ทำการศึกษาโดยใช้ TEOS เมื่อปี 1988⁽²⁵⁾ ดังนั้น ระบบนี้จึงเป็นระบบที่ถูกเลือกขึ้นมา เพื่อศึกษาเพิ่มเติมถึงผลของอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 6 เมื่อดูจากรูปพบว่า ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส อัตราการเกิดการย่อยสลายจะเร็วกว่าที่อุณหภูมิห้องมาก ที่ 40 องศาเซลเซียส การเปลี่ยนจากสไปโรซิลิเคตไปเป็นซิลิกาจะใช้เวลาน้อยกว่า 1 ชั่วโมง ในขณะที่อุณหภูมิห้อง ต้องใช้เวลามากกว่า 10 ชั่วโมง

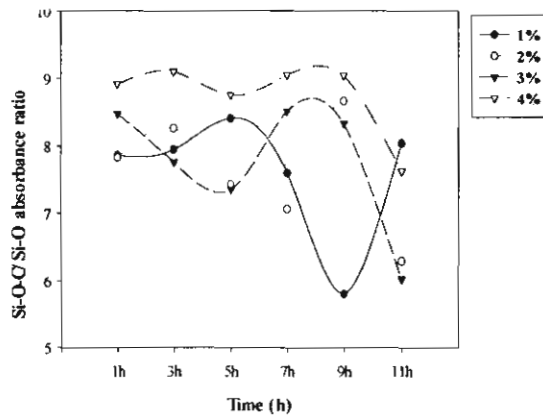


รูปที่ 5 ผลของเวลาต่อปฏิกิริยาการย่อยสลายของสไปโรซิลิเคตโดยใช้กรดเกลือที่มีความเข้มข้น 0.001-0.005 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 6 FTIR สเปกตรัมซึ่งแสดงผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาการย่อยสลาย

เมื่อเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาจากกรดเป็นด่าง โดยใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.001 โมลาร์ แทนดังแสดงผลในรูปที่ 7 ผลที่ได้จะแตกต่างจากระบบที่ใช้กรดคือ โครงสร้างของ Si-O-C และ Si-O-Si เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยในช่วง 1-8 ชั่วโมง แต่เมื่อเวลาผ่านไป 9 ชั่วโมงการลดลงของสัดส่วนทั้งสองจึงปรากฏให้เห็น อย่างไรก็ตามหลังจากผ่านไป 11 ชั่วโมงสัดส่วนดังกล่าวก็เพิ่มขึ้นอีกครั้ง



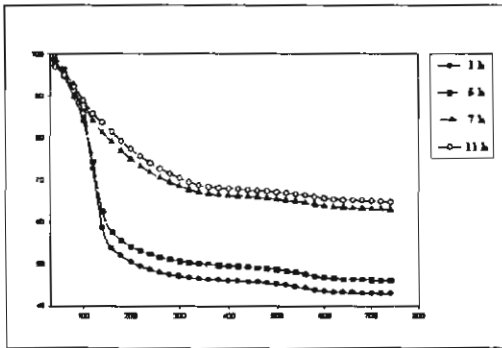
รูปที่ 7 ผลของเวลาต่อปฏิกิริยาการย่อยสลายของสไปโรซิลิเคตโดยใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.001-0.005 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง

โดยสรุปแล้ว อัตราเร็วของกระบวนการโซล-เจลของสารสไปโรซิลิเคตจะช้าที่สุดที่ความเข้มข้นของกรดเกลือเท่ากับ 0.001 และ 0.002 โมลาร์ ซึ่งที่ความเข้มข้นนี้ จุด พี-เอช ได้ประมาณ 2 และที่พี-เอช นี้ เป็นจุดที่ประจุรวมของระบบเป็นศูนย์ [isoelectric point]⁽²⁶⁾ ดังแสดงในตารางที่ 1 ผลการศึกษานี้สอดคล้องกับการศึกษาของ Brinker และผู้ร่วมงาน⁽²⁴⁾ ที่แสดงสภาวะที่ดีที่สุดในการเกิดเจลของ TEOS ที่ พี-เอช ประมาณ 2

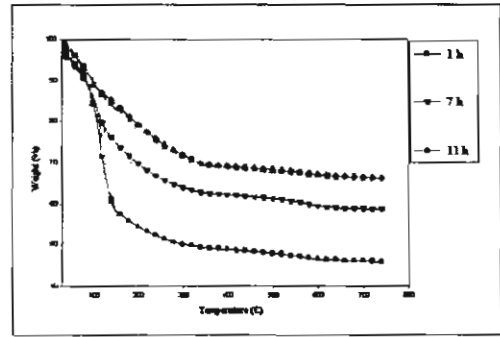
ตารางที่ 1 ค่า พี-เอชของตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละความเข้มข้น

ความเข้มข้นของกรดเกลือ (1 โมลาร์) (%)	ค่า พี-เอช	ความเข้มข้นของสารละลาย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (1 โมลาร์) (%)	ค่า พี-เอช
1	2.14	1	9.56
2	2.03	2	9.67
3	1.97	3	9.72
4	1.81	4	9.80
5	1.73	5	10.1
15	0.65	15	10.2

การวิเคราะห์ทางเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA) แสดงในรูปที่ 8 ขึ้นชั้นผล FTIR ที่แสดงอยู่ในรูปที่ 3 และ 5 ของสารที่ผ่านปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยกรดเกลือที่มีความเข้มข้น 0.001 และ 0.002 โมลาร์ โดยเปอร์เซ็นต์เซรามิกซ์ที่ได้สอดคล้องกับผลของการลดลงของหมู่ Si-O-C และการเพิ่มขึ้นของหมู่ Si-O-Si นั่นคือ เปอร์เซ็นต์เซรามิกซ์เพิ่มขึ้นเกิดจากการลดลงของหมู่ Si-O-C และการเพิ่มขึ้นของหมู่ Si-O-Si เช่นเดียวกัน ที่เวลา 9 ชั่วโมง ผลของ FTIR แสดงการเพิ่มขึ้นของหมู่ Si-O-C เมื่อใช้กรดเข้มข้น 0.001 โมลาร์ ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์เซรามิกซ์ลดลงเช่นกัน



(a)



(b)

รูปที่ 8 เทอร์โมแกรมแสดงเปอร์เซ็นต์เซรามิกซ์เทียบกับเวลาที่ใช้ในการย่อยสลายด้วยกรดเกลือที่ความเข้มข้น (a) 0.001 โมลาร์ (b) 0.002 โมลาร์

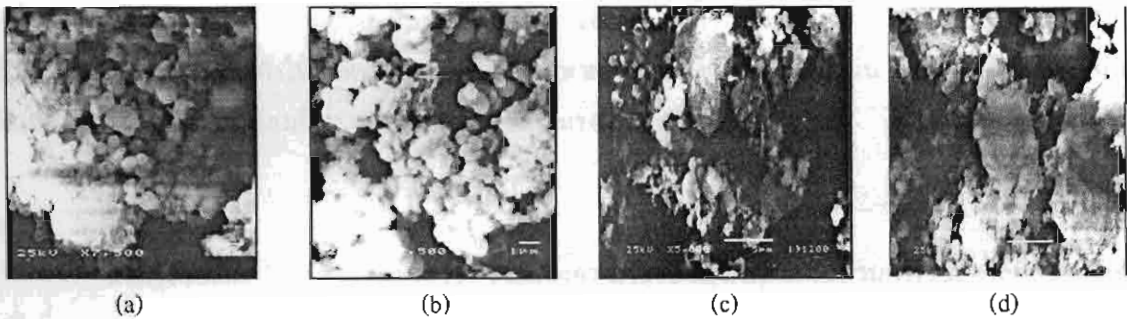
ผลอันน่าแปลกใจนี้ เกิดเนื่องมาจากปฏิกิริยาสามารถเกิดในทิศทางตรงข้าม หรือย้อนกลับ ซึ่งเรียกว่า ปฏิกิริยาอีเอสเทอร์ริฟิเคชัน (reesterification) ซึ่งเกิดจากโมเลกุลของแอลกอฮอล์ของแอลกอฮอล์ไวด์เข้าแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในการผลิตหมู่แอลกอฮอล์ล้อมรอบซิลิกอน⁽²⁴⁾

การศึกษาพื้นที่ผิวของซิลิกอนไดออกไซด์เมื่อผ่านกระบวนการเผาผลาญผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการย่อยสลาย และการควบแน่นของสารสไปโรซิลิเคตที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 7 ชั่วโมง โดยวิธี BET ได้สรุปไว้ในตารางที่ 2 ซึ่งสอดคล้องกับผลของ FTIR และ TGA นั่นคือ เมื่อปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่ Si-O-C ลดลง จะเพิ่มเปอร์เซ็นต์เซรามิกซ์ และพื้นที่ผิว

ตารางที่ 2 ผลการศึกษาพื้นที่ผิวโดยวิธี BET ของสารสไปโรซิลิเคตหลังผ่านกระบวนการย่อยสลาย และการควบแน่น ที่เวลาต่างๆ ด้วยกรดเกลือ และสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 0.001 โมลาร์ และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 7 ชั่วโมงเทียบกับสารตั้งต้น ซิลิกาที่เกิดจากการหลอม

เวลา (ชั่วโมง)	พื้นที่ผิว (ตารางเมตร ต่อกรัม)	
	0.001 โมลาร์ กรดเกลือ	0.001 โมลาร์ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์
3	307	296
5	354	278
7	369	307
9	339	347
11	596	280
fused ซิลิกา	167	167

การศึกษาสัญญาณของเจลที่ผ่านปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยกรดและด่างทำโดยใช้เครื่องมือสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (SEM) ดังแสดงในภาพที่ 9 (a) และ (b) จะเห็นได้ว่า สัญญาณของเจลทั้งสองชนิดไม่เหมือนกัน อันเนื่องมาจากระบบที่ต่างกันของตัวเร่ง



รูปที่ 9 ภาพ SEM ของ (a) และ (b) หลังกระบวนการย่อยสลาย และการควบแน่น ด้วยกรดเกลือ และด่างแอม โมเนียม ไฮดรอกไซด์ ตามลำดับ และ (c) และ (d) หลังผ่านกระบวนการเผาของสารที่ได้จาก (a) และ (b)

ภายใต้ระบบที่มีกรดเป็นตัวเร่ง โมโนเมอร์ที่ถูกย่อยสลายจะจัดเรียงตัวโดยผ่านการทำปฏิกิริยากับโปรตอน (H^+) จากนั้นปฏิกิริยาการควบแน่นจะเกิดตามมา แต่เมื่ออยู่ในระบบที่มีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อนุภาคของซิลจะพยายามผลักซึ่งกันและกัน เนื่องจากประจุลบของ SiO^- ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวดังแสดงในปฏิกิริยาต่อไปนี้



ปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นล้วนมีผลเฉพาะต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาควบแน่น และการเกิดรูพรุนของเจลที่แห้ง ดังนั้น จึงได้มีการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติของเจล

ดังที่กล่าวมาแล้วว่า สภาวะที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาช้าที่สุดที่ความเข้มข้นของกรดเกลือ 0.001 โมลาร์ และมี พี-เอช อยู่ในช่วงประมาณ 2-2.5 ซึ่งจะมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่มีประจุรวมเท่ากับศูนย์ อันจะไม่ก่อให้เกิดการผลักกันของอนุภาค⁽²⁶⁾ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น ทำให้เวลาที่ใช้ในการเกิดเจลลดลง ในขณะที่ในระบบที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดผ่านกระบวนการนิวคลีโอฟิลิก (nucleophilic reaction)⁽²¹⁾ และปฏิกิริยาการควบแน่นผ่านหมู่ $Si-O^-$ ทำให้ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้เร็ว และเกิดขึ้นก่อนปฏิกิริยาการย่อยสลายจะสิ้นสุดลง ยิ่งไปกว่านั้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง การเกิดการผลักกันของอนุภาคซิลทำให้อนุภาคมีเวลามากพอที่จะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ อนุภาคขนาดใหญ่มีแนวโน้มที่จะจัดเรียงตัวขึ้นก่อน ซึ่งจะแตกต่างจากกรณีที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปฏิกิริยาจะเกิดผ่านกระบวนการเติม (addition reaction) อันทำให้มีแนวโน้มก่อให้เกิดอนุภาคขนาดเล็ก⁽²⁷⁾ ปรากฏการณ์นี้สามารถยืนยันจากผลของ SEM ในรูปที่ 9 (b) ซึ่งแสดงขนาดของรูพรุนที่ใหญ่กว่าในโครงสร้างซิล เมื่อเทียบกับ รูป 9 (a)

เป็นที่ทราบโดยทั่วไปว่า เจลจะประกอบด้วย 2 สถานะ คือ สถานะที่เป็นของแข็งซึ่งเชื่อมโยงกันเป็นร่างแห และสถานะที่เป็นรูพรุนที่มีของเหลวบรรจุอยู่ภายใน⁽⁴⁾ เมื่อผ่านกระบวนการให้ความร้อน ของเหลวที่บรรจุอยู่ภายในจะระเหยออก และเจลจะเกิดการหดตัวภายใต้อิทธิพลของแรงแคปิลลารี (capillary force) ดังแสดงในรูปที่ 9 (a) โดยเจลที่เกิดจากกรดเป็นตัวเร่งจะมีรูพรุนขนาดเล็ก และถ้ามีน้ำปริมาณมากบรรจุอยู่ในรูพรุนเหล่านั้น เมื่อให้ความ

ร้อนจะเกิดการหดตัวมากดังจะแสดงในรูป 9(c) ในทางตรงข้าม เมื่อใช้ค้างเป็นตัวเร่ง จะให้รูพรุนขนาดใหญ่กว่า และมีปริมาณน้ำบรรจุอยู่น้อยกว่า ดังนั้นจะเกิดการหดตัวน้อยกว่า

ความหนาแน่นของสารผลิตภัณฑ์จากเจลที่ถูกย่อยสลายด้วยกรดเกลือที่มีความเข้มข้น 0.001 โมลาร์ มีค่าเท่ากับ 0.54 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีค่าน้อยกว่าซิลิกาที่เกิดจากการหลอม (2.42 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) มาก สามารถอธิบายผลที่ได้จากความเป็นจริงที่ว่า การขจัดหมู่แอลคอกซี และไฮดรอกซิล โดยปฏิกิริยาควบแน่น เมื่อให้ความร้อนแก่เจล จะทำให้น้ำหนักของสารบางส่วนหายไป และน้ำหนักที่หายไปนั้น จะทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ใหม่ที่โครงสร้างแบบเชื่อมโยงเป็นร่างแห และมีความแข็งแรงมากขึ้น⁽²⁸⁾

สรุป

สไปโรซิลิเคตเป็นโลหะแอลคอกไซด์ซึ่งแสดงความว่องไวต่อการเกิดกระบวนการโซล-เจลที่อุณหภูมิห้องหรือที่อุณหภูมิสูงเพียงเล็กน้อย และที่ พี-เอช ประมาณ 2 อันเป็นจุดที่ใกล้เคียงกับ พี-เอช ที่ทำให้ประจุรวมของซิลิกาเป็นศูนย์ สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จะให้เปอร์เซ็นต์เซรามิกซ์และพื้นที่ผิวสูง ซึ่งเป็นสมบัติที่ต้องการในกระบวนการผลิตเซรามิกซ์ นอกจากนี้ ผลจากกระบวนการโซล-เจล ที่สำคัญอีกประการ คือ ได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาแน่นต่ำ ตัวแปรที่สำคัญอื่นๆ ที่มีผลต่อโครงสร้างของสไปโรซิลิเคต คือ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการพักเจล

การศึกษานี้ สามารถอ่านรายละเอียดได้จากวารสารนานาชาติต่อไปนี้

Srisuda Thitinun, Nopporn Thanabodeekij, Alex. M. Jamieson and Sujitra Wongkasemjit, "Sol-gel processing of spirosilicates", *J. Eur. Cer. Soc.*, In press

เอกสารอ้างอิง

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (1979), 3rd Edition, Silica, Vol.20, p.750.
2. Saegusa, T. and Chujo, Y. (1992), *Advance Polymer Science* 100, 11.
3. Varshneya, A., *Fundamentals of Inorganic Glassmaking* 1994, Boston:Academic Press.
4. Ropp, R.C. (1992), *Studies in Inorganic Chemistry 15: Inorganic Polymeric Glasses*. Amsterdam: Elsevier.
5. Turner, C.W., and Franklin, K.J. (1986), *Science of Ceramic Chemical Processing*, Canada: John Wiley & Sons.
6. Mahotra, R.C. (1989), "Metal alkoxides and their derivatives with carboxylic acids and β -diketones as precursors in solution-sol-gel process", In Aegerter, M.A., Jafelicci Jr., M., Souza D.F., and Zanotto, E.D. (Eds.). *Sol-Gel Science and Technology*. Singapore: World Scientific.
7. Nogami, M. and Mokia, Y. (1980), *J. Non. Cryst. Solids* 51, 105.
8. Sakka, S. and Kamiya, K. (1982), *ibid* 48, 31.
9. Rajeshkumar, S., Anilkumar, G.M., Ananthakumar, S. and Warriar, K.G.K. (1998), *J. Porous Materials* 5, 59.
10. Schmidt, H., Scholze, H. and Kaiser, A. (1984), *J. Non. Cryst. Solids* 63, 1.
11. Turner, W. and Franklin, C.J. (1985), in *Sci. Ceram. Chem. Process, Proc. 2nd Int. Conf. Ultrastruct. Process. Ceram. Glasses and Compos.*, Palm Coast, Flo., Feb. 25-March 1, p. 81.
12. Buckley, A.M. and Greenblatt (1992), *J. Non. Cryst. Solids* 143, 1.
13. David, A., Ward, I.K. and Edmond, I. K. (1995), "Preparing catalytic materials by the sol-gel method", *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 421-433.

14. Charles, D.E., Payne, D.A., and Payne, L.A. (1994), "Sol-Gel Processing of electrical and magnetic ceramics", *Materials Chemistry and Physics* **38**, 305-324.
15. Mahotra, R.C. (1989), "Metal alkoxides and their derivatives with carboxylic acids and β -diketones as precursors in solution-sol-gel process", In Aegerter, M.A., Jafellici Jr., M., Souza D.F., and Zanutto, E.D. (Eds.). *Sol-Gel Science and Technology*. Singapore: World Scientific.
16. Pensri Piboonchaisit, Sujitra Wongkasemjit* and Richard Laine (1999), "A Novel Route to Tris(silatranyloxy-*t*-propyl)amine Directly from Silica and Triisopropanolamine, Part I", *Science-Asia, J. Sci. Soc. Thailand* **25**, 113-119.
17. Yukoltorn Opornsawad, Bussarin Ksapabutr, Sujitra Wongkasemjit* and Richard Laine, "Formation and Structure of Tris(alumatranyloxy-*t*-propyl)amine Directly from Alumina and Triisopropanolamine", *Eur. Polym. J.*, **37/9**, 1877-1885 (2001).
18. Varangkana Jitchum, Chivin Sun, Sujitra Wongkasemjit* and Hatsu Ishida (2001), "Synthesis of spiro-silicates directly from silica and ethylene glycol/ethylene glycol derivatives", *Tetrahedron*, **57(18)**, 3997-4003.
19. Wissanee Charoenpinikarn, Mathavee Suwankuruhasn, Bussarin Kesapabutr, Sujitra Wongkasemjit*, and Alex. M. Jamieson, "Sol-gel processing of silatranes", *European Polymer Journal*, **37/7**, 1441-8 (2001).
20. Mackenzie, J.D. (1986). *Science of Ceramic Chemical Processing*. Canada: John Wiley & Sons.
21. Yamane, M. (1988). *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Prefroms, Electronics, and Specialty Shapes*. New Jersey: Noyes Publication
22. Jung, K.Y., and Park, S.B. (2000). *Applied Catalysis B: Environmental*, **25**, 249-256.
23. Brinker, C.J., Bunker, B.C., Tallant, D.R., Ward, K.J., and Kirkpatrick, R.J. (1986), "Chemical Reactivity and the Structure of Gels", *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **83** (11/12), 851-858.
24. Brinker, C.J., and Scherer, G. W. (Eds.). (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press.
25. Lippert, J.L., Melpolder, S.B., and Kelts, L.M. (1988), "Raman spectroscopic Determination of the pH dependence of intermediates in sol-gel silicate formation", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **104**, 139-147.
26. LaCourse, W.C. (1988). *Sol-Gel Technology for Thin films, Fibers, Prefroms, Electronics, and Specialty Shapes*. New Jersey: Noyes Publication.
27. Iler, R.K. (1979). *The chemistry of Silica*. New York: Wiley.
28. George, W.S. (1989) *Sol-Gel Science and Technology*. Singapore: World Scientific.