



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ เมโซพอร์สคอมพอสิตของยางธรรมชาติและเฮกซะโกนอนลเมโซพอร์สซิลิกา:
การสังเคราะห์ ลักษณะสมบัติ และการประยุกต์การเร่งปฏิกิริยา

โดย รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย และคณะ

มิถุนายน 2561

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ เมโซพอร์สคอมพอสิตของยางธรรมชาติและเฮกซะโกนอนลเมโซพอร์สซิลิกา:
การสังเคราะห์ ลักษณะสมบัติ และการประยุกต์การเร่งปฏิกิริยา

รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย และคณะ

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

และจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการพัฒนาคอมพอสิตชนิดใหม่ที่มีการจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนแบบเฮกซะโกนอลอย่างเป็นระเบียบ มีสมบัติความพรุนสูง มีสภาพไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) และมีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่เหมาะสมเพื่อประยุกต์ในงานด้านการเร่งปฏิกิริยาและการดูดซับ คอมพอสิตที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นเมโซพอร์สคอมพอสิตของยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) และเฮกซะโกนอลเมโซพอร์สซิลิกา (hexagonal mesoporous silica, HMS) หรือ NR/HMS โดยใช้เทคนิคอินซิทูโซล-เจล (*in situ* sol-gel approach) จากนั้นวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของคอมพอสิต NR/HMS ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิควิเคราะห์ต่างๆ ขอบเขตการศึกษาของโครงการประกอบด้วย (ก) การศึกษาผลของชนิดเอมีนปฐมภูมิ (primary amine) ที่ใช้เป็นสารก่อโครงสร้าง (structure-directing agent) ต่อสมบัติความพรุนและสภาพไม่ชอบน้ำของคอมพอสิต NR/HMS ที่สังเคราะห์ได้ (ข) การพัฒนาคอมพอสิต NR/HMS-SO₃H ผ่านการดัดแปรพื้นผิวของ NR/HMS โดยการต่อติดพื้นผิวด้วยหมู่กรดโพรพิลซัลโฟนิก (propylsulfonic acid group) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกหลายชนิดกับเอทานอล (ค) การพัฒนาคอมพอสิต NR/HMS-NH₂ ผ่านการดัดแปรพื้นผิวของ NR/HMS โดยการต่อติดพื้นผิวด้วยหมู่ฟังก์ชันเอมีนชนิดต่างๆ เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับในการกำจัดกรดคลอโรฟิบริก (clofibric acid) ที่ละลายในน้ำ และ (ง) การพิสูจน์โครงสร้างคอมพอสิตระหว่างยางธรรมชาติและ HMS และการศึกษากลไกการเกิดคอมพอสิต NR/HMS ในระบบอินซิทูโซล-เจล ผลการศึกษาจากโครงการนี้แสดงให้เห็นว่าสมบัติทางกายภาพและเคมีของคอมพอสิต NR/HMS สามารถปรับแต่งได้โดยใช้กรรมวิธีที่ไม่ซับซ้อน และมีความศักยภาพในการพัฒนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับ โดยสภาพไม่ชอบน้ำของยางธรรมชาติที่แทรกตัวในโครงสร้างเมโซพอร์สซิลิกาเป็นปัจจัยสำคัญที่เสริมประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและการดูดซับในระบบที่อ่อนไหวกับน้ำ นอกจากนี้ โครงการวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการพิสูจน์การเกิดโครงสร้างคอมพอสิตระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาใน NR/HMS โดยสายโซ่ยางธรรมชาติแทรกตัวเป็นส่วนหนึ่งของโครงข่ายโครงสร้างแบบเมโซพอร์สของ HMS และอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลยางธรรมชาติกับซิลิกาเป็นแรงอย่างอ่อน (weak interaction) ซึ่งมีหมู่เอทอกซีของ TEOS ที่ไม่ถูกไฮโดรไลซ์ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อม (linker) ระหว่างสายโซ่โมเลกุลยางและซิลิกา

Abstract

This project is aimed to develop a new class of polymer/silica nanocomposites with well-ordered mesostructure, high mesoporosity, hydrophobicity and tunable surface functional groups for catalysis and adsorption applications. The nanocomposites developed are mesoporous composites based on natural rubber (NR) and hexagonal mesoporous silica (HMS), namely “NR/HMS”, which are synthesized using *in situ* sol-gel approach, followed by characterization for their physicochemical properties using various techniques. The scope of study in this project includes: (a) to study effects of type of primary amine used as structure-directing agent on the textural properties and hydrophobicity of NR/HMS nanocomposites attained, (b) to develop NR/HMS-SO₃H nanocomposites via surface modification of NR/HMS by grafting propylsulfonic acid groups in order to use as acidic catalysts in esterification of various carboxylic acids with ethanol, (c) to develop NR/HMS-NH₂ nanocomposites via surface modification of NR/HMS by grafting various types of amine functional groups in order to use as adsorbents in removal of clofibric acid in aqueous solution, and (d) to verify the nanocomposite mesostructure composed of NR and HMS and to study mechanism for which the NR/HMS nanocomposite generated in the *in situ* sol-gel system. These studies indicated that the physicochemical properties of NR/HMS nanocomposites can be tuned using simple methods and the resulting materials find potential uses as catalysts and adsorbents. The hydrophobicity derived from the NR incorporated into the mesostructured silica is a key factor for enhanced catalysis and adsorption in water-sensitive environment. Moreover, this project successfully verified the formation of NR-silica composite structure of the NR/HMS materials in which the rubber chains are entrapped as a part of mesostructured HMS framework and the interaction between rubber molecules and silica is rather weak. The ethoxy groups of incompletely hydrolyzed TEOS act as hydrophobic linkers between rubber chains and silica.

Executive Summary

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการพัฒนาคอมพอสิตชนิดใหม่ที่มีการจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนแบบเฮกซะโกนอลอย่างเป็นระเบียบ มีสมบัติความพรุนสูง มีสภาพไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) และมีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่เหมาะสมเพื่อประยุกต์ในงานด้านการเร่งปฏิกิริยาและการดูดซับ คอมพอสิตที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นเมโซพอร์สคอมพอสิตของยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) และเฮกซะโกนอลเมโซพอร์สซิลิกา (hexagonal mesoporous silica, HMS) หรือ NR/HMS โดยใช้เทคนิคอินซิทูโซล-เจล (*in situ* sol-gel approach) จากนั้นวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของคอมพอสิต NR/HMS ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิควิเคราะห์ต่างๆ ซึ่งขอบเขตการศึกษาแบ่งออกเป็น 4 ส่วน

1. การศึกษาผลของชนิดเอมีนปฐมภูมิ (primary amine) ที่ใช้เป็นสารก่อโครงสร้าง (structure-directing agent, SDA) ต่อสมบัติความพรุนและสภาพไม่ชอบน้ำของคอมพอสิต NR/HMS ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เอมีนปฐมภูมิจำนวน 5 ชนิด ได้แก่ octylamine ($C_8H_{17}NH_2$), decylamine ($C_{10}H_{21}NH_2$), dodecylamine ($C_{12}H_{25}NH_2$), tetradecylamine ($C_{14}H_{29}NH_2$) และ hexadecylamine ($C_{16}H_{33}NH_2$) วัสดุคอมพอสิต NR/HMS มีการจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนแบบเฮกซะโกนอลและมีลักษณะรูพรุนคล้ายรูหนอน (wormhole-like mesostructure framework) การเพิ่มขนาดโมเลกุลของเอมีนปฐมภูมิให้ยาวขึ้นส่งผลให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างสูงขึ้น สายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติบางส่วนถูกดึงเข้าไปภายในรูพรุนของคอมพอสิตในระหว่างการสังเคราะห์โดยผ่าน hydrophobic interaction กับสายไฮโดรคาร์บอนของเอมีนปฐมภูมิ คอมพอสิต NR/HMS ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนในช่วง $575-737 \text{ m}^2/\text{g}$ $1.99-3.58 \text{ nm}$ และ $1.14-1.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ ตามลำดับ และมีมุมสัมผัสกับน้ำ (water contact angle) ที่สูงกว่า 90° ซึ่งแสดงถึงพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ ผลการศึกษาส่วนนี้แสดงว่า คอมพอสิต NR/HMS เป็นวัสดุที่สามารถปรับแต่งสมบัติความพรุนและสมบัติความไม่ชอบน้ำได้ โดยการเปลี่ยนชนิดของเอมีนปฐมภูมิที่ใช้เป็น SDA ในการสังเคราะห์

2. การพัฒนาคอมพอสิต NR/HMS-SO₃H ผ่านการดัดแปรพื้นผิวของ NR/HMS โดยการต่อติดพื้นผิวด้วยหมู่กรดโพรพิลซัลโฟนิค (propylsulfonic acid group) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดในเอสเทอริฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกหลายชนิดกับเอทานอล ได้แก่ กรดแอซิติก (acetic acid) กรดออกทานอิก (octanoic acid) กรดลอริก (lauric acid) และกรดไขมันปาล์ม (palm fatty acid distillate, PFAD) ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อ acid conversion และ ester yield นอกจากนี้ยังศึกษาเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับสมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยาของ conventional HMS-SO₃H และ commercial acidic Nafion/silica composite (SAC-13) การเพิ่มปริมาณหมู่ฟังก์ชัน propylsulfonic acid ใน NR/HMS-SO₃H ส่งผลให้สภาพกรด (acidity) และ acid conversion มีแนวโน้มสูงขึ้น คอมพอสิต NR/HMS-SO₃H เร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทานอิก กรดลอริก และกรดไขมันปาล์ม ได้ดีกว่า HMS-SO₃H และ SAC-13 ซึ่งน่าจะเกิดจากสภาพไม่ชอบน้ำของยางธรรมชาติใน NR/HMS-SO₃H ที่ทำให้กรดคาร์บอกซิลิกโมเลกุลใหญ่แพร่เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ผลการศึกษาในส่วนนี้แสดงว่า NR/HMS-SO₃H เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดที่น่าสนใจในเอสเทอริฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวและกรดไขมันปาล์ม โดยสภาพไม่ชอบน้ำของยางธรรมชาติส่งเสริมการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปยังตำแหน่งกรด และช่วยลดปัญหาการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากเอสเทอริฟิเคชัน

3. การพัฒนาคอมพอสิต NR/HMS-NH₂ ผ่านการดัดแปรพื้นผิวของ NR/HMS โดยการต่อติดพื้นผิวด้วยหมู่ฟังก์ชันเอมีนชนิดต่างๆ เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับในการกำจัดกรดคลอโรไฟบริก (clofibric acid) ที่ละลายในน้ำซึ่งเป็นสารตกค้างจากยา (pharmaceutical residue) ชนิดหนึ่งที่พบบ่อยในแหล่งน้ำทิ้งชุมชน สารตั้งต้นหมู่เอมีนที่ใช้ในงานวิจัยมี 3 ชนิด ได้แก่ 3-aminopropyltrimethoxy-silane (APTMS), 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane (AETMS) และ 3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxy silane (AEETMS) คณะผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการดัดแปรพื้นผิวของ HMS และ NR/HMS ให้มีหมู่เอมีนชนิด APTMS ในปริมาณ 5–15 mol% วัสดุทั้งสองชนิดยังแสดงเอกลักษณ์ของ wormhole-like mesostructure อย่างชัดเจน โดยพื้นที่ผิวจำเพาะของ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂ อยู่ในช่วง 272–986 m²/g และ 115–492 m²/g ตามลำดับ ส่วนขนาดรูพรุนของวัสดุทั้งสองชนิดไม่แตกต่างกันมากนัก (2.48–2.90 nm) นอกจากนั้น คณะผู้วิจัยยังประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ HMS-NH₂ ที่ต่อติดด้วยหมู่เอมีนขนาดใหญ่ (AETMS และ AEETMS) การต่อติดหมู่เอมีนส่งผลให้ความจุการดูดซับ CFA เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากหมู่เอมีนเกิด protonation ในสารละลายกลายเป็น -NH₃⁺ ซึ่งสามารถเกิด electrostatic interaction กับหมู่คาร์บอกซิลของ CFA ได้ คอมพอสิต NR/HMS-NH₂ สามารถดูดซับ CFA ได้ดีกว่า HMS-NH₂ ซึ่งเกิดจากสภาพไม่ชอบน้ำของยางธรรมชาติที่ช่วยการแพร่และการดูดซับ CFA ผ่าน hydrophobic interaction

4. การพิสูจน์โครงสร้างคอมพอสิตระหว่างยางธรรมชาติและ HMS และการศึกษากลไกการเกิดคอมพอสิต NR/HMS ในระบบอินซิทูโซล-เจล สำหรับส่วนแรกคณะผู้วิจัยใช้เทคนิคการสกัดยางธรรมชาติออกจากคอมพอสิต NR/HMS ด้วยโทลูอีน (toluene extraction) ร่วมกับการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของ NR/HMS ก่อนและหลังการสกัดด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่า การสกัดยางธรรมชาติออกส่งผลให้โครงสร้างรูพรุนแบบ wormhole-like mesostructure พังทลาย จึงสามารถยืนยันได้ว่า ยางธรรมชาติแทรกตัวเป็นส่วนหนึ่งของโครงข่ายโครงสร้างแบบเมโซพอร์รัสของ HMS และอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลยางธรรมชาติกับซิลิกาเป็นแรงอย่างอ่อน (weak interaction) สำหรับส่วนที่สองคณะผู้วิจัยศึกษาผลของการบวมยางธรรมชาติใน TEOS (swelling of NR sheet in TEOS) ก่อนนำมาเตรียมเป็นคอมพอสิต NR/HMS ซึ่งพบว่า ยางธรรมชาติและ TEOS เข้ากันได้ดีเนื่องจาก hydrophobic interaction ระหว่างสายโซ่พอลิไอโซพรีนและหมู่เอท็อกซีของ TEOS และส่งเสริมการแพร่ของ SDA เข้าไปภายในวัฏภาคยาง นอกจากนี้หมู่เอท็อกซีของ TEOS ที่ไม่ถูกไฮโดรไลซ์อย่างสมบูรณ์ (incompletely hydrolyzed ethoxy groups) จะทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อม (linker) ระหว่างสายโซ่โมเลกุลยางและ silicate oligomers ทำให้เกิดเป็นโครงข่ายคอมพอสิตแบบเมโซพอร์รัสของซิลิกาที่กักยางธรรมชาติไว้ (mesostructured entrapped NR/silica nanocomposite framework) คณะผู้วิจัยจึงเสนอโมเดลการเกิดโครงสร้างคอมพอสิตระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาใน NR/HMS ผ่านกลไกแบบ cooperative templating mechanism

บทที่ 1

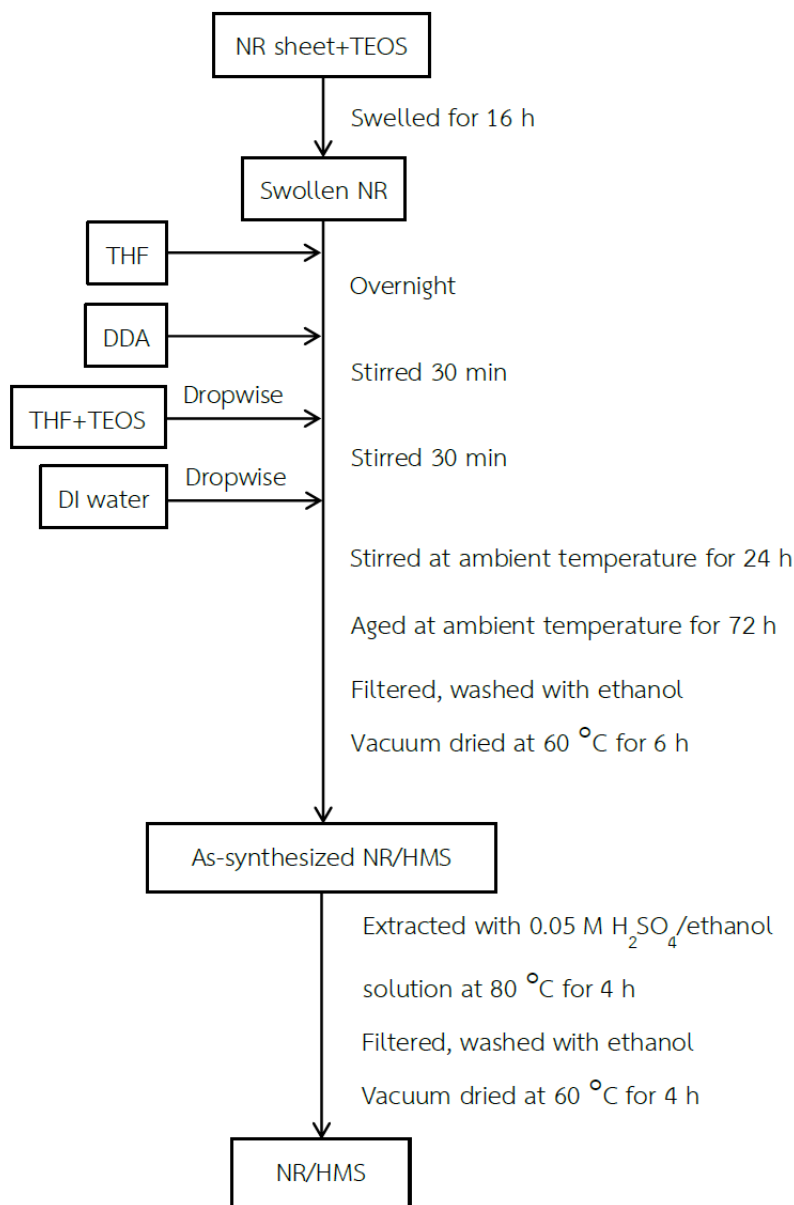
การศึกษาผลของชนิดเอมีนปฏิกิริยาต่อสมบัติความพรุนและสภาพไม่ชอบน้ำของ คอมพอสิต NR/HMS

การสังเคราะห์คอมพอสิต NR/HMS ผ่านกรรมวิธีอินซิituโซลเจล (*in situ* sol-gel process) แสดงดังแผนผังในรูปที่ 1.1 เริ่มจากนำยางแท่งเกรด STR-5L น้ำหนัก 0.05 กรัม ตัดเป็นชิ้นขนาดเล็ก ผสมกับ tetraethyl orthosilicate (TEOS) ปริมาณ 7 กรัม แช่ไว้เป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นนำยางที่บวมตัวมาชั่งน้ำหนักเพื่อหาปริมาณ TEOS ที่ถูกดูดซึมไว้ แล้วละลายยางในเตตระไฮโดรฟิวแรน (tetrahydrofuran, THF) ปริมาตร 15 มิลลิลิตร จะได้ของผสมมีลักษณะเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น จากนั้นเติมเอมีนปฏิกิริยาซึ่งทำหน้าที่เป็นสารก่อโครงสร้าง (structure-directing agent, SDA) ลงในของผสม ซึ่งการศึกษาในส่วนนี้ใช้เอมีนปฏิกิริยา 5 ชนิด ได้แก่ octylamine ($C_8H_{17}NH_2$), decylamine ($C_{10}H_{21}NH_2$), dodecylamine ($C_{12}H_{25}NH_2$), tetradecylamine ($C_{14}H_{29}NH_2$) และ hexadecylamine ($C_{16}H_{33}NH_2$) จากนั้นเติม TEOS อีกส่วนหนึ่ง (8.5 กรัม) ลงในของผสม โดยทำการทดลองใช้อัตราส่วนโดยโมลของ SDA ต่อ TEOS เท่ากับ 0.4 หลังจากปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที ค่อยๆหยดน้ำกลั่นปริมาณ 53 กรัม และปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน เพื่อให้เกิดการควบแน่นของโครงสร้างซิลิกา ทำการตกตะกอนของแข็งสีขาวที่เกิดขึ้นด้วยเอทานอลปริมาตร 50 มิลลิลิตร กรองแยกและล้างด้วยเอทานอล 200 มิลลิลิตร แล้วนำของแข็งที่ได้ ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง (as-synthesized NR/HMS) จากนั้นกำจัด SDA ออกจากวัสดุโดยการสกัดด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกในเอทานอลที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในตู้อบสุญญากาศ เพื่อกำจัดเอทานอล สำหรับการสังเคราะห์ซิลิกา HMS ใช้กระบวนการเดียวกับการสังเคราะห์ NR/HMS เพียงแต่ไม่มีการเติม NR และใช้ระยะเวลาการปั่นกวนลดลงจาก 3 วัน เป็น 1 วัน เนื่องจากซิลิกาเกิดการควบแน่นได้รวดเร็วกว่า วัสดุซิลิกา HMS และคอมพอสิต NR/HMS ที่ได้เป็นผงสีขาว เมื่อมองด้วยตาเปล่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

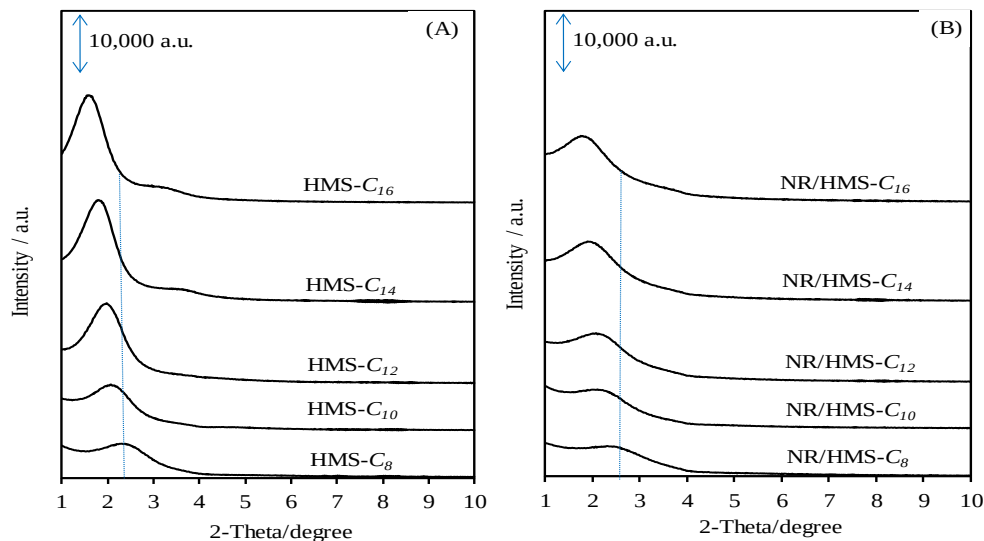
การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของ HMS และ NR/HMS ที่สังเคราะห์ได้ใช้เทคนิคต่างๆ ดังนี้

- X-ray diffraction (XRD) เพื่อวิเคราะห์ความเป็นระเบียบในการจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal mesostructure)
- Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณยางธรรมชาติในวัสดุคอมพอสิต NR/HMS
- CHNS elemental analysis เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์
- N_2 physisorption measurement เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area) ปริมาตรรูพรุนรวม (total pore volume) และการกระจายขนาดรูพรุน (BJH pore size distribution)
- Solid-state ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance (^{29}Si NMR) spectroscopy เพื่อระบุชนิดของพันธะซิลิกอน

- Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy เพื่อหาชนิดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว
- Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) เพื่อวิเคราะห์สัณฐานวิทยา
- Transmission electron microscopy (TEM) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างและการจัดเรียงรูพรุน
- Water contact angle measurement และ H_2O adsorption-desorption measurement เพื่อศึกษาสมบัติความชอบน้ำ-ไม่ชอบน้ำบนพื้นผิว
- X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิว

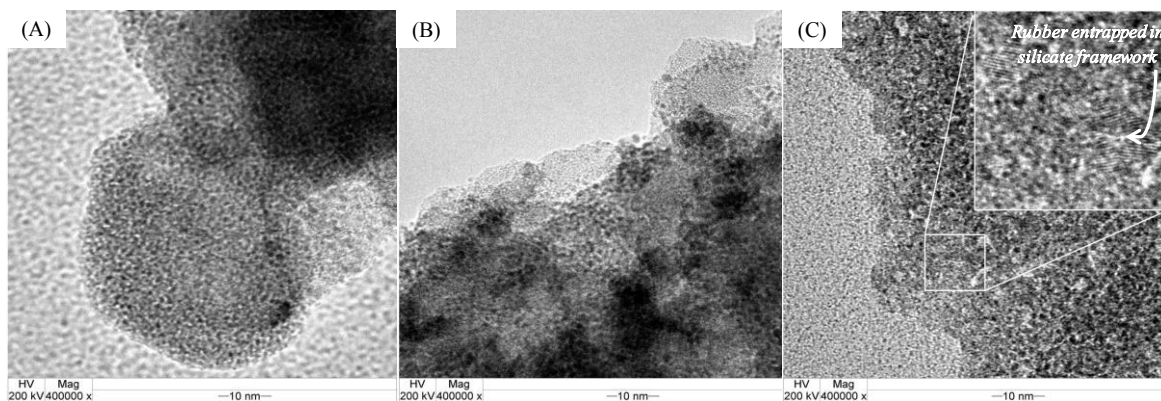


รูปที่ 1.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์คอมพอสิต NR/HMS ด้วยวิธีอินซิเทรเจล

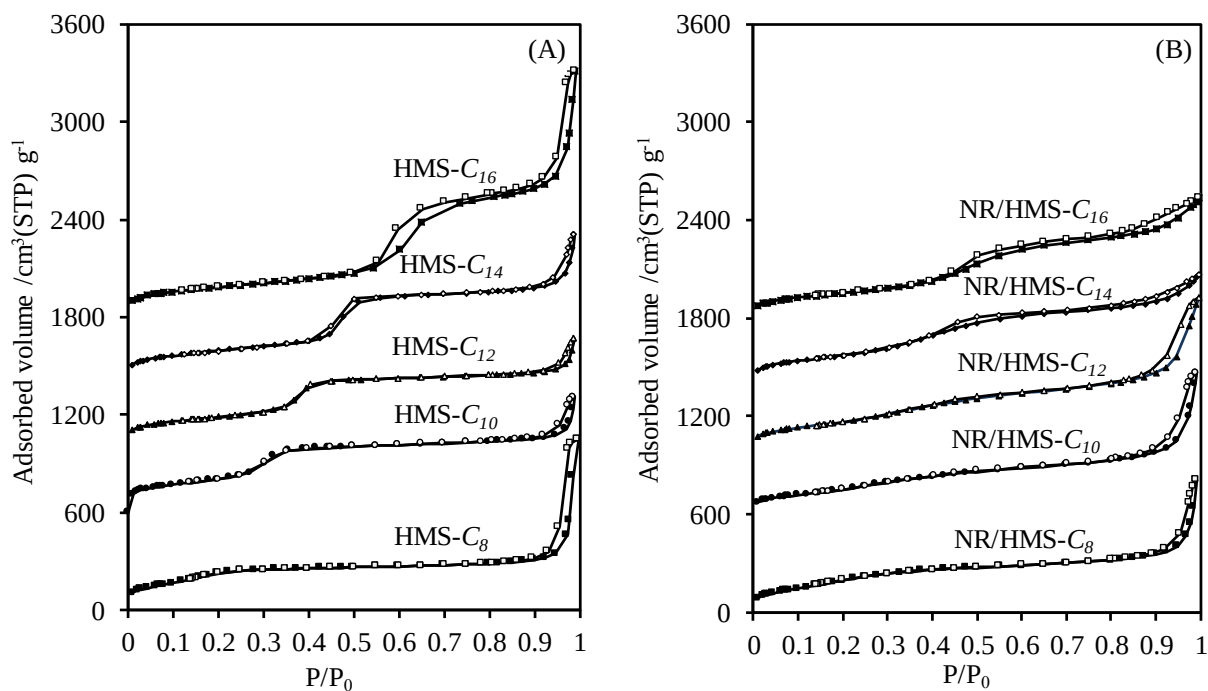


รูปที่ 1.2 รูปแบบ XRD ของ (A) HMS และ (B) NR/HMS ที่สังเคราะห์โดยใช้เอมีนปฏุมภูมิแตกต่างกัน

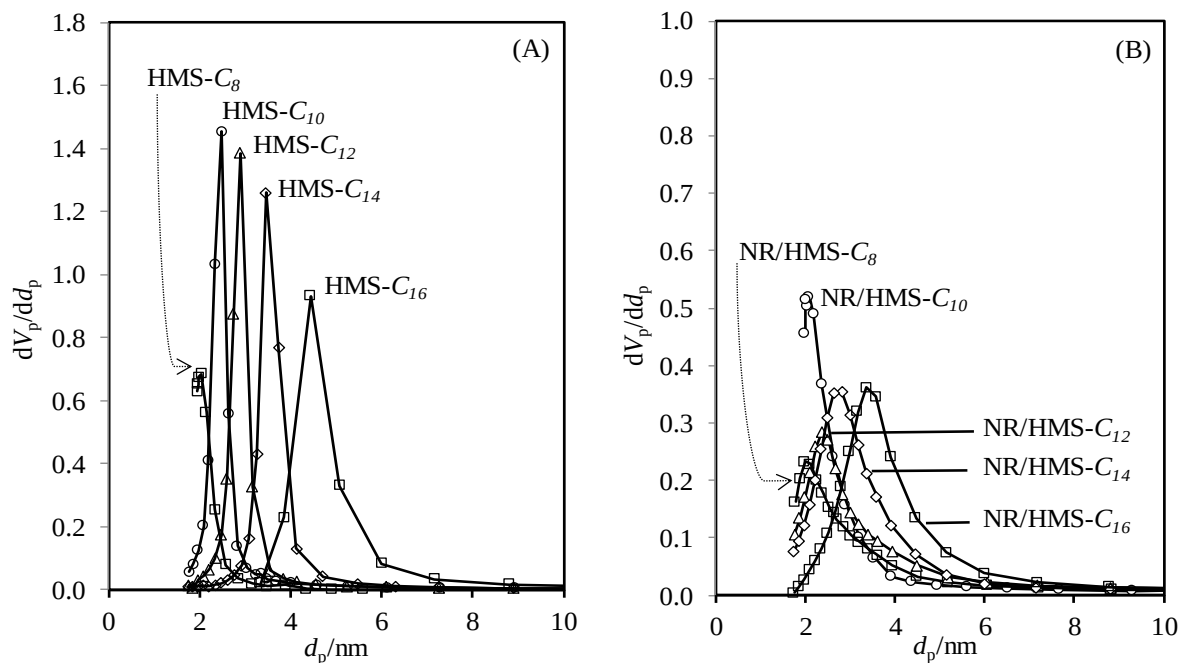
จากการวิเคราะห์การจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนของ HMS และ NR/HMS ที่สังเคราะห์โดยใช้เอมีนปฏุมภูมิแตกต่างกัน (รูปที่ 1.2) พบพีก XRD หลักที่ตำแหน่งในช่วง $2\theta = 1.0-3.0^\circ$ ซึ่งแสดงถึงระนาบ (100) ของวัสดุเมโซพอร์ซิลิกาที่มีการจัดเรียงรูพรุนคล้ายรูหนอน (wormhole-like mesostructure framework) การเพิ่มขนาดโมเลกุลของเอมีนปฏุมภูมิให้ยาวขึ้นส่งผลให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มการแพ็คตัวของไมเซลล์ (micelle) นอกจากนี้พบว่า ตำแหน่งของพีก (100) เลื่อนต่ำลง แสดงว่าขนาดเซลล์หน่วย (unit cell) ขยายตัว เมื่อเปรียบเทียบการใช้เอมีนปฏุมภูมินิตเดียวกัน จะเห็นได้ว่า NR/HMS มีการจัดเรียงโครงสร้างที่เป็นระเบียบต่ำกว่า HMS เนื่องจากยั้งธรรมชาติขัดขวางการจัดเรียงตัวของไมเซลล์และลดการควบแน่นของโครงสร้างซิลิกา ชนิดของเอมีนปฏุมภูมียังส่งผลต่อการกระจายตัวของยั้งธรรมชาติใน NR/HMS ด้วย จากรูปที่ 1.3 จะเห็นได้ว่า การกระจายตัวของยั้งภาดยาลดลงเมื่อขนาดของเอมีนใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ยังพบโครงสร้าง crystalline folded-chain lamellae (<10 นาโนเมตร) ของยั้งธรรมชาติที่ถูกกักในเนื้อซิลิกาด้วย



รูปที่ 1.3 ภาพ TEM ของ (A) NR/HMS- C_{10} , (B) NR/HMS- C_{14} และ (C) NR/HMS- C_{16} ที่กำลังขยาย 400000 $\times$ โดยตัวอย่างผ่านการย้อมด้วยสารละลาย 1 wt.% OsO_4



รูปที่ 1.4 ไอโซเทิร์มการดูดซับ N_2 ของ (A) HMS และ (B) NR/HMS ที่สังเคราะห์โดยใช้เอมีนปฐมภูมิแตกต่างกัน

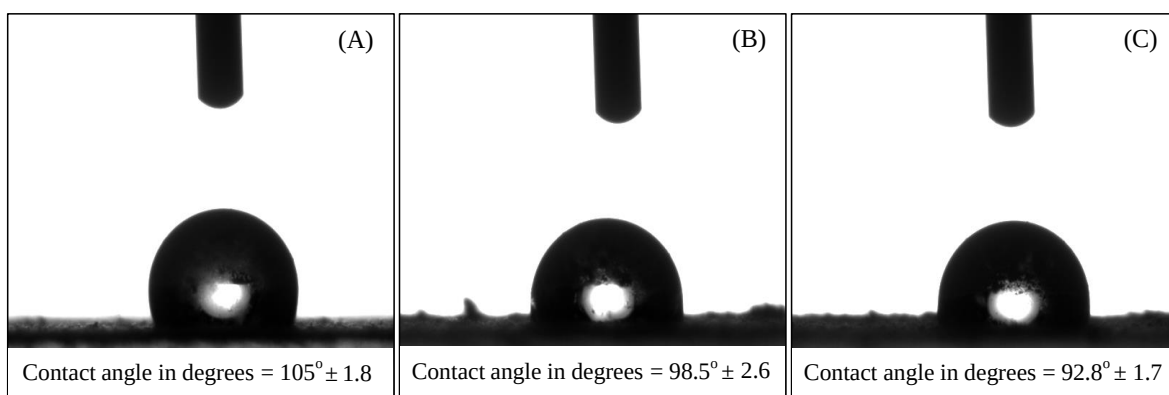


รูปที่ 1.5 การกระจายขนาดรูพรุนของ (A) HMS และ (B) NR/HMS ที่สังเคราะห์โดยใช้เอมีนปฐมภูมิแตกต่างกัน

รูปที่ 1.4 และ 1.5 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับ N_2 และการกระจายขนาดรูพรุนของ HMS และ NR/HMS ที่สังเคราะห์โดยใช้เอมีนปฐุมภูมิแตกต่างกัน วัสดุทั้งสองชนิดแสดงไอโซเทิร์มแบบที่ IV ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างรูพรุนแบบเมโซพอร์ (mesoporous structure) การเพิ่มขนาดโมเลกุลของเอมีนปฐุมภูมิส่งผลให้ปริมาตรการดูดซับสูงขึ้นด้วย ซึ่งสอดคล้องกับความเป็นระเบียบของโครงสร้างที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD นอกจากนี้พบว่า NR/HMS มีการกระจายขนาดรูพรุนที่กว้างกว่า HMS โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อสังเคราะห์โดยใช้เอมีนขนาดใหญ่ จึงสันนิษฐานว่า สายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติบางส่วนถูกดึงเข้าไปภายในรูพรุนของคอมพอสิตในระหว่างการสังเคราะห์โดยผ่าน hydrophobic interaction กับสายไฮโดรคาร์บอนของเอมีนปฐุมภูมิ ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณยางธรรมชาติในคอมพอสิตที่มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มขนาดโมเลกุลของเอมีน เมื่อนำข้อมูลการดูดซับมาคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุน พบว่า การใช้เอมีนปฐุมภูมิที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงแต่ขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้นในช่วง $575\text{--}737\text{ m}^2/\text{g}$ และ $1.99\text{--}3.58\text{ nm}$ ส่วนปริมาตรรูพรุนมีการเปลี่ยนแปลงที่ไม่เป็นแนวโน้มชัดเจน ($1.14\text{--}1.25\text{ cm}^3/\text{g}$) อาจเกิดจากการกระจายตัวของยางธรรมชาติที่ไม่สม่ำเสมอ

Water contact angle measurement เป็นเทคนิคการวัดสภาพไม่ชอบน้ำบนพื้นผิวที่สะดวกและรวดเร็ว จากรูปที่ 1.6 จะเห็นว่า วัสดุ NR/HMS ทุกตัวแสดงมุมสัมผัสที่สูงกว่า 90° ซึ่งแสดงถึงพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ นอกจากนี้พบว่า มุมสัมผัสมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มขนาดโมเลกุลของเอมีนปฐุมภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ เหตุผลที่ NR/HMS- C_{16} มีมุมสัมผัสต่ำสุดอาจเนื่องมาจากยางธรรมชาติถูกดึงเข้าไปภายในรูพรุนมากกว่ากรณีเอมีนปฐุมภูมิขนาดเล็ก ทำให้พื้นผิวมีสัดส่วนของยางธรรมชาติลดลง ข้อสันนิษฐานนี้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ที่ระบุว่า ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (silanol groups, $\equiv\text{Si-OH}$) บนพื้นผิวของ NR/HMS- C_{16} สูงกว่าวัสดุอื่น

ผลการศึกษานี้แสดงว่า คอมพอสิต NR/HMS เป็นวัสดุที่สามารถปรับแต่งสมบัติความพรุน (textural properties) และสมบัติความไม่ชอบน้ำได้ โดยการเปลี่ยนชนิดของเอมีนปฐุมภูมิที่ใช้เป็น SDA ในการสังเคราะห์



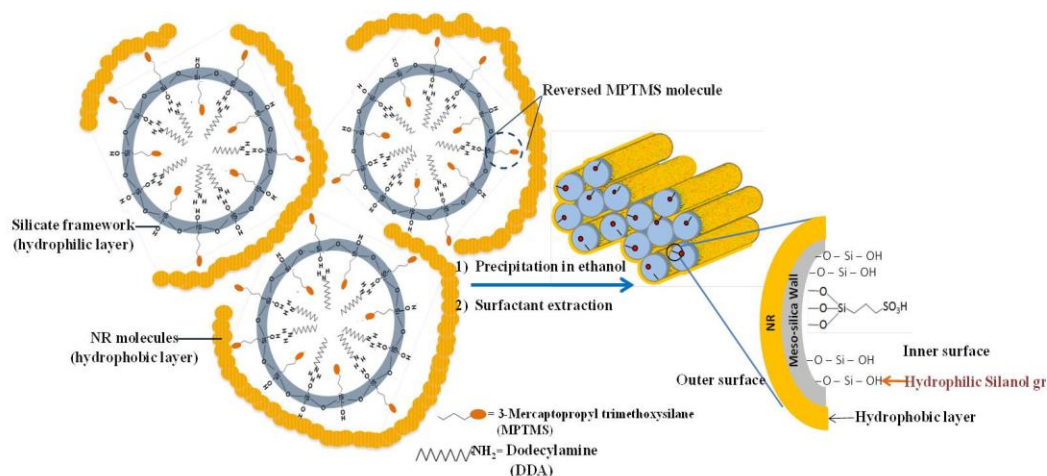
รูปที่ 1.6 ภาพถ่าย Water contact angle ของ (A) NR/HMS- C_{10} , (B) NR/HMS- C_{14} และ (C) NR/HMS- C_{16}

บทที่ 2

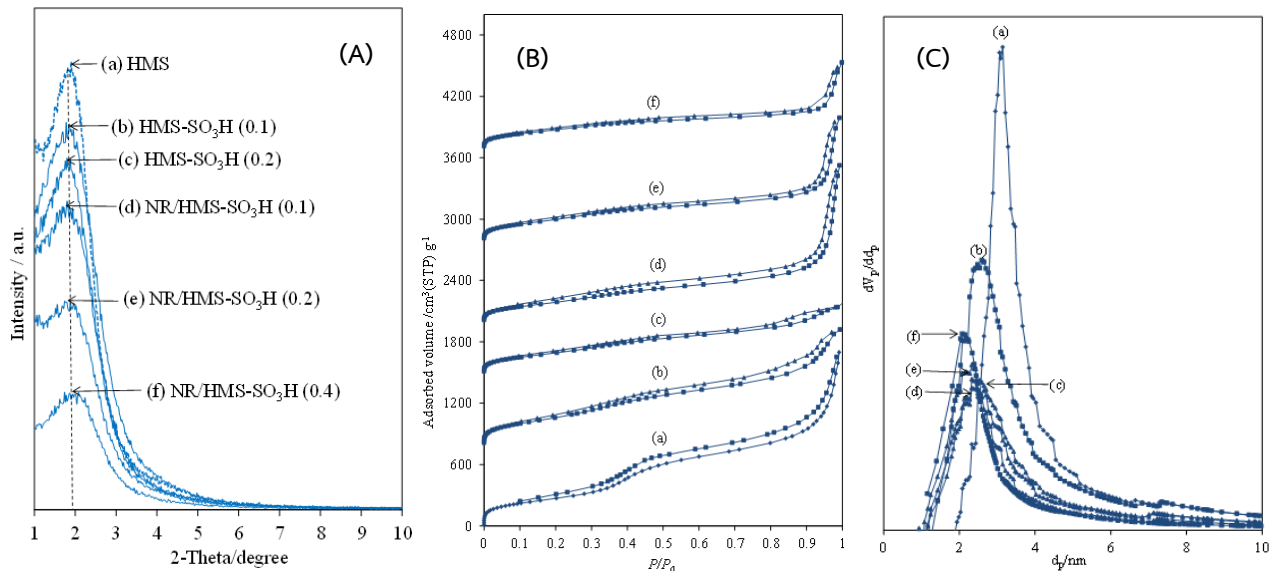
การพัฒนาคอมพอสิต NR/HMS-SO₃H เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดใน เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมัน

การพัฒนาคอมพอสิต NR/HMS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือ NR/HMS-SO₃H ใช้วิธีการดัดแปรพื้นผิวของ NR/HMS ให้มีหมู่ฟังก์ชัน propylsulfonic acid ผ่านการควบแน่นร่วม (co-condensation method) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยใช้ 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) เป็นสารตั้งต้นสำหรับต่อติดบนพื้นผิวซิลิกาของ HMS และใช้ 30 wt.% H₂O₂ เป็นสารออกซิแดนท์ในการเปลี่ยนหมู่ thiol เป็นหมู่ sulfonic acid ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์คล้ายคลึงกับการสังเคราะห์ NR/HMS ที่แสดงในบทที่ 1 แต่มีการเติม MPTMS และ H₂O₂ ในของผสมก่อนการเติมน้ำกลั่น นอกจากนี้ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของ MPTMS/TEOS และ H₂O₂/MPTMS เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์คอมพอสิต NR/HMS-SO₃H สำหรับการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยนำคอมพอสิตชนิดกรดที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์หาสมบัติทางกายภาพและเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น XRD, TG/DTA, CHNS analysis, N₂ and H₂O adsorption-desorption measurement, FE-SEM, TEM เป็นต้น

การศึกษาสมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยาของคอมพอสิต NR/HMS-SO₃H ที่มีปริมาณหมู่กรดต่างกันในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันใช้กรดคาร์บอกซิลิกและกรดไขมันหลายชนิด ได้แก่ กรดแอซติก (acetic acid) กรดออกทานอิก (octanoic acid) กรดลอริก (lauric acid) และกรดไขมันปาล์ม (palm fatty acid distillate, PFAD) และใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้นแอลกอฮอล์ โดยทำปฏิกิริยาในขวดก้นกลมที่ต่อกับชุดควบแน่น (reflux condenser) และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่มีต่อ acid conversion และ ester yield นอกจากนั้นศึกษาเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับสมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยาของ conventional HMS-SO₃H และ commercial acidic Nafion/silica composite (SAC-13)



รูปที่ 2.1 แนวคิดในการสังเคราะห์คอมพอสิตชนิดกรด NR/HMS-SO₃H



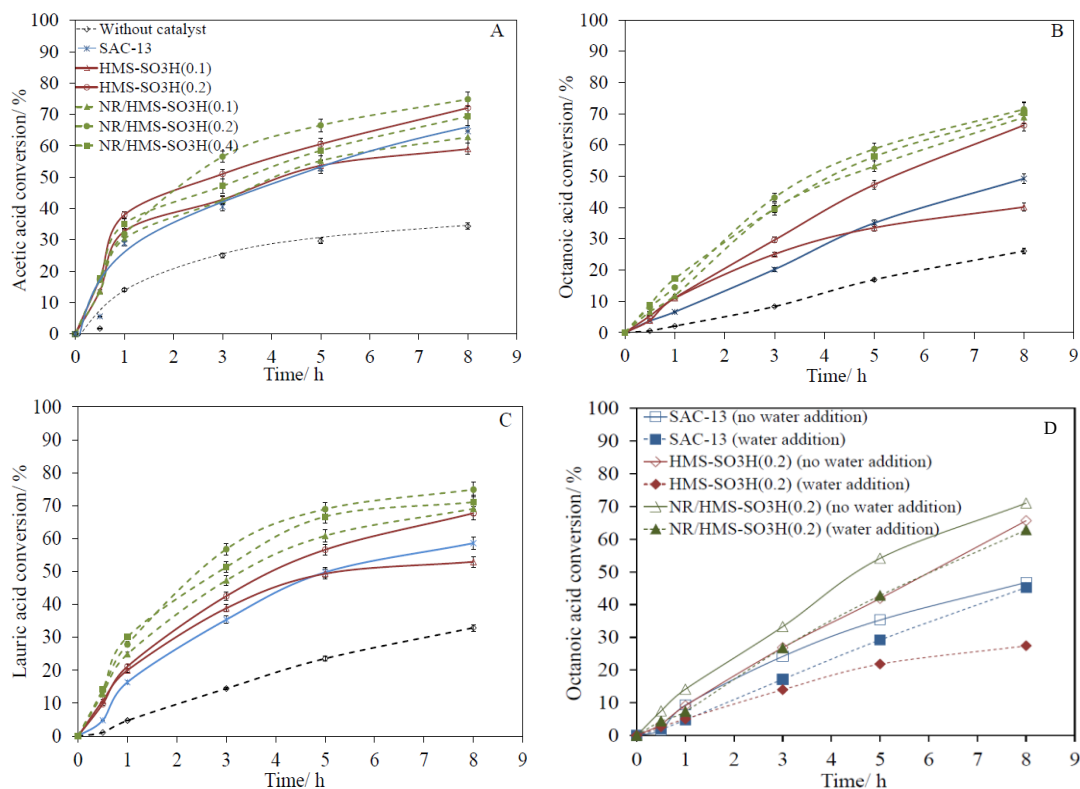
รูปที่ 2.2 (A) รูปแบบ XRD, (B) ไอโซเทิร์มการดูดซับ N_2 และ (C) การกระจายขนาดรูพรุนของ $HMS-SO_3H$ และ $NR/HMS-SO_3H$ ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน $MPTMS/TEOS$ แตกต่างกัน

รูปที่ 2.1 แสดงผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างและความพรุนของ $HMS-SO_3H$ และ $NR/HMS-SO_3H$ ด้วยเทคนิค XRD และ N_2 physisorption measurement ผลของการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน propylsulfonic acid บนพื้นผิวของ HMS และ NR/HMS มีแนวโน้มคล้ายคลึงกัน กล่าวคือ การเพิ่มอัตราส่วนของ $MPTMS/TEOS$ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ให้สูงขึ้น ส่งผลให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างและสมบัติความพรุนของวัสดุลดลง จากตารางที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนของ $MPTMS/TEOS$ เท่ากัน $NR/HMS-SO_3H$ จะมีความเป็นระเบียบของโครงสร้างรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุน ต่ำกว่า $HMS-SO_3H$ นอกจากนี้พบว่า การเพิ่มอัตราส่วนของ $MPTMS/TEOS$ ส่งผลให้สภาพกรด (acidity) มีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากปริมาณหมู่ฟังก์ชัน propylsulfonic acid ที่เพิ่มขึ้น ขณะที่สภาพไม่ชอบน้ำของ $NR/HMS-SO_3H$ สูงกว่า $HMS-SO_3H$

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของ $HMS-SO_3H$ และ $NR/HMS-SO_3H$

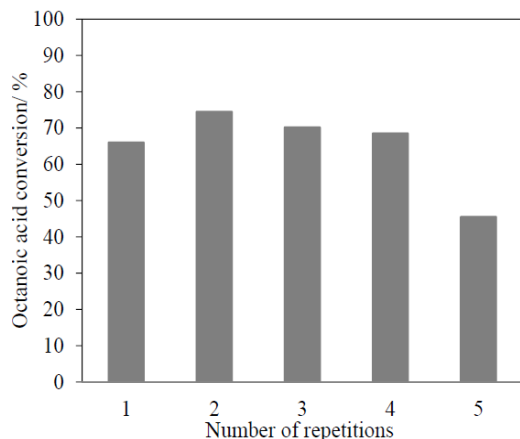
Sample ^a	Structural order ^b (%)	S_{BET} ^c ($m^2 g^{-1}$)	D_p ^d (nm)	V_p ^e ($cm^3 g^{-1}$)	d_{100} ^f (nm)	a_0 ^g (nm)	W_T ^h (nm)	Acidity ⁱ (mmol g^{-1})	H_2O adsorbed volume ^j ($cm^3 g^{-1}$)
HMS	100	852	3.15	0.73	4.3	5.0	1.8	<i>n.d.</i> ^k	82.3
$HMS-SO_3H$ (0.1)	75	759	2.60	0.53	4.5	5.2	2.6	1.05	67.3
$HMS-SO_3H$ (0.2)	64	673	2.54	0.43	4.7	5.4	2.9	1.35	70.3
$NR/HMS-SO_3H$ (0.1)	61	560	2.33	0.35	4.4	5.1	2.8	0.83	58.7
$NR/HMS-SO_3H$ (0.2)	45	543	2.33	0.34	4.5	5.2	2.9	1.18	60.8
$NR/HMS-SO_3H$ (0.4)	23	524	2.08	0.29	4.4	5.1	3.0	1.61	80.3

^a Extracted samples. ^b XRD intensity ratio of functionalized materials/pure silica HMS. ^c BET surface area. ^d Pore diameter determined from the BJH method. ^e Mesopore volume. ^f (100) interplanar spacing obtained from XRD analysis. ^g Hexagonal lattice parameter calculated from $a_0 = 2d_{100} / 3^{1/2}$. ^h Pore wall thickness calculated by subtracting the BJH mesopore size from the hexagonal lattice parameter. ⁱ Determined by titration with 0.02M NaOH. ^j Monolayer adsorption volume at STP determined from H_2O adsorption-desorption measurement. ^k *n.d.* = not determined.



รูปที่ 2.3 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ในเอสเทอร์ฟิเคชันของ (A) กรดแอซีติก, (B) กรดออกทานอิก และ (C) กรดลอริก กับเอทานอล ที่อุณหภูมิ 80, 100 และ 120 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และ (D) ผลของการเติมน้ำ (5 wt.% เทียบกับน้ำหนักของกรดออกทานอิก) ต่อ acid conversion เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดคาร์บอกซิลิก = 2:1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt.% เทียบกับน้ำหนักของกรดคาร์บอกซิลิก

รูปที่ 2.3 แสดงตัวอย่างผลการศึกษาศักยภาพความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอซีติก กรดออกทานอิก และกรดลอริก กับเอทานอล พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดให้ acid conversion สูงขึ้นตามอัตราส่วนของ MPTMS/TEOS ที่ใช้ในการสังเคราะห์ เนื่องจากปริมาณตำแหน่งกรดหรือ acidity ของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น การเพิ่มขนาดโมเลกุลของกรดคาร์บอกซิลิกที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ส่งผลให้ความแตกต่างของ acid conversion ระหว่าง HMS-SO₃H และ NR/HMS-SO₃H เพิ่มมากขึ้น โดยกรณีกรดออกทานอิกและกรดลอริก NR/HMS-SO₃H ให้ค่า acid conversion ที่สูงกว่า HMS-SO₃H และ commercial acidic Nafion/silica composite (SAC-13) ซึ่งน่าจะมีสาเหตุจากสภาพไม่ชอบน้ำของยางธรรมชาติใน NR/HMS-SO₃H ที่ทำให้กรดคาร์บอกซิลิกโมเลกุลใหญ่แพร่เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น นอกจากนี้พบว่า NR/HMS-SO₃H สามารถการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD ที่ประกอบด้วยกรดปาล์มมิก (palmitic acid, 47.1%) และกรดลอริก (lauric acid, 48.6%) ได้ดีกว่า HMS-SO₃H จากศึกษาผลของการเติมน้ำในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันพบว่า acid conversion ของ NR/HMS-SO₃H(0.2) ลดลงต่ำกว่า HMS-SO₃H(0.2) ซึ่งแสดงถึงสภาพไม่ชอบน้ำของยางธรรมชาติที่ต้านทานการดูดซับน้ำบนตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา



Sample	Content (wt%) ^a			
	C	H	N	S
Fresh NR/HMS-SO ₃ H (0.2)	12.5	3.0	0.5	2.5
Spent NR/HMS-SO ₃ H (0.2) (rxn.-a) ^b	14.5	3.0	0.5	2.5
Spent NR/HMS-SO ₃ H (0.2) (rxn.-b) ^b	15.5	3.5	0.5	2.5
Spent NR/HMS-SO ₃ H (0.2) (rxn.-c) ^b	15.5	4.0	0.5	2.5
Spent NR/HMS-SO ₃ H (0.2) (rxn.-b) ^c	16.6	5.0	0.2	1.5

^a Determined by CHNS analyzer. ^b Spent NR/HMS-SO₃H after one repetition.

^c Spent NR/HMS-SO₃H after five repetitions.

rxn.-a = esterification of acetic acid with ethanol

rxn.-b = esterification of octanoic acid with ethanol

rxn.-c = esterification of lauric acid with ethanol

รูปที่ 2.4 (ซ้าย) ความสามารถในการใช้ซ้ำของ NR/HMS-SO₃H(0.2) ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับเอทานอล (อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดคาร์บอกซิลิก = 2:1, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt.% เทียบกับน้ำหนักของกรดคาร์บอกซิลิก, อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และเวลา 8 ชั่วโมง) (ขวา) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ CHNS ของ NR/HMS-SO₃H(0.2) ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

รูปที่ 2.4 แสดงความสามารถในการใช้ซ้ำของ NR/HMS-SO₃H(0.2) ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับเอทานอล จะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อย่างน้อย 4 ครั้ง หลังจากนั้น acid conversion จะมีค่าลดลงมากกว่า 10% เมื่อนำ NR/HMS-SO₃H(0.2) ที่ผ่านการใช้งานซ้ำจำนวน 1 และ 5 ครั้ง ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่า ความเป็นระเบียบของโครงสร้างไม่แตกต่างจาก NR/HMS-SO₃H(0.2) เริ่มต้นอย่างมีนัยสำคัญ ขณะที่ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค CHNS analysis พบว่า ภายหลังจากใช้งาน NR/HMS-SO₃H(0.2) จะมีปริมาณ C และ H สูงขึ้น ส่วนปริมาณ S ไม่แตกต่างจากเดิมมากนัก ดังนั้นจึงสันนิษฐานว่า การสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ NR/HMS-SO₃H(0.2) ที่ผ่านการใช้งานซ้ำหลายครั้งเกิดจากการสะสมของกรดไขมันหรือผลิตภัณฑ์เอสเทอร์บนพื้นผิว

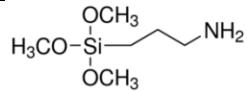
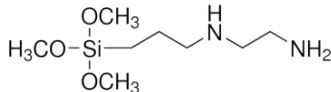
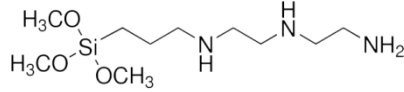
ผลการศึกษาในส่วนนี้แสดงว่า คอมพอสิต NR/HMS-SO₃H เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดที่น่าสนใจในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวและกรดไขมันปาล์ม โดยสภาพไม่ชอบน้ำของยางธรรมชาติส่งเสริมการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปยังตำแหน่งกรด และช่วยลดปัญหาการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากเอสเทอร์ฟิเคชัน

บทที่ 3

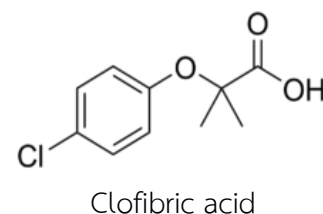
การพัฒนาคอมพอสิต NR/HMS-NH₂ เป็นตัวดูดซับในการกำจัด กรดคลอไฟบริกที่ละลายในน้ำ

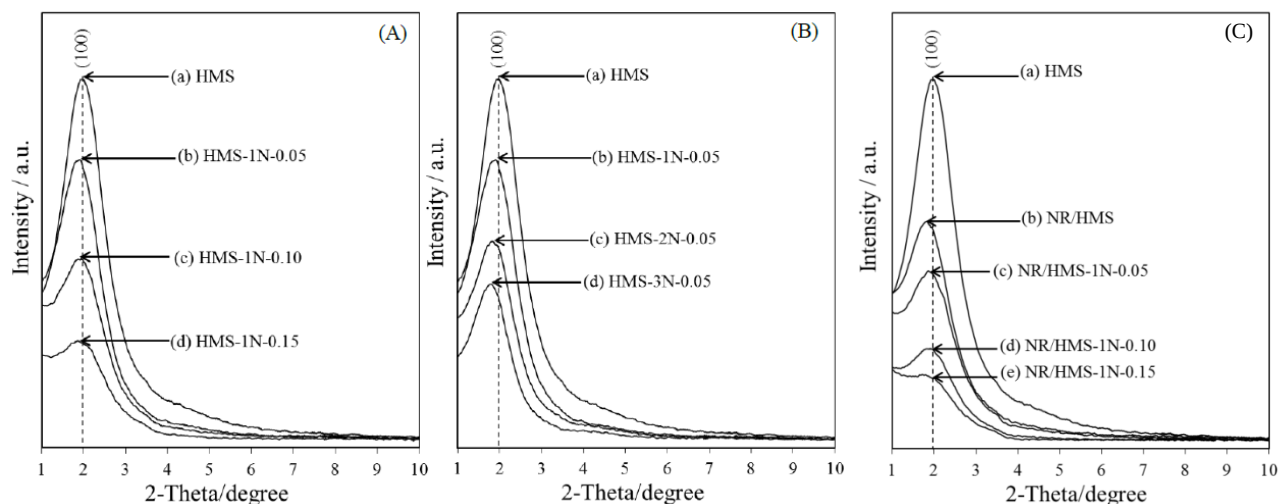
การพัฒนาคอมพอสิต NR/HMS เป็นตัวดูดซับ NR/HMS-NH₂ ใช้กรรมวิธีการดัดแปรพื้นผิวของ NR/HMS ให้มีหมู่ฟังก์ชันเอมีนชนิดต่างๆ ผ่านการควบแน่นร่วม ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์คล้ายคลึงกับการสังเคราะห์ NR/HMS-SO₃H ที่แสดงในบทที่ 2 โดยสารตั้งต้นหมู่เอมีนที่ใช้มี 3 ชนิด ได้แก่ 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS), 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane (AETMS) และ 3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilane (AEETMS) ดังแสดงในตารางที่ 3.1 ทำการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ NR/HMS-NH₂ ที่มีโครงสร้างรูพรุนเป็นระเบียบและปริมาณหมู่เอมีนสูง (>5 wt.%) เปรียบเทียบกับการสังเคราะห์ HMS-NH₂ โดยการปรับลำดับการเติมส่วนผสม, อัตราส่วนโดยโมลของ APTMS/TEOS, อุณหภูมิและระยะเวลาในการบ่ม (aging conditions) การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂ ที่สังเคราะห์ได้ใช้เทคนิควิเคราะห์หลายประเภท ได้แก่ XRD, TG/DTA, CHNS analysis, N₂ and H₂O adsorption-desorption measurement, FTIR, FE-SEM, TEM และ ²⁹Si NMR

ตารางที่ 3.1 สารตั้งต้นหมู่เอมีนที่ใช้ในการสังเคราะห์ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂

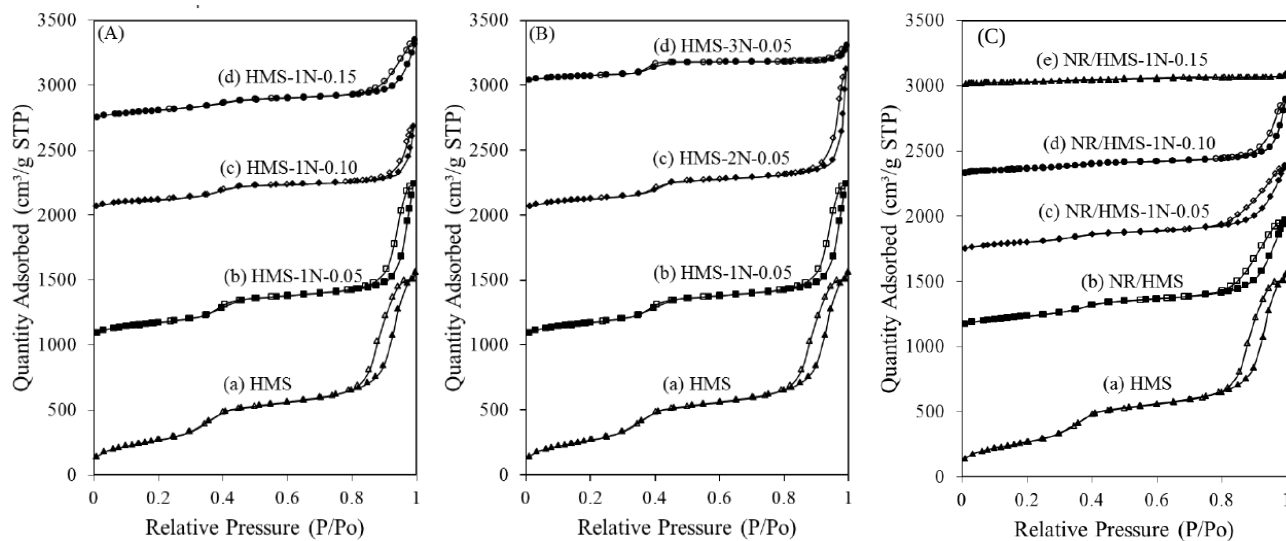
สารตั้งต้นหมู่เอมีน	Common Name	ชื่อย่อ
	3-aminopropyltrimethoxysilane	APTMS (1N)
	3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane	AETMS (2N)
	3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilane	AEETMS (3N)

ตัวดูดซับ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂ ที่สังเคราะห์ได้นำไปใช้ในการกำจัดกรดคลอไฟบริก (clofibric acid, CFA) ที่ละลายในน้ำ CFA เป็นเมตาบอไลต์ (metabolite) ของคลอไฟเบรต (clofibrate) ซึ่งเป็นยาลดไขมัน (lipid-lowering agent) เพื่อควบคุมระดับคอเลสเตอรอลและไตรกลีเซอไรด์ในเลือด ปัจจุบันการใช้ยาชนิดนี้ในคนมีมากขึ้น ซึ่งร่างกายไม่สามารถดูดซึม CFA ได้หมด ส่งผลให้มีการขับ CFA มากับปัสสาวะและปนเปื้อนกับแหล่งน้ำธรรมชาติมากขึ้น CFA ส่งผลเสียต่อฮอร์โมนในพืชและสัตว์น้ำทำให้การเจริญเติบโตของสิ่งมีชีวิตผิดปกติ กระบวนการย่อยสลายด้วยจุลชีพมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอต่อการกำจัด CFA นักวิจัยหลายกลุ่มจึงเสนอแนวคิดการกำจัดสารตกค้างจากยา (pharmaceutical residue) ด้วยเทคนิคการดูดซับ ซึ่งเป็นวิธีที่มีการเลือกจำเพาะสูง ต้นทุนต่ำ และไม่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากปฏิกิริยาเคมี





รูปที่ 3.1 รูปแบบ XRD ของ HMS-NH₂ และคอมพอสิต NR/HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ (A) และ (C) APTMS เป็นสารตั้งต้นเอมีนในปริมาณ 5–15 mol% ส่วน (B) เป็น HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นหมู่เอมีนชนิดต่างๆ ในปริมาณ 5 mol%

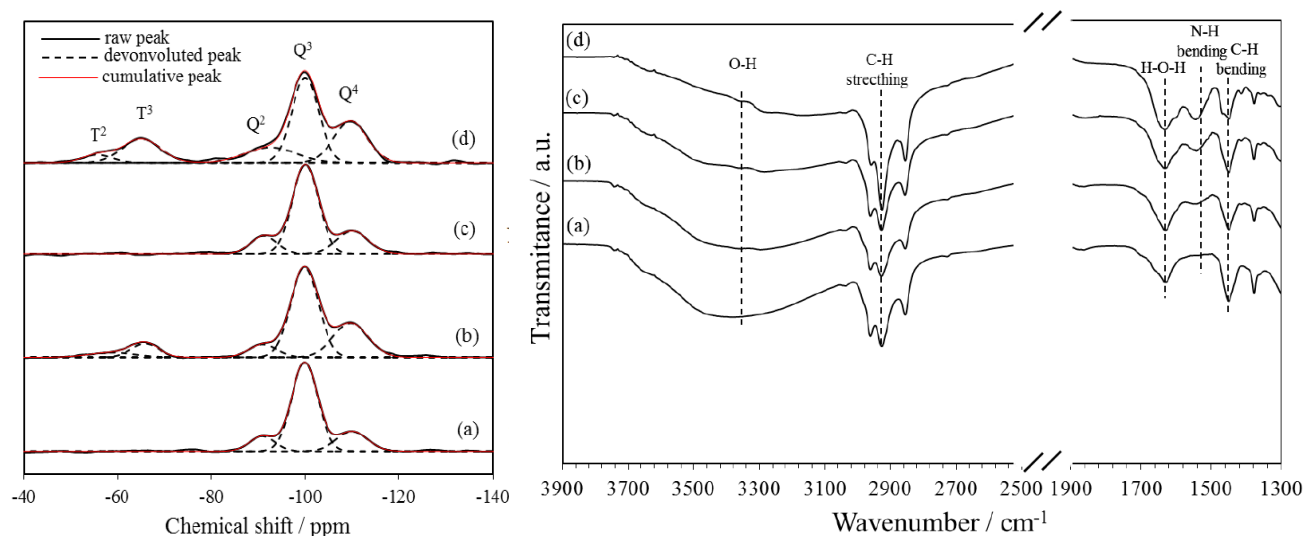


รูปที่ 3.2 ไอโซเทิร์มของการดูดซับ N₂ ของ HMS-NH₂ และคอมพอสิต NR/HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้ (A) และ (C) APTMS เป็นสารตั้งต้นเอมีนในปริมาณ 5–15 mol% ส่วน (B) เป็น HMS-NH₂ ที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นหมู่เอมีนชนิดต่างๆ ในปริมาณ 5 mol%

รูปที่ 3.1 และ 3.2 แสดงรูปแบบ XRD และไอโซเทิร์มของการดูดซับ N₂ ของ HMS-NH₂ และคอมพอสิต NR/HMS-NH₂ ที่เตรียมได้ การดัดแปรพื้นผิวของ HMS และ NR/HMS ให้มีหมู่เอมีนโดยการต่อติดผิวด้วย APTMS ในปริมาณ 5–15 mol% ประสบความสำเร็จเป็นอย่างดี แม้ว่าการเพิ่มปริมาณหมู่เอมีนจะส่งผลให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างรูพรุนและปริมาตรรูพรุนลดลง แต่วัสดุทั้งสองยังแสดงเอกลักษณ์ของ wormhole-like mesostructure อย่างชัดเจน โดยพื้นที่ผิวจำเพาะของ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂ อยู่ในช่วง 272–986 m²/g

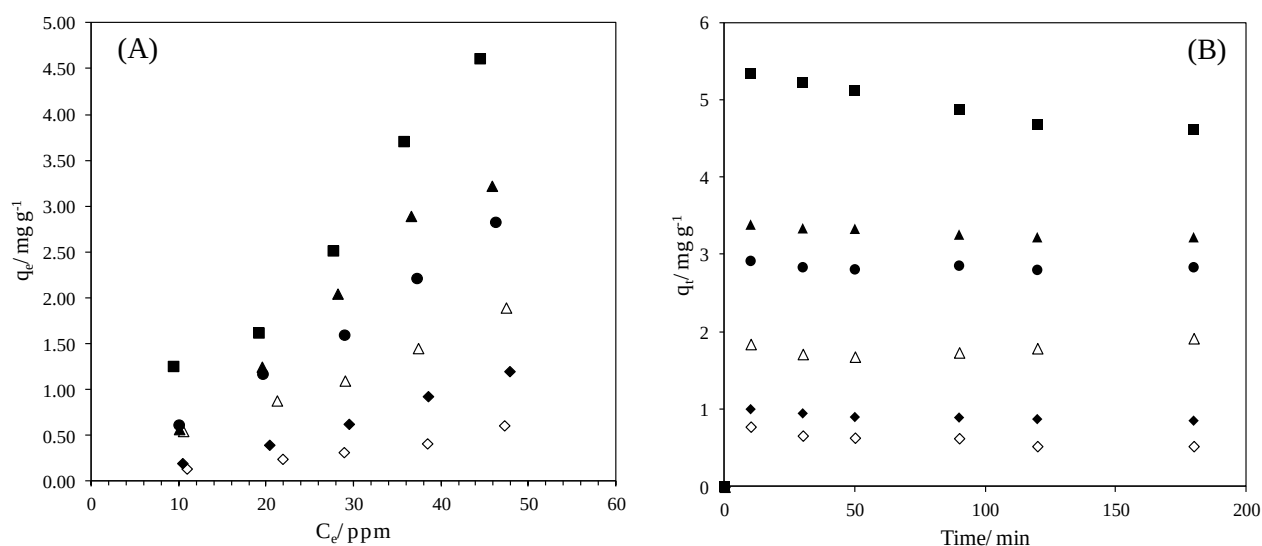
และ 115–492 m²/g ตามลำดับ ส่วนขนาดรูพรุนของวัสดุทั้งสองชนิดไม่แตกต่างกันมากนัก (2.48–2.90 nm) การเพิ่มปริมาณ APTMS จนถึง 15 mol% (ของปริมาณรวมสารตั้งต้นซิลิกา) ยังสามารถสังเคราะห์ HMS-NH₂ ที่มีโครงสร้างรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบและมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่า amine-functionalized mesoporous silica ที่เคยรายงานไว้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ ซึ่งน่าจะเป็นผลจากการดัดแปลงวิธีการสังเคราะห์แบบโซล-เจลโดยใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วม นอกจากนั้น คณะผู้วิจัยยังประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ HMS-NH₂ ที่ต่อติดด้วยหมู่เอมีนขนาดใหญ่ (AETMS และ AEETMS) ดังแสดงในรูปที่ 3.1 และ 3.2 แต่ยังไม่สามารถสังเคราะห์คอมพอสิต NR/HMS-NH₂ ที่ต่อติดด้วยหมู่เอมีน AETMS และ AEETMS ได้ เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างหมู่เอมีนและยางธรรมชาติที่รบกวนการก่อตัวของโครงสร้างรูพรุน

รูปที่ 3.3 แสดงสเปกตรัม ²⁹Si NMR ของ HMS และ NR/HMS ก่อนและหลังการดัดแปรด้วยหมู่เอมีนโดยใช้ APTMS ปริมาณ 5 mol% พบว่า วัสดุทุกชนิดแสดง chemical shift หลัก 3 ตำแหน่งที่ -92, -101 และ -111 ppm ซึ่งแสดงโครงสร้างซิลิกาชนิด Q² (Si(OSi)₂(OH)₂), Q³ (Si(OSi)₃(OH)) และ Q⁴ (Si(OSi)₄) ตามลำดับ สำหรับ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂ พบสัญญาณเพิ่มขึ้นอีก 2 ตำแหน่ง ณ chemical shift -56 และ -66 ppm ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างซิลิกาชนิด T² (R-Si(OSi)₂(OH)) และ T³ (R-Si(OSi)₃) ตามลำดับ โดยที่ R คือ หมู่ฟังก์ชันเอมีน นอกจากนี้ จากการวิเคราะห์ HMS และ NR/HMS-NH₂ ด้วยเทคนิค FTIR (รูปที่ 3.3) พบแถบในช่วง 1000 และ 1300 cm⁻¹ เป็น asymmetric stretching ของพันธะ Si-O-Si ในโครงข่ายของสารประกอบซิลิกา ส่วน NR/HMS-NH₂ จะปรากฏแถบการสั่นแบบ stretching และ bending ของพันธะ C-H ที่ตำแหน่ง 3050, 2966, 2930, 2844, 1455 และ 1376 cm⁻¹ ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างของยางธรรมชาติ (*cis*-1,4-polyisoprene) และพบแถบการสั่นแบบ symmetric bending ของพันธะ N-H ในหมู่เอมีนที่ตำแหน่ง 1530 cm⁻¹ ซึ่งมีความเข้มสูงขึ้นตามปริมาณ APTMS ที่เพิ่มขึ้น ผลการวิเคราะห์เหล่านี้สามารถยืนยันว่า พื้นผิวซิลิกาของ HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂ มีหมู่เอมีนต่อติดอยู่



รูปที่ 3.3 (ซ้าย) สเปกตรัม ²⁹Si NMR ของ (a) HMS, (b) HMS-1N-0.05, (c) NR/HMS และ (d) NR/HMS-1N-0.05 (ขวา) สเปกตรัม FTIR ของ (a) HMS และ (c-d) NR/HMS-1N ที่เตรียมด้วย APTMS 5, 10 และ 15 mol% ตามลำดับ

การศึกษาการดูดซับ CFA ทำการทดลองในระบบแบตช์โดยใช้ขวดรูปชมพู่ที่มีฝาปิด ตัวดูดซับจะผ่านการอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภาวะในการดูดซับเป็นดังนี้ ความเข้มข้นของ CFA 50 $\mu\text{g/L}$ อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1 g/L อัตราการเขย่าของผสม 200 รอบต่อนาที และอุณหภูมิในการดูดซับ 35 องศาเซลเซียส การวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ CFA ที่เปลี่ยนแปลงไปใช้ UV-Vis spectrophotometry นอกจากนั้น ศึกษาผลของปริมาณตัวดูดซับและระยะเวลาในการดูดซับเพื่อนำข้อมูลไปวิเคราะห์หาไอโซเทิร์มและจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ ตามลำดับ รูปที่ 3.4 แสดงไอโซเทิร์มและจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ CFA ด้วยตัวดูดซับชนิดต่างๆ จะเห็นได้ว่า การดูดซับ CFA เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและเข้าสู่จุดสมดุลภายในเวลา 30 นาที เมื่อเปรียบเทียบความจุการดูดซับของ HMS และ NR/HMS พบว่า คอมพอสิตสามารถดูดซับ CFA ได้มากกว่าเล็กน้อย ซึ่งเกิดจากสภาพไม่ชอบน้ำของยางธรรมชาติที่ช่วยการแพร่และการดูดซับ CFA ผ่าน hydrophobic interaction การต่อติดหมู่เอมีนส่งผลให้ความจุการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากหมู่เอมีนเกิด protonation ในสารละลายกลายเป็น $-\text{NH}_3^+$ ซึ่งสามารถเกิด electrostatic interaction กับหมู่คาร์บอกซิลของ CFA ได้ อย่างไรก็ตาม กัฏพบว่า ตัวดูดซับที่มีความจุการดูดซับสูงสุดคือ NR/HMS-1N-0.05 การเพิ่มปริมาณหมู่เอมีนสูงกว่า 10 mol% ส่งผลให้การดูดซับลดลง ทั้งนี้อธิบายด้วยการลดลงของสมบัติความพรุนเมื่อต่อติดหมู่เอมีนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ พบว่า การดูดซับ CFA ด้วย HMS-NH₂ และ NR/HMS-NH₂ สอดคล้องกับแบบจำลองไอโซเทิร์มแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm model) และ pseudo-second order kinetic model ซึ่งแสดงว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) และเกี่ยวข้องกับกระบวนการทางเคมี



รูปที่ 3.4 (A) ไอโซเทิร์ม และ (B) จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ CFA ด้วย ($\diamond$) HMS, ($\triangle$) HMS-1N-0.10, ($\blacklozenge$) NR/HMS, ($\blacksquare$) NR/HMS-1N-0.05, ($\blacktriangle$) NR/HMS-1N-0.10 and ($\bullet$) NR/HMS-1N-0.15

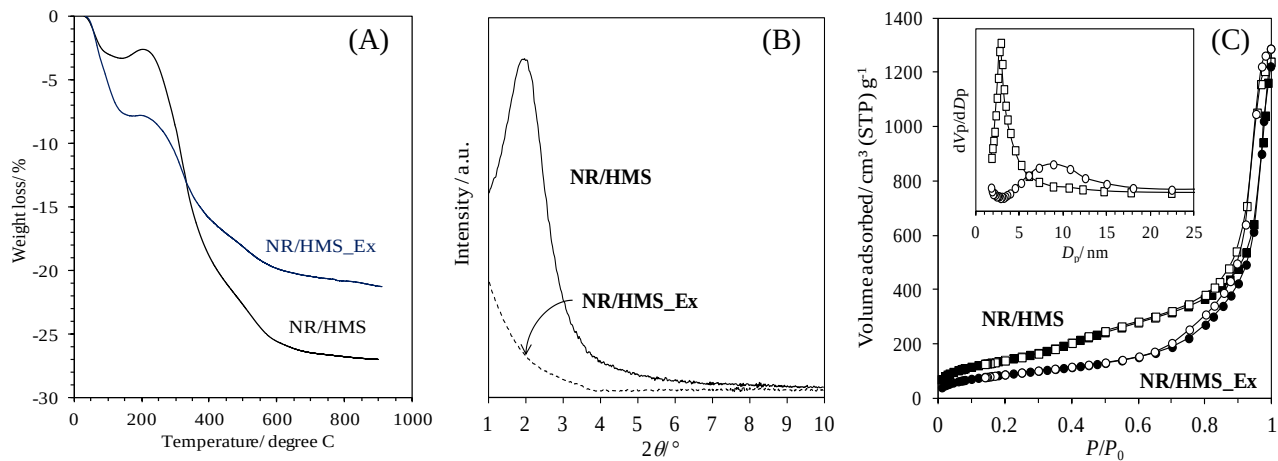
บทที่ 4

การพิสูจน์โครงสร้างคอมพอสิตระหว่างยางธรรมชาติและ HMS และการศึกษากลไกการเกิดคอมพอสิต NR/HMS ในระบบอินซิทูโซล-เจล

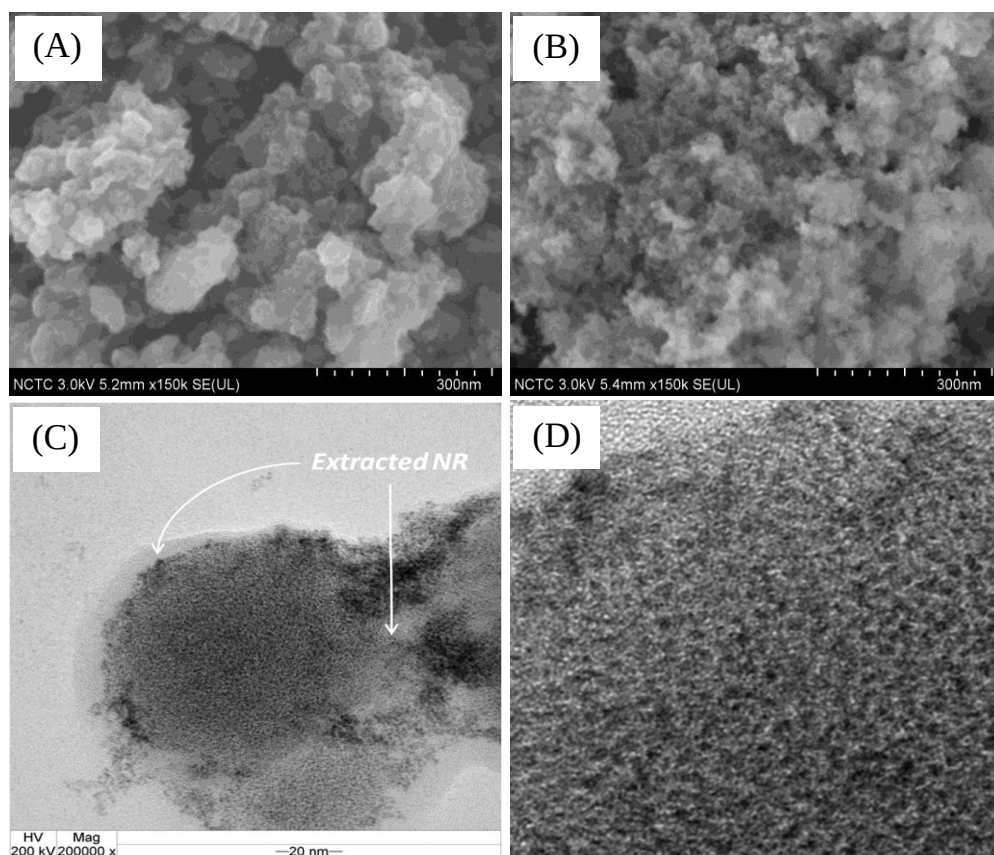
แม้ว่างานวิจัยก่อนหน้านี้ได้พัฒนาวัสดุคอมพอสิตระหว่างเมโซพอร์สซิลิกาและพอลิเมอร์ เช่น พอลิสไตรีน (polystyrene) และพอลิสไตรีนซัลโฟเนต (polystyrenesulfonate) เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับหรือตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีสมมติฐานว่าโมเลกุลพอลิเมอร์แทรกตัวอยู่ในโครงข่ายโครงสร้างแบบเมโซพอร์ส (mesostructure framework) แต่ยังไม่มีการพิสูจน์หรือผลการทดลองที่ชี้ชัดการเกิดโครงสร้างคอมพอสิตดังกล่าว โครงการวิจัยนี้จึงพยายามพิสูจน์การเกิดโครงสร้างคอมพอสิตระหว่างยางธรรมชาติและ HMS ใน NR/HMS อย่างไรก็ดีเทคนิควิเคราะห์เชิงโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีต่างๆ เช่น XRD, XPS, SEM-EDS และ Solid-state ^{29}Si NMR ยังมีข้อจำกัดบางประการจึงไม่สามารถนำมาใช้ได้โดยตรง คณะผู้วิจัยจึงใช้เทคนิคการสกัดยางธรรมชาติออกจากคอมพอสิต NR/HMS ร่วมกับการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของ NR/HMS ก่อนและหลังการสกัดด้วยเทคนิคต่างๆ นอกจากนั้นศึกษาผลของการบวมยางธรรมชาติใน TEOS (swelling of NR sheet in TEOS) ก่อนนำมาเตรียมเป็นคอมพอสิตซึ่งทำให้ได้ผลการศึกษาที่น่าสนใจและสามารถเชื่อมโยงถึงโครงสร้างและกลไกการเกิดคอมพอสิตใน NR/HMS ผ่านกระบวนการอินซิทูโซล-เจล

กรรมวิธีการสกัดยางธรรมชาติออกจากคอมพอสิต NR/HMS ที่ใช้ในโครงการวิจัยนี้คล้ายคลึงกับการหา bound rubber ในวัสดุคอมพอสิตของยางธรรมชาติ โดยแช่ผงคอมพอสิต NR/HMS ในโทลูอีนที่อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1 ต่อ 80 (น้ำหนักต่อปริมาตร) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นกรองแยกของแข็งออกและล้างด้วยโทลูอีน นำของแข็งไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ของแข็งที่ได้ให้ชื่อว่า “NR/HMS_Ex” ซึ่งจะนำไปวิเคราะห์หาสมบัติทางกายภาพและเคมีโดยใช้เทคนิคต่างๆ ได้แก่ XRD, TG/DTA, N_2 physisorption measurement, FE-SEM และ TEM (with OsO_4 staining)

รูปที่ 4.1 เปรียบเทียบโปรไฟล์การสูญเสียน้ำหนัก (TG curves) รูปแบบ XRD และไอโซเทิร์มการดูดซับ N_2 ของคอมพอสิต NR/HMS ก่อนและหลังการสกัดยางธรรมชาติออก จากผลการทดลองที่ได้พบว่า การสกัดด้วยโทลูอีนสามารถกำจัดยางธรรมชาติออกจากคอมพอสิต NR/HMS ได้ประมาณ 50 wt.% และส่งผลให้พีคเอกลักษณ์ XRD ของระนาบ (100) หายไป แสดงว่าโครงสร้างการจัดเรียงรูพรุนแบบ wormhole-like mesostructure พังทลาย ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N_2 physisorption ที่ไม่พบรูพรุนขนาดเมโซพอร์เดิมของ HMS และส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของคอมพอสิตที่ผ่านการสกัดลดลงอย่างมาก รูปที่ 4.2 A และ B เปรียบเทียบสัณฐานของ NR/HMS และ NR/HMS_Ex พบว่า การสกัดยางธรรมชาติทำให้คอมพอสิตมีขนาดอนุภาคเล็กลง จากการทดลองและการศึกษาลักษณะสมบัติของ NR/HMS_Ex เพิ่มเติมด้วยเทคนิคอื่นๆ คณะผู้วิจัยสันนิษฐานว่า ยางธรรมชาติบางส่วนที่เหลืออยู่หลังการสกัด (ไม่เกิน 30 wt.%) น่าจะเป็นยางที่แยกตัวออกจากโครงข่ายของ NR/HMS composite แล้ว แต่ยังคงเคลือบผิวภายนอกของอนุภาคคอมพอสิต (รูปที่ 4.2 C) ดังนั้นผลการศึกษาในส่วนนี้จึงสามารถยืนยันได้ว่า ยางธรรมชาติแทรกตัวเป็นส่วนหนึ่งของโครงข่ายโครงสร้างแบบเมโซพอร์สของ HMS (ไม่ใช่การเกิด *in situ* silica/NR nanocomposites แบบที่มีรายงานก่อนหน้านี้) และอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลยางธรรมชาติกับซิลิกาเป็นแรงอย่างอ่อน (weak interaction) ซึ่งยืนยันด้วยภาพถ่าย TEM (รูปที่ 4.2 D) ที่แสดงการพังทลายของผนังรูพรุนของ HMS หลังการสกัดยางธรรมชาติ



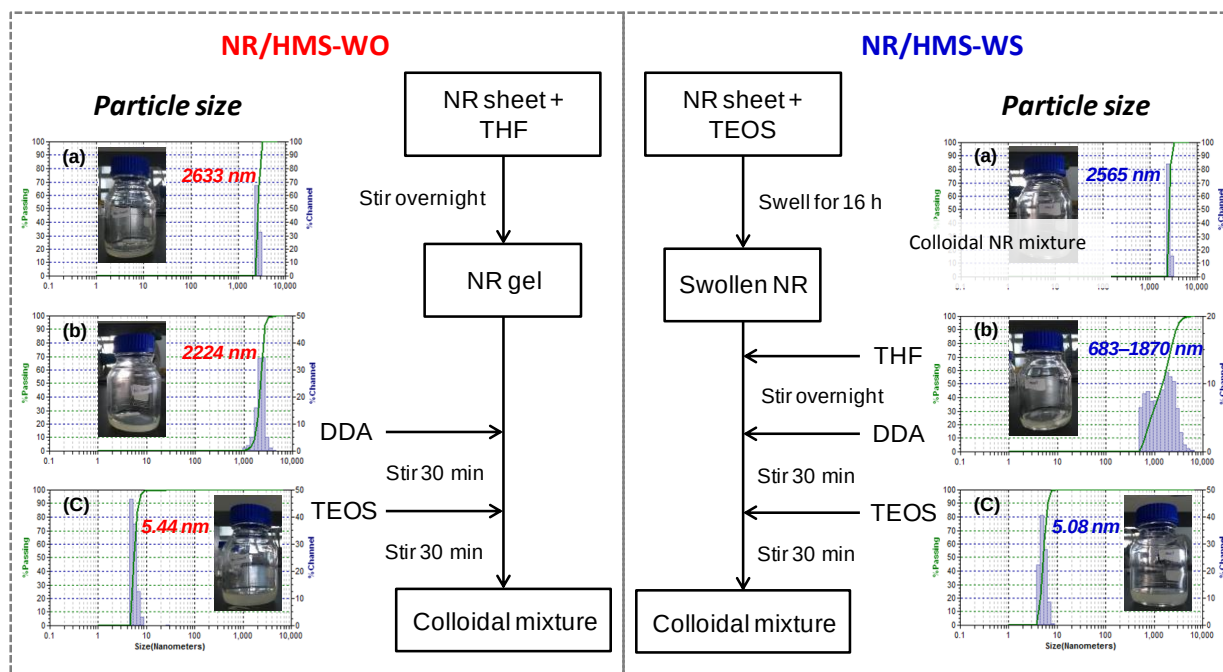
รูปที่ 4.1 (A) รูปแบบ TGA profiles, (B) รูปแบบ XRD และ (C) ไอโซเทิร์มการดูดซับ N₂ ของคอมพอสิต NR/HMS ก่อน (NR/HMS) และหลัง (NR/HMS_Ex) การสกัดยางธรรมชาติออกจากด้วยโทลูอีน



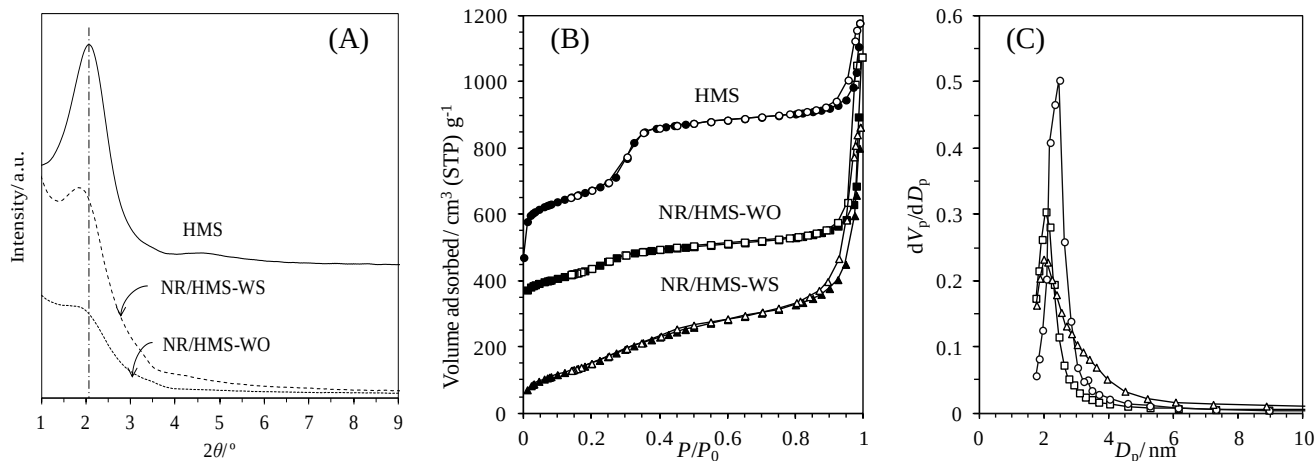
รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย FE-SEM ของ (A) NR/HMS และ (B) NR/HMS-Ex และ (C & D) ภาพถ่าย TEM ของ NR/HMS_Ex ที่ผ่าน OsO₄ staining ก่อนการวิเคราะห์

การหากลไกการเกิดคอมพอสิตใน NR/HMS ผ่านกระบวนการอินซิฟุโซล-เจลเป็นการศึกษาผลของการบวมยางธรรมชาติใน TEOS (TEOS swelling) ก่อนนำมาเตรียมเป็นคอมพอสิต โดยเปรียบเทียบระหว่าง NR/HMS-WS ซึ่งเตรียมแบบมีขั้นตอน NR swelling (วิธีปกติในการสังเคราะห์ NR/HMS) และ NR/HMS-WO ซึ่งเตรียมแบบไม่มี NR swelling แต่จะนำ NR sheet มาละลายใน THF โดยตรงเป็นระยะเวลาข้ามคืนจากนั้นเติมส่วนประกอบอื่นๆ ตามกรรมวิธีการสังเคราะห์เดิม ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุทั้งสองเปรียบเทียบไว้ในรูปที่ 4.3

Dynamic light scattering (DLS) เป็นเทคนิคอย่างง่ายในการวิเคราะห์การกระจายขนาดของอนุภาคที่แขวนลอยในวัฏภาคของเหลว คณะผู้วิจัยจึงประยุกต์เทคนิคนี้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาคยางธรรมชาติในระบบอินซิฟุโซล-เจล (รูปที่ 4.3) เมื่อนำยางธรรมชาติไปบวมตัวด้วย TEOS และละลายใน THF (NR/HMS-WS) จะได้ของผสมเนื้อเดียวที่มีลักษณะคล้ายเจลคอลลอยด์ (colloidal mixture) โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 2565 nm จากนั้นเมื่อเติม DDA และ TEOS อีกครั้ง พบว่า ขนาดอนุภาคลดลงเป็นลำดับจนเหลือขนาดประมาณ 5 nm ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า กรรมวิธีการสังเคราะห์ NR/HMS ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ สามารถเตรียมอนุภาคยางที่มีขนาดเล็กและกระจายตัวดี ซึ่งน่าจะเป็นสาเหตุที่ทำให้ได้คอมพอสิตที่มีความพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ส่วนกรณีของ NR/HMS-WO พบว่า การละลายยางธรรมชาติกับ THF โดยตรงไม่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคของยาง แต่ในขั้นตอนการเติม DDA ขนาดอนุภาคของยางจะใหญ่กว่า NR/HMS-WS อย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่า TEOS ที่แทรกตัวใน NR sheet ส่งผลให้ DDA แพร่เข้าไปภายในยางธรรมชาติได้ง่ายขึ้น และยังแสดงว่า TEOS ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมี $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ เข้ากับยางธรรมชาติได้ดีมาก สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ระบุว่า หมู่เอท็อกซี (ethoxy groups) ของ TEOS เข้ากันได้ดีกับโมเลกุลของยางธรรมชาติเนื่องจาก hydrophobic interaction



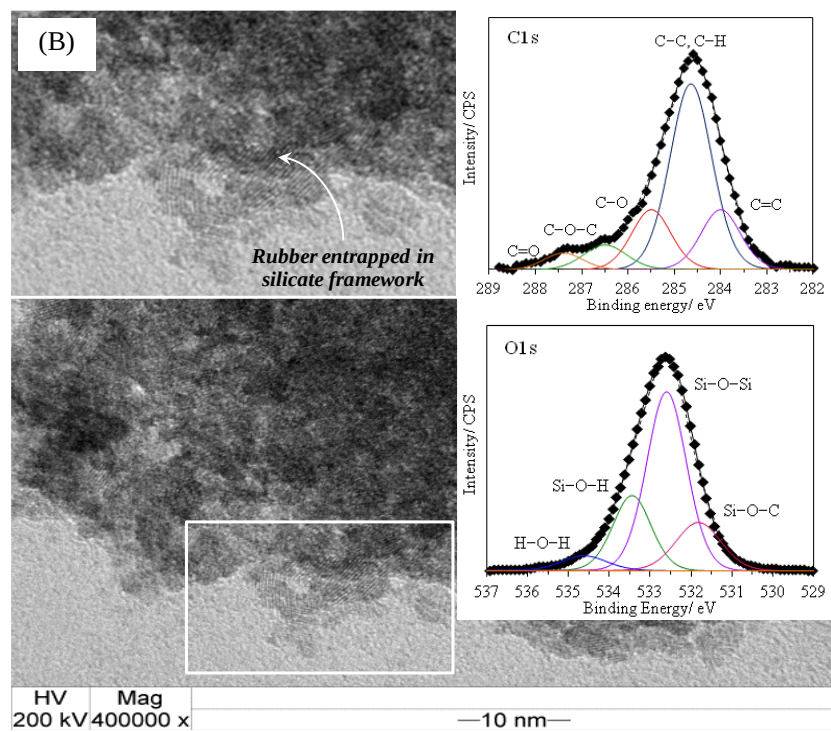
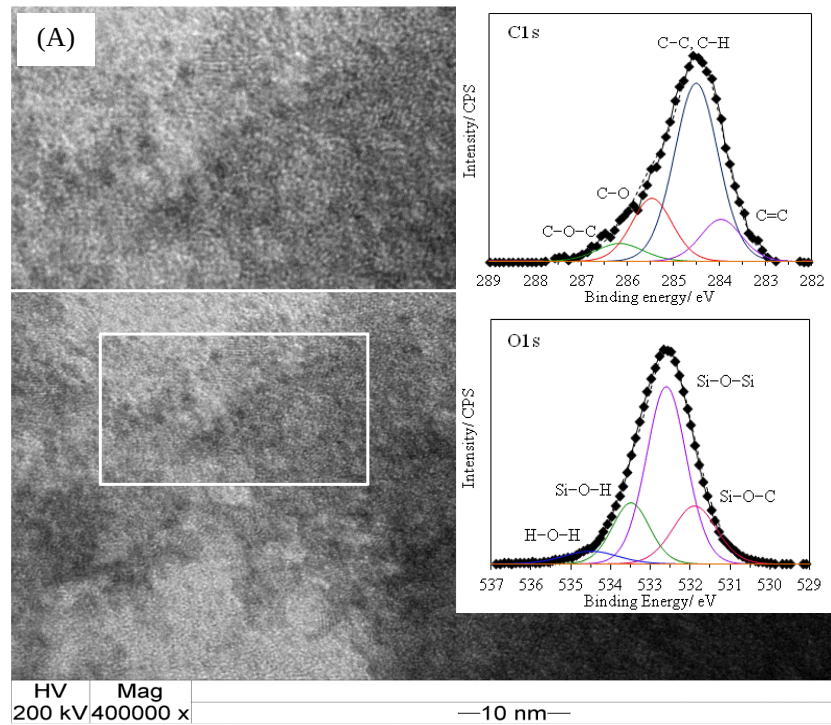
รูปที่ 4.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียม colloidal NR mixture และขนาดอนุภาคในแต่ละขั้นตอน ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค dynamic light scattering (DLS)



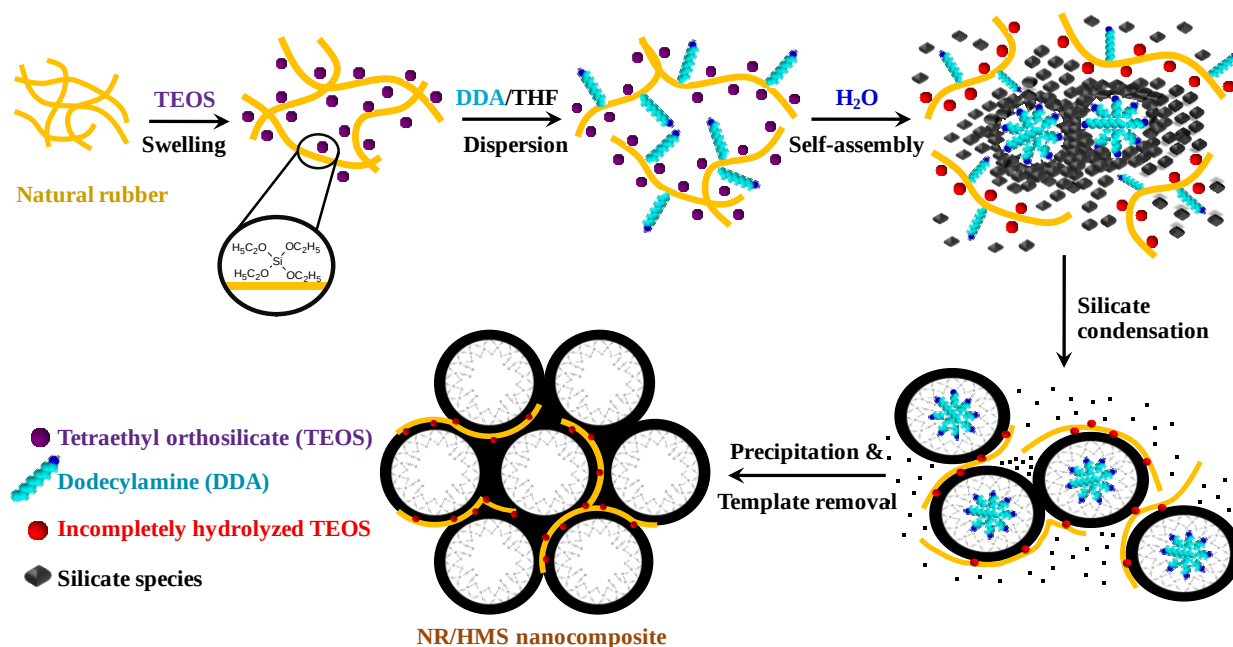
รูปที่ 4.4 (A) รูปแบบ XRD, (B) ไอโซเทิร์มการดูดซับ N_2 และ (C) การกระจายขนาดรูพรุนของ HMS, NR/HMS-WO และ NR/HMS-WS

รูปที่ 4.4 แสดงตัวอย่างผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติความพรุนของ NR/HMS-WO และ NR/HMS-WS เปรียบเทียบกับ HMS ซึ่งได้จากเทคนิค XRD และ N_2 physisorption ซึ่งชี้ให้เห็นว่า คอมพอสิตที่สังเคราะห์แบบไม่มีขั้นตอน TEOS swelling (NR/HMS-WO) มีความเป็นระเบียบของโครงสร้างรูพรุน ขนาดเซลล์หน่วย (unit cell) พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนต่ำกว่า คอมพอสิตที่สังเคราะห์แบบมีขั้นตอน TEOS swelling (NR/HMS-WS) เมื่อพิจารณาร่วมกับผลการวิเคราะห์อื่นๆ ได้ข้อสรุปว่า TEOS swelling เป็นขั้นตอนที่ช่วยเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกา ทำให้ส่วนประกอบอื่นๆ แทรกในโครงข่ายของโมเลกุลยางได้ดีขึ้น และเพิ่มการกระจายตัวของยางธรรมชาติภายในโครงสร้างแบบเมโซพอร์สของคอมพอสิต NR/HMS

โดยทั่วไปโครงสร้างรูพรุนของ HMS จะมีลักษณะขดเคี้ยวคล้ายรูหนอน (wormhole-like mesopores) ซึ่งภาพถ่าย TEM ของ HMS และ NR/HMS จะพบลักษณะรูปร่างรูพรุนที่คล้ายคลึงกัน แต่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวของรูพรุนแตกต่างกัน อย่างไรก็ตาม TEM ไม่สามารถจับภาพของยางธรรมชาติได้โดยตรงเนื่องจากโมเลกุลของยางประกอบด้วยธาตุเบา (คาร์บอนและไฮโดรเจน) ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงใช้เทคนิค OsO_4 staining เพื่อเพิ่ม contrast ระหว่างวัฏภาคของยางธรรมชาติและซิลิกา โดย OsO_4 vapor จะทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของยางธรรมชาติและเกิดเป็น cyclic osmium ester ซึ่งมีสีเข้มกว่าซิลิกา รูปที่ 4.5 แสดงภาพถ่าย TEM ของ NR/HMS-WO และ NR/HMS-WS ที่ผ่าน OsO_4 staining สิ่งที่น่าสนใจคือ staining ทำให้สังเกตเห็นบริเวณที่มีการจัดเรียงตัวเป็นแนวอย่างเป็นระเบียบ มีขนาดความยาวประมาณ 10 nm กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของซิลิกา ซึ่งคาดว่าจะเป็นส่วนของยางธรรมชาติที่มีโครงสร้าง crystalline folded-chain lamellae ซึ่งเกิดจากบางส่วนของสายโซ่โมเลกุลยางถูกกักในเนื้อซิลิกาและเหนี่ยวนำให้เกิดผลึก (stain-induced crystallization) เมื่อเปรียบเทียบภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างทั้งสองพบว่า NR/HMS-WS มีการกระจายตัวของ crystalline folded-chain lamellae ดีกว่า NR/HMS-WO นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ XPS แสดงว่า ตัวอย่างทั้งสองมีองค์ประกอบทางเคมีของ C, Si และ O ที่คล้ายคลึงกัน แต่สัดส่วนปริมาณแตกต่างกัน โดย O1s ระบุว่า การกระจายตัวของยางธรรมชาติในโครงสร้างของ NR/HMS เกี่ยวข้องกับพันธะ Si-O-C ซึ่งเป็นส่วนของหมู่เอท็อกซีของ TEOS ที่ถูกไฮโดรไลซ์ไม่สมบูรณ์ (incompletely hydrolyzed ethoxy groups)



รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย TEM ของ (A) NR/HMS-WO และ (B) NR/HMS-WS ที่ผ่าน OsO_4 staining



รูปที่ 4.6 โมเดลของกลไกการเกิดคอมพอสิต NR/HMS ผ่านการสังเคราะห์อินซิทูโซล-เจล

จากผลการทดลองที่ได้ คณะผู้วิจัยจึงเสนอโมเดลของกลไกการเกิดคอมพอสิต NR/HMS ผ่านการสังเคราะห์อินซิทูโซล-เจลดังแสดงในรูปที่ 4.6 NR sheet จะบวมตัวด้วย TEOS ผ่าน hydrophobic interaction ระหว่างสายโซ่พอลิไอโซพรีนและหมู่เอท็อกซีของ TEOS การเติม THF และ DDA จะทำให้โครงข่ายของยางธรรมชาติขยายตัวจนได้สารละลายยาง ขณะที่ TEOS ที่อยู่รอบๆโมเลกุลยางยังส่งเสริมการแพร่ของ DDA เข้าไปในในวัฏภาคยางด้วย เมื่อเติมน้ำเข้าไปในของผสมจะส่งผลให้ TEOS ส่วนใหญ่ถูกไฮโดรไลซ์กลายเป็น silicate species และก่อตัวเป็น hybrid organic-inorganic mesophase ผ่านกลไกแบบ cooperative templating mechanism สภาพไม่ชอบน้ำของยางธรรมชาติทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของซิลิกาเกิดช้าลงและมีหมู่เอท็อกซีของ TEOS บางส่วนไม่ถูกไฮโดรไลซ์และทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อม (linker) ระหว่างสายโซ่โมเลกุลยางและ silicate oligomers ทำให้เกิดเป็นโครงข่ายคอมพอสิตแบบเมโซพอร์สของซิลิกาที่กักยางธรรมชาติไว้ (mesostructured entrapped NR/silica nanocomposite framework) สำหรับกรณีที่ไม่มีการขึ้นตอน TEOS swelling คาดว่าปริมาณของยางธรรมชาติที่แทรกตัวในเมโซพอร์สซิลิกาจะลดลง เนื่องจากยางธรรมชาติ DDA และ TEOS น่าจะเข้ากันได้น้อยกว่า จึงส่งผลให้วัฏภาคยางส่วนใหญ่ปกคลุมอยู่ด้านนอกของอนุภาคคอมพอสิต NR/HMS

Output ที่ได้จากโครงการ

- (1) S. Nuntang, T. Yokoi, T. Tatsumi, C. Ngamcharussrivichai “Enhanced esterification of carboxylic acids with ethanol using propylsulfonic acid-functionalized natural rubber/ hexagonal mesoporous silica nanocomposites” *Catalysis Communications* **80** (2016) 5–9.
- (2) S. Nuntang, S. Yousatit, S. Chaowamalee, T. Yokoi, T. Tatsumi, C. Ngamcharussrivichai “Mesostructured natural rubber/*in situ* formed silica composites: A simple way to prepare mesoporous silica with hydrophobic properties” *Microporous and Mesoporous Materials* **259** (2018) 79–88.
- (3) S. Yousatit, T. Jittapasata, N. Leelaphattharaphan, S. Nuntang, C. Ngamcharussrivichai “One-pot synthesis of wormhole-like mesostructured silica with a high amine loading for enhanced adsorption of clofibric acid” *Journal of Porous Materials* **Article in Press** (DOI: 10.1007/s10934-018-0575-6).
- (4) S. Nuntang, T. Yokoi, T. Tatsumi, C. Ngamcharussrivichai “Tunable mesoporosity and hydrophobicity of natural rubber/hexagonal mesoporous silica nanocomposites” **Submitted to *Microporous and Mesoporous Materials*.**
- (5) S. Yousatit, T. Jittapasata, T. Yokoi, C. Ngamcharussrivichai “Wormhole-like mesostructured natural rubber/silica nanocomposites functionalized with different amine groups as efficient adsorbents for clofibric acid removal” ***Under preparation.***

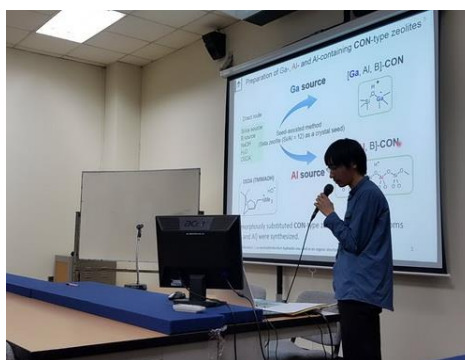
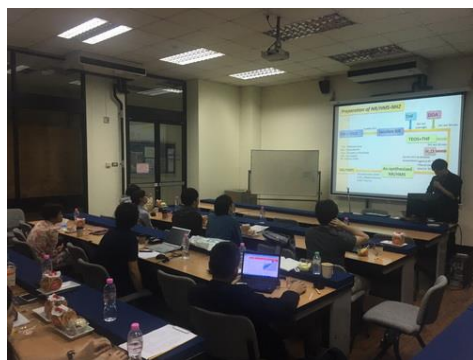
ภาคผนวก

การเชื่อมโยงกับต่างประเทศ

- 1) เจริญจากความร่วมมือด้านงานวิจัยและเยี่ยมชมห้องปฏิบัติการกับ Asst. Prof. Dr. Ning Yan ณ Department of Chemical & Biomolecular Engineering, National University of Singapore เมื่อวันที่ 21 กรกฎาคม 2560



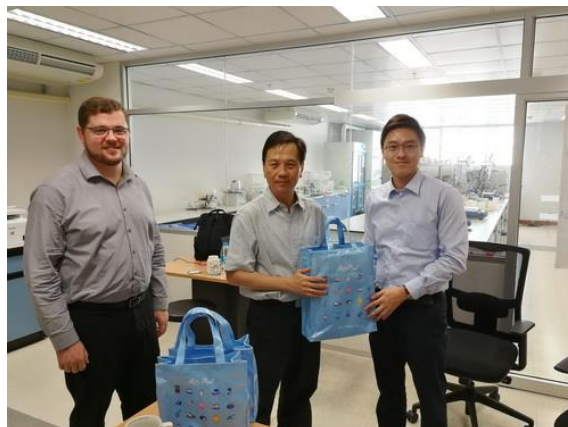
- 2) การจัดสัมมนาพร้อมกับ Assoc. Prof. Dr. Junko N. Kondo, Asst. Prof. Dr. Toshiyuki Yokoi และคณะจาก Nanospace Catalysis Unit, Tokyo Institute of Technology ประเทศญี่ปุ่น ในหัวข้อ CU-Tokyo Tech Joint Seminar on Advanced Characterization of Solid Acid-Base Catalysts เมื่อวันที่ 15-16 มกราคม 2561 ณ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

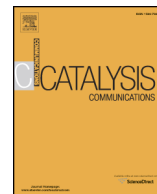


- 3) นายศุภธีร์ เชาวมาลี และ นายศุภณัฐ พุ่มประดิษฐ์ นิสิตระดับปริญญาโท หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค เดินทางไปทำวิจัยระยะสั้น (2 เดือน) ภายใต้การดูแลของ Asst. Prof. Dr. Ning Yan ณ Department of Chemical & Biomolecular Engineering, National University of Singapore ระหว่างวันที่ 1 กุมภาพันธ์ 2561 ถึง 31 มีนาคม 2561

กิจกรรมที่เกี่ยวกับการนำผลจากโครงการไปใช้ประโยชน์

- 1) เจริญความร่วมมือด้านงานวิจัยกับ ดร.วิจิต ลีวงศ์สถาพร ผู้จัดการอาวุโส ฝ่ายเทคโนโลยีและวิจัยพลังงาน และคณะ บริษัท มิตรผล จำกัด เมื่อวันที่ 18 มกราคม 2561 ณ อาคาร 100 ปี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





Short communication

Enhanced esterification of carboxylic acids with ethanol using propylsulfonic acid-functionalized natural rubber/hexagonal mesoporous silica nanocomposites

Sakdinun Nuntang^a, Toshiyuki Yokoi^b, Takashi Tatsumi^b, Chawalit Ngamcharussrivichai^{a,c,*}^a Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand^b Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan^c Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETROMAT), Chulalongkorn University, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 January 2016

Received in revised form 21 February 2016

Accepted 25 February 2016

Available online 27 February 2016

Keywords:

Nanocomposite

Natural rubber

Hexagonal mesoporous silica

Hydrophobicity

Esterification

ABSTRACT

Propylsulfonic acid-functionalized natural rubber (NR)/hexagonal mesoporous silica (HMS) nanocomposites (NR/HMS-SO₃H) with different acid contents were prepared via an in situ sol–gel process, and then applied as heterogeneous acid catalysts in the esterification of model carboxylic acids and palm fatty acid distillate (PFAD) with ethanol. The NR/HMS-SO₃H composites exhibited a wormhole-like framework with enhanced wall thickness, high mesoporosity, and enhanced hydrophobicity. The NR/HMS-SO₃H composites exhibited a superior catalytic performance compared to a commercial Nafion/silica composite solid acid catalyst (SAC-13) and conventional propylsulfonic acid-functionalized HMS (HMS-SO₃H). The NR/HMS-SO₃H catalyst can be regenerated and reused in the esterification.

© 2016 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Organic esters are important chemicals in various industrial products, which are commonly synthesized via esterification of carboxylic acids with alcohols in the presence of homogeneous acids. However, the process is energy-inefficient and environmentally unfriendly. Various acidic materials have been investigated as heterogeneous catalysts for the esterification of carboxylic acids [1–4]. Hybrid/composite-type catalysts combine good aspects of inorganic and organic materials in which the organic moieties, such as functionalized polymers [5,6], provide strongly acidic sites and hydrophobic properties, whereas the inorganic frameworks have porous structures and high surface areas. For example, SAC-13, an amorphous silica-supported Nafion® polymer containing sulfonic acid groups, has a high surface area (>200 m² g^{−1}) and nanometer-scale pores (>10 nm) that allow its application to the catalytic reaction of bulky reactants. Although it has great potential for the esterification, a considerable number of surface silanol groups (≡Si-OH) deteriorate its activity in water-sensitive reactions [7].

Hexagonal mesoporous silicas (HMSs) functionalized with organosulfonic acid groups are promising catalysts in the esterification due to their wormhole-like porous structure with high surface area and strong sulfonic acid groups [8]. Propylsulfonic acid-functionalized

HMS materials (HMS-SO₃H) have been synthesized using 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) as the precursor [9]. The thiol groups were then oxidized with H₂O₂ [10], yielding the sulfonic acid moieties. However, the residual silanol groups on the surface of the resulting materials contributed the hydrophilicity and retarded the reaction by readsorption of H₂O on the acid sites [11].

Recently, we successfully prepared novel mesoporous composites consisting of natural rubber (NR) as a hydrophobicity improver dispersed in the wormhole-like mesostructure of HMS (NR/HMS) [12]. Moreover, the NR/HMS composites were functionalized with propylsulfonic acid groups via the direct co-condensation method (NR/HMS-SO₃H) [13]. In this communication, we report the catalytic performance of NR/HMS-SO₃H in the esterification of model carboxylic acids and palm fatty acid distillate (PFAD) with ethanol in comparison with that of SAC-13 and HMS-SO₃H.

2. Experimental

2.1. Synthesis of acidic mesoporous catalysts

The synthesis of NR/HMS-SO₃H materials was carried out using the in situ sol–gel method as described elsewhere [13]. The molar composition of synthesis gel was 0.10 TEOS: 0.04 DDA: 5.89 H₂O: 0.37 THF: 0.01 NR: (n) MPTMS: (7n) H₂O₂, where n = 0.01, 0.02 or 0.04. The obtained acidic composite was designated as NR/HMS-SO₃H (x), where x represents the MPTMS/TEOS molar ratio used in the synthesis. The HMS-

* Corresponding author at: Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand.

E-mail address: Chawalit.Ng@Chula.ac.th (C. Ngamcharussrivichai).

SO₃H materials were synthesized using the same procedure but without the addition of the NR sheet.

2.2. Characterization of acidic mesoporous catalysts

Structural and textural properties of HMS-SO₃H and NR/HMS-SO₃H materials were analyzed by powder X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption measurement, and transmission electron microscopy (TEM). The presence of surface functional groups in the acidic mesoporous catalysts was confirmed by in situ Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The CHNS elemental analyzer was used to quantify the composition of the functionalized materials. The concentration of sulfonic acid groups in the mesoporous catalysts was determined by acid–base titration. The monolayer adsorbed volume of H₂O (V_m) was determined by H₂O adsorption–desorption measurement. The information about characterization instruments and conditions were described in our previous report [13]. The water contact angle was examined at room temperature using a Ramé–Hart Model 200-F1 standard goniometer. Water was dropped on the powder sample, and the droplet dimension was analyzed using the software system. The experiment was repeated five times for each sample, and the averaged value was reported.

2.3. Esterification of various carboxylic acids with ethanol

Esterification of carboxylic acids with ethanol was carried out in a 50-mL three-neck round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer and a reflux system. The cooling water temperature (5 °C) was controlled by bath circulating equipment. Before being used, the catalyst was dried at 100 °C for 2 h. The reaction temperatures were set at 80 °C, 100 °C and 120 °C using an oil bath when the acid reactants were acetic acid (AR grade, TCI), octanoic acid (AR grade, TCI) and lauric acid (AR grade, TCI), respectively. Other typical operating parameters were the molar ratio of ethanol:carboxylic acid of 2:1, catalyst loading of 1 wt% (based on the carboxylic acid weight), and reaction time of 8 h. The batch system was checked for any possible leaks prior to the experiment. The product composition was analyzed with a Shimadzu GC-2014 gas chromatograph equipped with a 30-m DB-5 capillary column and a flame ionization detector (FID). The quantitative analysis was performed according to an internal standardization method. *N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (MSTFA) (>98.5%, Aldrich) was used as derivatizing agent. In all cases, the weight loss of reaction mixture was <10 wt%.

2.4. Esterification of PFAD with ethanol

The esterification of commercial PFAD (Morakot Industries Public Co., Ltd. (Thailand)) with ethanol was carried out in a 100-mL PTFE-lined autoclave reactor equipped with a magnetic stirrer. Typically, 6.75 g of PFAD was melted by heating at 70 °C, and then poured into

the reactor together with adding ethanol (4.18 g) and a catalyst (5 wt% of PFAD). Subsequently, the reactor was tightly sealed and heated to 120 °C under vigorous stirring. The reaction temperature was controlled by a silicone oil bath. After 5 h, the reaction mixture was filtered to recover the solid catalyst. The excess ethanol and H₂O as by-product were removed using a rotary evaporator. The reaction mixture was analyzed for its composition in an on-column mode with an Agilent 7890A gas chromatograph (GC) equipped with a 30-m HP-5 column, and a FID. The free fatty acid (FFA) conversion was determined according to an external standardization method using methyl heptadecanoate (AR grade, Fluka) as the reference standard.

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical properties of acidic mesoporous catalysts

The physicochemical properties of acidic mesoporous catalysts are summarized in the Supplementary Information (SI) Table S1. The XRD analysis indicated that the materials retained the mesostructure ordering after forming the NR/HMS composite and the functionalization with propylsulfonic acid group (Fig. S1: SI). The N₂ physisorption isotherms and the BJH pore size distribution of all functionalized materials confirmed their mesoporosity (Fig. S2: SI). Both HMS-SO₃H and NR/HMS-SO₃H exhibited framework-confined mesoporous channels with a wormhole-like structure similarly to HMS, as revealed by TEM images (Fig. S3: SI). The wall thickness of HMS-SO₃Hs and NR/HMS-SO₃Hs was increased by 44–61% and 56–66%, respectively, when compared to that of the pristine HMS (Table S1: SI), indicating that the propylsulfonic acid groups were attached on the silica wall. This observation was consistent with the FTIR results (Fig. S4: SI). The larger wall thickness expansion for NR/HMS-SO₃H suggests that the NR molecules were dispersed in the silica matrix [14]. HMS-SO₃H and NR/HMS-SO₃H exhibited an increase in the acidity with the MPTMS/TEOS ratio (Table S1: SI). At a similar MPTMS loading, NR/HMS-SO₃H possessed slightly lower acidity than HMS-SO₃H.

The presence of organic moieties increased the water contact angle by 5.6 and 6.8 times for HMS-SO₃H and NR/HMS-SO₃H, respectively (Fig. 1). Moreover, the volume of H₂O adsorbed on the functionalized materials was lower than that of the pure silica HMS (Table S1: SI). The reduction of H₂O affinity was explained by the extent of the exposed surface silanol groups that were diminished upon the functionalization, as evidenced by the FTIR analysis (Fig. S4: SI). In addition, the incorporated NR created a hydrophobic environment around the mesoporous framework.

3.2. Esterification of various carboxylic acids with ethanol

Fig. 2 shows the conversion profiles of model carboxylic acids with ethanol in the presence of various acidic mesoporous catalysts. Within the first hour, the HMS-SO₃H (0.2) catalyst gave the highest conversion

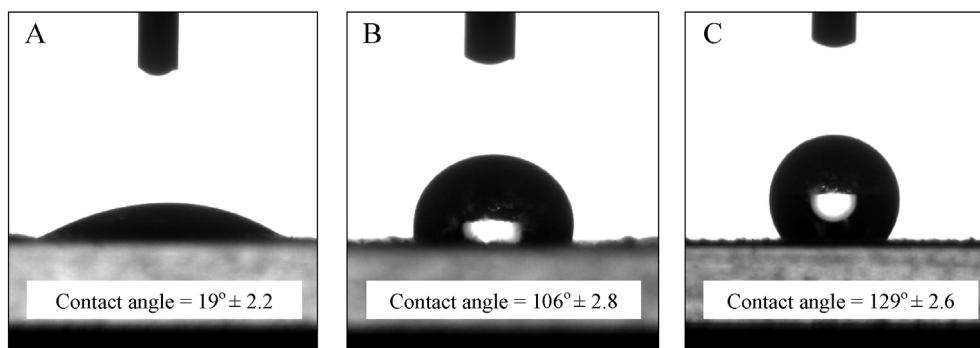


Fig. 1. Water contact angles of (A) pure silica HMS, (B) HMS-SO₃H (0.1) and (C) NR/HMS-SO₃H (0.1).

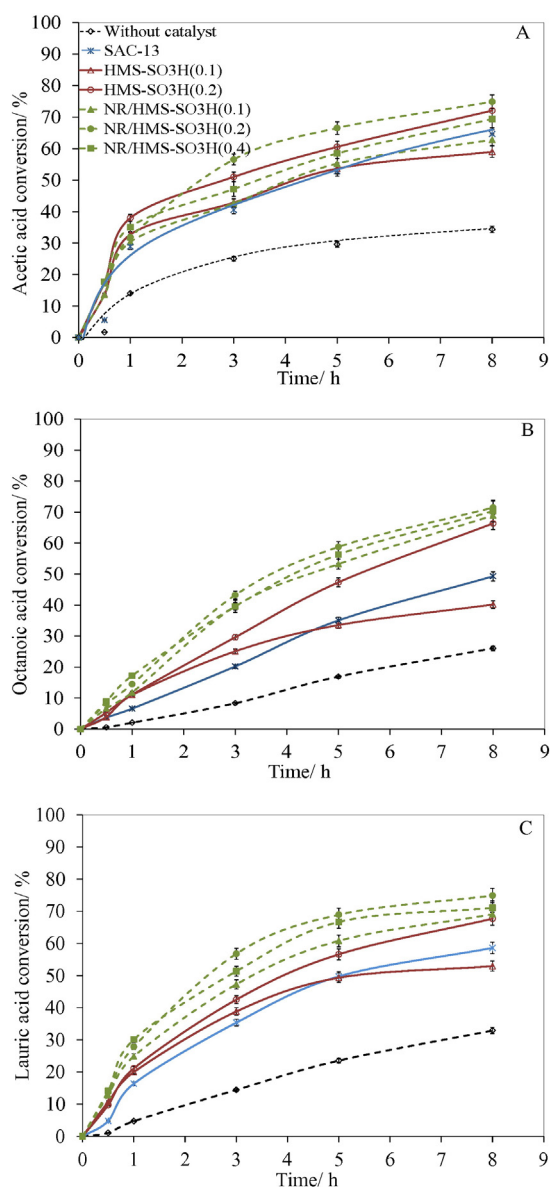


Fig. 2. Esterification of (A) acetic acid, (B) octanoic acid and (C) lauric acid with ethanol. Reaction conditions: catalyst loading, 1 wt%; molar ratio of carboxylic acid:ethanol, 1:2; time, 8 h; temperature, 80 °C, 100 °C and 120 °C when using acetic acid, octanoic acid and lauric acid, respectively.

of acetic acid due to its high acidity and high surface area (Table S1: SI). At a similar MPTMS loading, the initial rates observed for both types of catalysts differed, however, by a few percentage points. A negative effect of acidity loss (Table S1: SI) on the reaction rate over NR/HMS-SO₃H might be compensated by the reactants diffusion enhanced by the hydrophobicity of NR. The NR/HMS-SO₃H (0.2) catalyst exhibited the highest acetic acid conversion and gave the maximum conversion of 74.9% at 8 h. Besides, NR/HMS-SO₃H (0.1) also showed higher conversion than HMS-SO₃H (0.1). An increased amount of H₂O, stoichiometrically generated when the esterification was prolonged, slowed down the ester formation by poisoning the acid sites [8]. However, the hydrophobic environment caused by the NR may prevent the readsorption of H₂O onto the NR/HMS-SO₃H surface. The conversion decreased to 69.4% over NR/HMS-SO₃H (0.4) due to an increase in its affinity for H₂O (Table S1: SI). SAC-13 exhibited higher conversion than HMS-SO₃H (0.1) after 5 h. This was ascribed to the acid strength of Nafion® (-161 kJ mol^{-1}), which is higher than that of

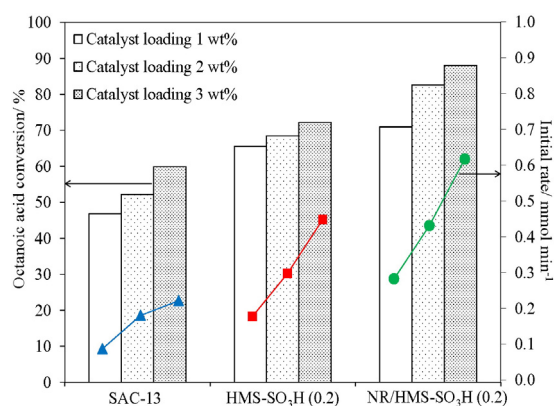


Fig. 3. Effect of catalyst loading on the esterification of octanoic acid with ethanol. Reaction conditions: molar ratio of octanoic acid:ethanol, 1:2; time, 8 h; temperature, 100 °C.

propylsulfonic acid (-128 kJ mol^{-1}) as determined by ammonia adsorption calorimetry [15].

In the esterification of octanoic acid and lauric acid, the NR/HMS-SO₃H catalysts exhibited a higher initial rate and acid conversion than the HMS-SO₃H catalysts. Both long-chain carboxylic acids are more hydrophobic than acetic acid, and their esterification can be seriously hampered by competitive adsorption between the acid molecules and ethanol onto the active sites. Pirez et al. demonstrated that methanol binding to catalyst surface with enhanced hydrophobicity is significantly weakened relative to fatty acid molecule [16]. Therefore, the higher hydrophobicity of NR/HMS-SO₃H catalysts should facilitate a higher surface coverage of octanoic acid and lauric acid molecules on acid sites, and promote esterification.

By increasing the catalyst loading from 1 to 3 wt% (Fig. 3), the initial rate and the conversion of octanoic acid were enhanced due to an increase in the total number of acid sites. In contrast to the functionalized mesoporous catalysts, the initial rate curve of SAC-13 leveled off at 3 wt% loading. Some $-\text{SO}_3\text{H}$ groups are embedded in the Nafion polymeric matrix, limiting the diffusion of reactants to the acid sites. At the same loading, the NR/HMS-SO₃H (0.2) composite gave a higher initial rate than HMS-SO₃H (0.2).

The effect of H₂O addition on the esterification of octanoic acid with ethanol is shown in Fig. 4. The H₂O (5 wt% based on the octanoic acid weight) was directly mixed with the reactants before conducting the reaction. With the H₂O addition, the conversion is ranked in the following order: NR/HMS-SO₃H (0.2) > SAC-13 > HMS-SO₃H (0.2). At 8 h, HMS-SO₃H (0.2) showed a drastic decrease in the conversion of 38%,

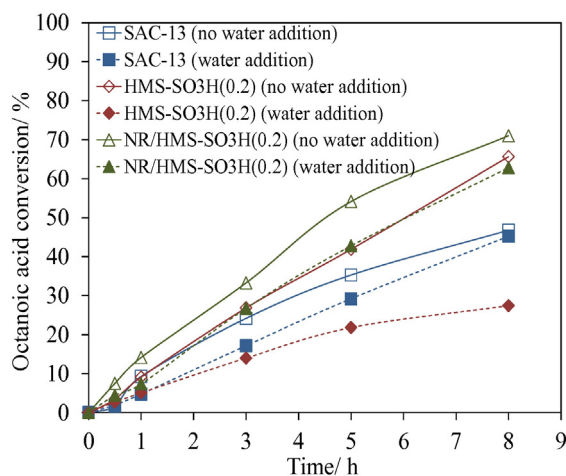


Fig. 4. Effect of H₂O addition on the esterification of octanoic acid with ethanol. Reaction conditions: catalyst loading, 1 wt%; molar ratio of octanoic acid:ethanol, 1:2; time, 8 h; temperature, 100 °C.

whereas NR/HMS-SO₃H exhibited only 5% drop of the acid conversion. These results indicate that the hydrophobicity of the NR/HMS-SO₃H composite reduced the poisoning effect caused by the H₂O added into the reaction.

3.3. Reusability of NR/HMS-SO₃H composite in the esterification

After the esterification reactions, the NR/HMS-SO₃H catalysts were recovered by filtration, followed by washing with acetone. All the spent catalysts exhibited FTIR spectra similar to the fresh one (Fig. 5). However, a weak band at 1700 cm⁻¹ and broadened band around 3440 cm⁻¹, respectively corresponding to the C=O and O—H stretching of carboxylic acid groups [13], were observed. The CHNS analysis revealed that the spent catalysts had higher C and H contents than the fresh ones, while the amount of S remained intact (Table S2: SI). As shown in Fig. S5: SI, the octanoic acid conversion over NR/HMS-SO₃H (0.2) was retained in four repetitive uses. The conversion decreased to 45.5% in the fifth repetition at which the color of the spent catalyst turned yellow. Besides, the CHNS analysis evidenced an increase in the cumulative amount of reaction mixture (Table S2: SI). Deposition of reactants/products on the surface should be a major cause of the deactivation of the NR/HMS-SO₃H catalyst, similarly to the case of the Nafion® catalyst [17].

3.4. Esterification of PFAD with ethanol

The FFA content of the initial PFAD was 86.2 wt%, i.e., 47.1% palmitic acid (C16:0), 48.6% oleic acid (C18:1) and 4.3% stearic acid (C18:0). The esterification of PFAD with ethanol generated ethyl palmitate, ethyl oleate, and ethyl stearate as desired fatty acid methyl ester (FAME) products. Likely to the esterification of model carboxylic acids with ethanol, HMS-SO₃H (0.2) and NR/HMS-SO₃H (0.2) exhibited higher conversion (7–12%) than SAC-13 (Fig. 6). The enhanced hydrophobicity of NR/HMS-SO₃H (0.2) should contribute to higher FFA conversion than HMS-SO₃H (0.2). It is noteworthy that NR/HMS-SO₃H (0.2) provided higher selectivity to ethyl palmitate (51.2%). In addition, the NR/HMS-SO₃H (0.2) composite was not significantly swollen in vegetable oil, commercial FAMES, and a mixture of PFAD and ethanol.

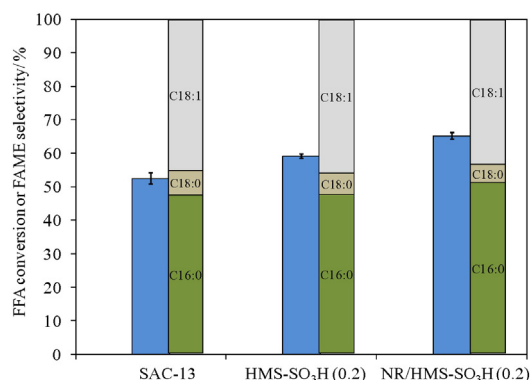


Fig. 6. Esterification of PFAD with ethanol over acidic mesoporous catalysts. Reaction conditions: catalyst loading, 5 wt%; molar ratio of PFAD:ethanol, 1:4; time, 5 h; temperature, 120 °C.

4. Conclusions

The NR/HMS-SO₃H nanocomposites were successfully applied as new hybrid/composite-type solid catalysts in the esterification of carboxylic acids with ethanol. The acid sites of these catalysts are likely to be less poisoned by H₂O when compared to the HMS-SO₃H materials. The enhanced hydrophobicity of NR/HMS-SO₃H catalysts promoted the initial rate and the acid conversion — particularly in the esterification of octanoic acid and lauric acid with long hydrocarbon chains. The NR/HMS-SO₃H catalyst can be repeatedly used at least four times. A cumulated carboxylic acid and/or ester product on the surface was suspected as a cause of its deactivation. Further research is in progress to investigate a potential use of the NR/HMS-SO₃H composites as solid acid catalysts for the biodiesel production.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial supports from the Thailand Research Fund (TRF) through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (PHD/0151/2551), the project no. IRG5780001 (Faculty of Science, Chulalongkorn University), and the co-funding of TRF and Chulalongkorn University through the project no. RSA5880017. The

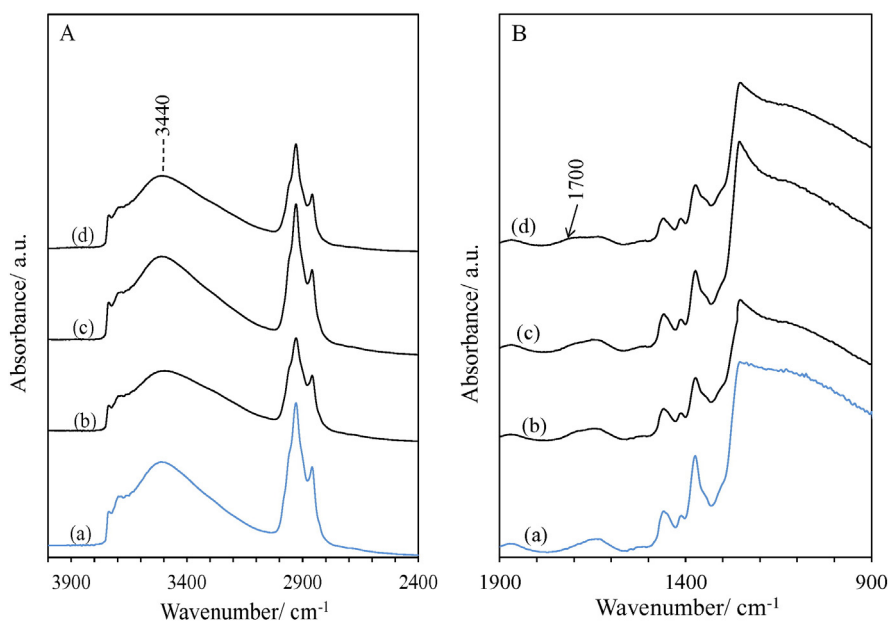


Fig. 5. (A) High and (B) low energy region FTIR spectra of (a) fresh and (b–d) spent NR/HMS-SO₃H catalysts in the esterification of (b) acetic acid, (c) octanoic acid and (d) lauric acid with ethanol.

technical support from the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETROMAT), Chulalongkorn University is also acknowledged.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2016.02.019>.

References

- [1] M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J.N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Nature* 438 (2005) 178.
- [2] M. Wu, Y. Wang, D. Wang, M. Tan, P. Li, W. Wu, N. Tsubaki, *J. Porous. Mater.* 23 (2016) 263–271.
- [3] K. Arata, *Green Chem.* 11 (2009) 1719–1728.
- [4] M.A. Harmer, Q. Sun, *Appl. Catal. A* 221 (2001) 45–62.
- [5] I. Ledneczki, M. Darányi, F. Fülöp, Á. Molnár, *Catal. Today* 100 (2005) 437–440.
- [6] K. Okuyama, X. Chen, K. Takata, D. Odawara, T. Suzuki, S.-i. Nakata, T. Okuhara, *Appl. Catal. A* 190 (2000) 253–260.
- [7] Q.-H. Yang, Z.-H. Maa, J.-Z. Maa, J. Nie, *Microporous Mesoporous Mater.* 172 (2013) 51–60.
- [8] I.K. Mbaraka, D.R. Radu, V.S.Y. Lin, B.H. Shanks, *J. Catal.* 219 (2003) 329–336.
- [9] J.A. Posada, C.A. Cardona, O. Giraldo, *Mater. Chem. Phys.* 121 (2010) 215–222.
- [10] B. Rác, Á. Molnár, P. Forgo, M. Mohai, I. Bertóti, *J. Mol. Catal. A* 244 (2006) 46–57.
- [11] I.K. Mbaraka, B.H. Shanks, *J. Catal.* 229 (2005) 365–373.
- [12] S. Nuntang, S. Poompradub, S. Butnark, T. Yokoi, T. Tatsumi, C. Ngamcharussrivichai, *Mater. Chem. Phys.* 143 (2014) 1199–1208.
- [13] S. Nuntang, S. Poompradub, S. Butnark, T. Yokoi, T. Tatsumi, C. Ngamcharussrivichai, *Mater. Chem. Phys.* 147 (2014) 583–593.
- [14] E. Miloskovska, C. Friedrichs, D. Hristova-Bogaerds, O. Persenair, M. van Duin, M.R. Hansen, G. de With, *Macromolecules* 48 (2015) 1093–1103.
- [15] P.F. Siril, A.D. Davison, J.K. Randhawa, D.R. Brown, *J. Mol. Catal. A* 267 (2007) 72–78.
- [16] C. Pirez, A.F. Lee, C. Jones, K. Wilson, *Catal. Today* 234 (2014) 167–173.
- [17] Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin, *J. Catal.* 243 (2006) 221–228.



Mesostructured natural rubber/*in situ* formed silica nanocomposites: A simple way to prepare mesoporous silica with hydrophobic properties



Sakdinun Nuntang^{a,1}, Satit Yousatit^a, Supphathee Chaowamalee^{a,b}, Toshiyuki Yokoi^c, Takashi Tatsumi^c, Chawalit Ngamcharussrivichai^{a,b,*}

^a Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Patumwan, Bangkok 10330, Thailand

^b Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETROMAT), Chulalongkorn University, Patumwan, Bangkok 10330, Thailand

^c Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 August 2017

Received in revised form

6 September 2017

Accepted 28 September 2017

Available online 29 September 2017

Keywords:

Nanocomposites

Natural rubber

Hexagonal mesoporous silica

Sol-gel preparation

ABSTRACT

We report here a simple way to prepare mesoporous silica materials with hydrophobic properties, as natural rubber (NR)/hexagonal mesoporous silica (HMS) nanocomposites, via an *in situ* sol-gel process using tetraethyl orthosilicate (TEOS) and decylamine as a silica precursor and organic template, respectively. Effects of swelling the NR sheet in TEOS, prior to dissolution in tetrahydrofuran, on the mesostructure, chemical composition and hydrophobicity of the resulting nanocomposites were investigated. The NR/HMS prepared with the pre-swelling step had superior structural and textural properties to that prepared without the pre-swelling step. The presence of rubber phase entrapped in the mesostructured silica and genuinely mesostructured NR/silica nanocomposite framework was confirmed by osmium tetroxide staining coupled with transmission electron microscopy analysis. The results obtained from X-ray photoelectron spectroscopy indicated a good dispersion of NR molecules in the mesostructured nanocomposites, which was determined by the distribution of non-hydrolyzed ethoxy groups. The use of toluene extraction, followed by characterization of the resulting material, identified the weak nature of the NR-silica interaction. Dynamic light scattering indicated that the presence of TEOS in the pre-swollen NR matrix enhanced the diffusion of template molecules into the rubber phase, and the dispersion of NR molecules in the synthesis mixture. Finally, a plausible mechanism for the formation of NR/HMS nanocomposites via cooperative templating route, in which the remnant ethoxy groups acted as hydrophobic linkers between the rubber chains and the silica oligomers, was proposed.

© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The desirable properties of mesoporous silica materials, namely a high specific surface area, large pore volume and narrow distribution of meso-scale pores, have been widely exploited in the fields of adsorption and catalysis. Because of the high density of surface silanol groups, these materials can be functionalized with various chemically active moieties, either by post-synthesis grafting or by the direct co-condensation methods [1,2]. Modification of the

mesoporous silica surface with hydrophobic functional groups is a promising technique to enhance the hydrophobicity of adsorbents and catalytic materials applied in a water sensitive environment [3–11].

In the past decade, nanocomposites based on organic polymers and mesoporous silicas have attracted considerable attention due to the presence of synergistic advantages in which the silicate framework provides a high mesoporosity, surface area and thermal stability, while the polymeric species affords chemically active functionality and hydrophobicity [12–19]. The polymer/mesoporous silica nanocomposites with hydrophobic properties have been applied in diverse areas, including catalysis [12–14], adsorption [15–17] and drug delivery [18–20]. There are two reported strategies to obtain these porous composites: (i) direct introduction of polymeric moieties into the mesopores of

* Corresponding author. Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Patumwan, Bangkok 10330, Thailand.

E-mail address: Chawalit.Ng@Chula.ac.th (C. Ngamcharussrivichai).

¹ Present address: Industrial Chemistry and Textile Technology Programme, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand.

the formed siliceous materials [11,15,21] and (ii) fabrication of polymer/silica framework confined mesopores [14,17,20,22–24], both of which are successfully performed via *in situ* sol-gel process. Although the preparation of composites with entrapped polymers is relatively simple and offers a high loading of chemically active groups [11,15,17], intraparticle diffusion can be hampered by the reduced pore size and/or volume. On the other hand, the polymeric chains embedded in the silica matrix hinder the functional groups from surface adsorption and reaction. Therefore, the catalytic activity of these nanocomposites is not competitive to that of conventional surface-functionalized mesoporous silica materials [12–14].

Recently, novel mesoporous nanocomposites consisting of natural rubber (NR) as a hydrophobicity improver dispersed in the wormhole-like mesostructure of HMS (NR/HMS) were synthesized via an *in situ* sol-gel technique using dodecylamine (DDA) as the organic template in the presence of tetrahydrofuran (THF) [24]. Moreover, the remaining surface silanol groups allow the composites to be modified with different active functional groups to prepare hydrophobic mesoporous materials serving adsorption [15] and catalysis [12,13] applications. Despite the advantageous properties and potential applications of mesoporous polymer/silica nanocomposites, there is still lack of experimental evidence to acquire knowledge on the (i) interaction between polymeric and silicate species, each of which has different physical and chemical natures, (ii) mechanism of the template-assisted self-assembly of the silicate species in the presence of polymer molecules, and (iii) location and dispersion of polymeric moieties in the mesostructure of the resulting nanocomposites.

Swelling of the rubber sheet in tetraethyl orthosilicate (TEOS) is an essential step in the reinforcement of rubber with silica formed via an *in situ* sol-gel process in the presence of acid or base catalyst [25,26]. A high compatibility of *in situ* formed silica with rubber molecules was due to the surface hydrophobicity that originated from the lower degree of particle condensation and fewer silanol groups, as well as the remnant ethoxy groups [27]. An intimate contact between the rubber, TEOS and catalyst is of importance to obtain uniform nano-sized and well separated silica particles in the resulting composites, which is determined by the limitation of diffusion the reagents into the rubber matrix [28]. These works motivated us to explore how the pre-swelling step affects the preparation of mesostructured NR/HMS nanocomposites, since there is something in common regarding the substrates used. Our finding can provide a better understanding of the mechanism for the formation of a composite-framework confined mesoporous structure.

In this work, we demonstrated the effects of swelling NR in TEOS prior to dissolution in THF, on the mesostructure, chemical composition and hydrophobicity of the resulting NR/HMS nanocomposites. The NR/HMS composites were synthesized using decylamine (DCA) as a template, which is smaller than the DDA conventionally used in the synthesis of pure silica HMS [29,30]. In the procedure without a pre-swelling step, a NR sheet will be directly dissolved in THF to form a homogeneous mixture. The physicochemical properties of materials obtained from both procedures were comparatively examined using various techniques. Moreover, extractive removal of rubber molecules from the composite structure, followed by characterization of the resulting material, allowed us to gain knowledge about the nature of the NR-silicate interaction and structural aspects of mesopores confined with the NR/*in situ* formed silica framework, and a plausible mechanism for the formation of NR/HMS nanocomposites was then proposed.

2. Experimental

2.1. Materials and chemical reagents

The TEOS (AR grade, 99%), DCA (AR grade, 95%) and DDA (AR grade, 98%) were purchased from Sigma-Aldrich, while THF (AR grade, 99.5%) and toluene (AR grade, 99.8%) were obtained from QREC Chemicals Co., Ltd. Sulfuric acid (AR grade, 98%) and absolute ethyl alcohol (AR grade, 99.5%) were supplied by Merck Millipore Ltd. Technically specified NR (commercial grade, STR-5L) was provided by the Thai Hua Chumporn Natural Rubber Co., Ltd. (Thailand). All materials and reagents were used without prior purification.

2.2. Synthesis of NR/HMS nanocomposites and pure silica HMS

The synthesis of NR/HMS nanocomposites using the TEOS swelling step was performed as previously reported (Fig. 1) [24]. Typically, 1 g of a 1-mm-thick NR sheet was immersed in 10 g of TEOS at room temperature for 16 h. The swollen NR sheet was weighed to determine the amount of TEOS absorbed in the rubber matrix, approximately $3 \text{ g}_{\text{TEOS}} \text{ g}_{\text{NR}}^{-1}$, and then dissolved in 15 mL of THF with stirring overnight. To this homogeneous mixture, DCA or DDA was added, followed by dropping an additional amount of TEOS ($\approx 18 \text{ g}$). After stirring for 1 h, deionized water was slowly added. The molar composition of the final mixture was 0.10 TEOS: 0.04 amine: 5.89 H_2O : 0.37 THF: 0.01 NR. The resulting mixture was aged at 40°C under stirring for 3 d after which a white gel was formed. The solid product was recovered by precipitation in ethanol, filtered, washed with ethanol, and dried under vacuum at 60°C for 2 h. The removal of organic template was performed in a solution of 0.05 M H_2SO_4 /ethanol at 70°C for 8 h. The resulting solid was thoroughly washed with ethanol until the filtrate pH became neutral, and then further dried under vacuum at 60°C for 2 h. The white powder obtained was designated as “NR/HMS-WS”.

The synthesis of the NR/HMS nanocomposite without the swelling step (NR/HMS-WO) started by directly dissolving the NR sheet in THF at room temperature overnight under stirring to obtain a homogeneous mixture (Fig. 1). The other synthesis steps and the molar gel composition were the same as those used in the synthesis of NR/HMS-WS. Using the same procedure, a pure silica HMS was synthesized in the presence of DCA as the template with a similar molar gel composition as the NR/HMS composites, but excluding the NR.

2.3. Bound rubber determination and preparation of the NR/HMS-Ex (NR/HMS after NR extraction)

Extractive removal of NR from the nanocomposites was performed to determine the amount of bound rubber contained in the NR/HMS-WO and NR/HMS-WS. The nanocomposite was immersed in toluene at ambient temperature for 24 h. The ratio of solid: liquid was kept constant at 1: 80 (w/v). The residual solid was recovered by filtration, thoroughly washed with toluene, and dried under vacuum at 60°C for 2 h. The bound rubber content was calculated according to Eq. (1);

$$\text{Bound rubber content (wt.\%)} = \frac{W_{\text{remaining}} - W_{\text{silica}}}{W_{\text{initial}} - W_{\text{silica}}} \times 100, \quad (1)$$

where W_{initial} is the initial weight of sample used in the experiment (g), $W_{\text{remaining}}$ is the weight of sample remaining after the toluene extraction (g) and W_{silica} is the weight of silica in the

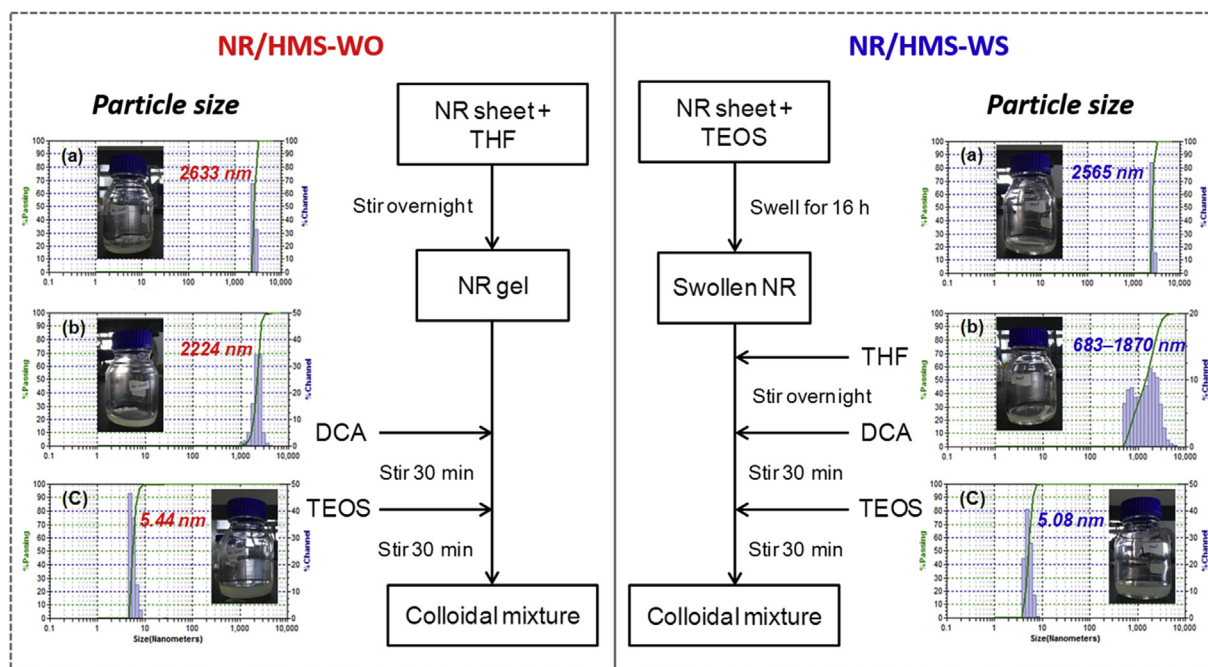


Fig. 1. Schematic diagram of nanocomposite preparation without and with the pre-swelling step. Total amount of TEOS used was the same in both procedures. Particle size distribution of synthesis mixture was determined by DLS: the NR or swollen NR was dissolved in (a) THF, (b) THF mixed with DDA, and (c) THF mixed with DDA and TEOS.

nanocomposites (g). Furthermore, the solid residue obtained from extracting NR/HMS-WS, designated as “NR/HMS_Ex”, was subjected to characterization for its physical properties in order to access the nature of NR-silicate interaction and structural aspects of mesopores confined with the NR/*in situ* formed silica framework.

2.4. Characterization of the pure silica HMS, NR/HMS nanocomposites and NR/HMS_Ex

The nanostructures of HMS and NR/HMS materials were analyzed by powder X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer equipped with Cu K α radiation. The measurement employed an X-ray power of 40 kV and 40 mA, and scanned from $2\theta = 0.5^\circ$ to 10° with a step size of 0.02° and a count time of 1 s. The repeating distance (a_0) between the pore centers of the hexagonal structure was calculated from the d spacing of the (100) plane (d_{100}) using the formula $a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$. The NR and silica content of the nanocomposites were determined by thermogravimetric analysis (TGA) using a Rigaku Thermo Plus thermogravimetric analyzer. The sample (~10 mg) was heated from room temperature to 900°C at a ramp rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ under a dry air flow (50 mL min^{-1}).

The textural properties of HMS and NR/HMS were determined by nitrogen (N_2) physisorption. The adsorption and desorption were performed at -196°C using a Micrometrics ASAP 2020 instrument. All samples (~50 mg) were pretreated in vacuum at 150°C for 2 h, then accurately weighed prior to the measurement. The specific surface area (S_{BET}) was calculated by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method using the adsorption data in the relative pressure (P/P_0) range of 0.02–0.2. The total pore volume (V_t) was obtained from the accumulative volume of N_2 adsorbed at a P/P_0 of about 0.990. Pore size distribution was obtained by a Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pore analysis of the desorption branch of the isotherm. The t -plot method was used to estimate the external surface area (S_{ext}). The primary mesopore volume (V_p) was calculated from the slope of linear portion of the t -plot in the

relative pressure range above which N_2 was condensed inside the primary mesopores.

The adsorption and desorption of H_2O were measured at 25°C using a BEL Japan BELSORP-max instrument. The sample pretreatment was performed at 150°C for 2 h under vacuum. The monolayer adsorbed volume of H_2O (V_m) was determined from the adsorption data in the P/P_0 range of below 0.2. The water contact angle was examined at room temperature using a Ramé-Hart Model 200-F1 standard goniometer. Water was dropped onto a powder sample, and the droplet dimensions were analyzed by a Dropimage Standard software. The results were reported as average of five experiments per sample.

The morphology and mesostructured arrangement of materials were observed by transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL 2010 transmission electron microscope at an accelerating voltage of 200 kV and at magnifications of $20000\times$ and $500000\times$. Prior to the analysis, the powder sample was diluted 20 times with ethanol, and then $10\text{ }\mu\text{L}$ of the mixture was dropped on a 400-mesh copper grid with a carbon supportive layer and allowed to dry at room temperature. For osmium tetroxide (OsO_4) staining, the sample grid was equilibrated with saturated vapor of 1% (w/v) OsO_4 aqueous solution overnight before the TEM observation. The material morphologies were also studied by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The FE-SEM images with magnifications of $50000\times$ and $150000\times$ were recorded on a JEOL JSM-6301F scanning electron microscope operating at 30 kV.

The presence of NR and distribution of silicate species in the nanocomposite framework were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS spectra were recorded on a Kratos Axis Ultra DLD X-ray photoelectron spectrometer equipped with a monochromatic small-spot X-ray source of an aluminum anode (Al K $\alpha = 1486.6\text{ eV}$) operating at 15 kV and 10 mA. Survey scans were measured at a spot size of $400\text{ }\mu\text{m}$ and a constant pass energy of 200 eV. The C 1s signal at 284.6 eV, corresponding to adventitious carbon, was used for calibration of the binding energy scale. The

high resolution XPS signals were deconvoluted using the Origin version 8.1 software.

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical properties of the NR/HMS nanocomposites

The thermal decomposition of the NR/HMS nanocomposites prepared without and with the pre-swelling step was studied to determine the rubber content (Supplementary Information (SI) Fig. S1). The decomposition of NR molecules occurred in the temperature range of 300–400 °C [24]. No weight loss was attributable to DCA decomposition (180–250 °C) [31], revealing that the amine template was successfully removed by extraction. The result was confirmed by elemental analysis, which indicated a nitrogen content of <0.04 wt% for both samples. As summarized in Table 1, the NR content of NR/HMS-WO (17.6%) was 1.35-fold higher than that of NR/HMS-WS (13.0%). Given the hydrophobic nature of NR, this is in accord with the weight loss in the first step, which suggested a lower moisture content in NR/HMS-WO (4.6%) than in NR/HMS-WS (9.1%).

The XRD patterns of both NR/HMS nanocomposites were compared with that of pure silica HMS in Fig. 2A. All samples exhibited a main diffraction peak at 2θ in the range of 2.0–3.0°, which was attributed to the characteristic (100) plane of hexagonal mesoporous silica with a wormhole-like structure [7]. In the case of pristine HMS, the small peak observed at a 2θ around 4.7° was related to the presence of lamellae as a minor mesophase [32]. The direct addition of TEOS into the NR-THF mixture reduced the structural order more severely than the pre-swelling procedure. Moreover, the (100) peak of the NR/HMS nanocomposites shifted to lower 2θ positions than in the pure silica HMS, which corresponded to an increase in the d_{100} spacing from 4.2 nm to 4.6 and 4.9 nm, and expansion of the unit cell parameter (a_0) from 4.8 nm to 5.3 and 5.7 nm for NR/HMS-WO and NR/HMS-WS, respectively (Table 1). This was related to the incorporation of NR molecules into the silicate framework of HMS [24]. Accordingly, the NR/HMS-WS nanocomposite should contain a higher amount of the incorporated NR, probably due to an enhanced interaction of NR and TEOS via the pre-swelling process, while the NR/HMS-WO with a higher NR content (Table 1) was supposed to have a higher portion of rubber phase that was not incorporated into the mesostructured silica.

Fig. 2B shows the N_2 physisorption isotherms of pure silica HMS and the NR/HMS nanocomposites, all of which exhibited a type IV isotherm (as defined by the IUPAC classification), indicating the framework-confined mesoporous characteristics of these materials. The nanocomposite formation reduced the S_{BET} and V_p compared to

the pristine HMS (Table 1). NR/HMS-WS possessed a higher S_{BET} and V_p than NR/HMS-WO by 13% and 11%, respectively. The BJH plot indicated a similar pore diameter for both NR/HMS nanocomposites (Fig. 2C) of 2.1 and 2.2 nm for NR/HMS-WO and NR/HMS-WS, respectively (Table 1) since the mesopore size was essentially determined by the molecular size of amine template [30]. However, the broad size distribution (1.9–5.4 nm) observed for NR/HMS-WS suggested that there were some mesopores that had been expanded by the NR molecules. A large S_{ext} and V_t are characteristics of NR/HMS nanocomposites (Table 1) due to their small nano-sized particles (Fig. S2: SI). Unlike NR/HMS-WS, the NR/HMS-WO composite had a lower V_t than the pure silica HMS, which could be explained by the presence of NR molecules depositing on its external surface, as well as those occluding inside the inter-particle voids, when the NR mixed with TEOS without the pre-swelling process.

Both NR/HMS-WO and NR/HMS-WS composites possessed much smaller particle agglomerates than the pure silica HMS (Fig. S2: SI) since the hydrolysis and condensation of TEOS were impeded in the presence of the rubber phase [27,28]. Interestingly, HMS exhibited relatively well-arranged wormhole-like mesoporous channels (Fig. 3A), while the pore structure became shortened and disordered when forming the NR/HMS nanocomposites (Fig. 3C and D). This was ascribed to the DCA concentration, and so the mesophase, changed upon the addition of NR. Goddard demonstrated that the critical micelle concentration (CMC) of surfactants was altered when polystyrene was mixed in the solution as a result of hydrophobic interaction between the polymeric molecules and hydrocarbon tail of surfactant [33]. It can be seen that NR/HMS-WS had larger mesopores and a thicker silicate walls than HMS and NR/HMS-WO (insets, Fig. 3). Compared to the pristine HMS, the wall thickness (W_t) was increased by 33.3% and 45.8% for NR/HMS-WO and NR/HMS-WS, respectively (Table 1). The pre-swelling process should promote the NR-TEOS interaction and the incorporation of NR molecules into the mesostructured silicate wall. The formation of the NR/silica composite framework may be related to a trapped entanglement structure, generally found inside the *in situ* sol-gel silica particles generated in the NR matrix [27]. The bound rubber content of NR/HMS-WO and NR/HMS-WS was 35.7% and 45.2%, respectively, indicating a better interaction between the rubber chains and silicate structure when the nanocomposite was prepared with the pre-swelling step.

To verify the effect of the pre-swelling process on the hydrophobic properties of the resulting materials, both NR/HMS nanocomposites were characterized by H_2O adsorption-desorption measurement and water contact angle (Fig. 4). The pure silica HMS exhibited a type IV isotherm with a large hysteresis loop due

Table 1
Physicochemical properties of template-free HMS and NR/HMS nanocomposites.

sample	NR content ^a (%)	S_{BET} ^b ($m^2 g^{-1}$)	S_{ext} ^c ($m^2 g^{-1}$)	D_p ^d (nm)	V_t ^e ($cm^3 g^{-1}$)	V_p ^f ($cm^3 g^{-1}$)	d_{100} ^g (nm)	a_0 ^h (nm)	W_t ⁱ (nm)	V_m ^j ($cm^3 g^{-1}$)
HMS	N/A	780	91	2.4	1.12	0.58	4.2	4.8	2.4	67.9
NR/HMS-WO	17.6	553	109	2.1	0.92	0.24	4.6	5.3	3.2	47.1
NR/HMS-WS	13.0	638	228	2.2	1.34	0.27	4.9	5.7	3.5	47.9

^a Determined by TGA.

^b BET surface area.

^c External surface area, derived from the t -plot curves.

^d Pore diameter, calculated by the BJH method.

^e Total pore volume, determined by the N_2 adsorbed volume at $P/P_0 = 0.99$.

^f Mesopore volume, determined by BJH pore size distribution.

^g d_{100} from XRD analysis.

^h Repeat distance (a_0) between pore centers of the hexagonal structure, calculated from $a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$.

ⁱ Framework wall thickness, determined by subtracting the BJH mesopore size from a_0 .

^j Monolayer adsorbed volume of H_2O .

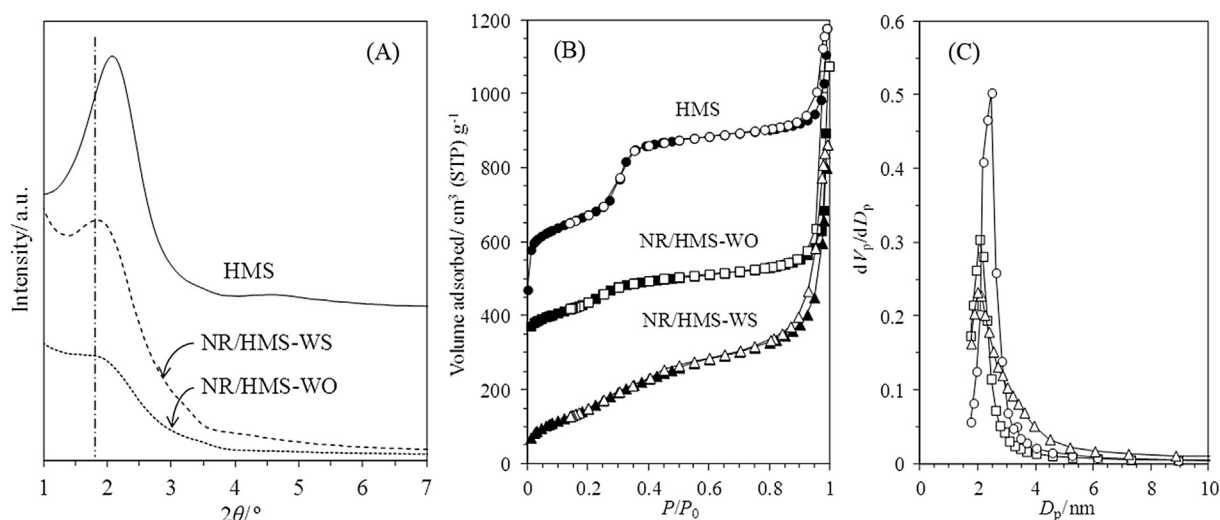


Fig. 2. (A) XRD patterns of the template-free HMS and NR/HMS nanocomposites. (B) N_2 physisorption isotherms and (C) BJH pore size distribution of the pure silica HMS (circle), NR/HMS-WO (square) and NR/HMS-WS (triangle). The filled and open symbols represent the adsorption and desorption data, respectively.

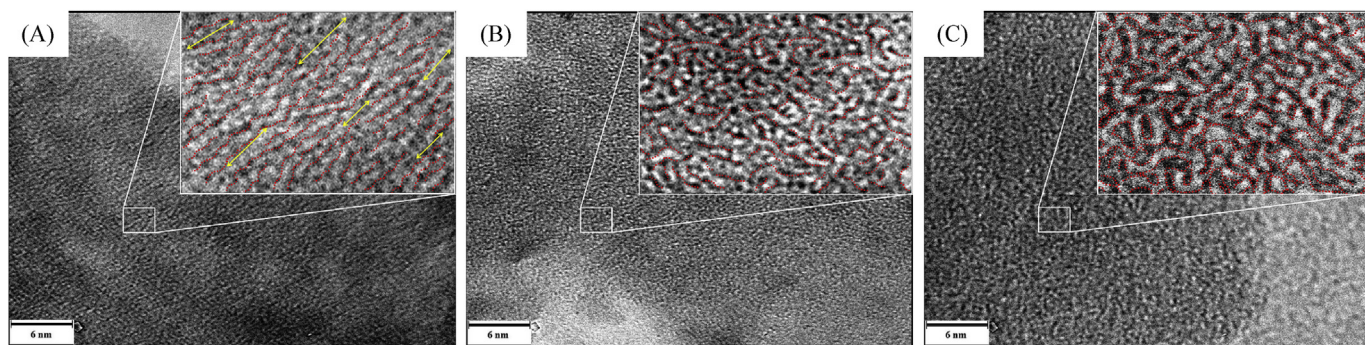


Fig. 3. TEM images of the template-free (A) HMS, (B) NR/HMS-WO and (C) NR/HMS-WS at magnification of $500000 \times$.

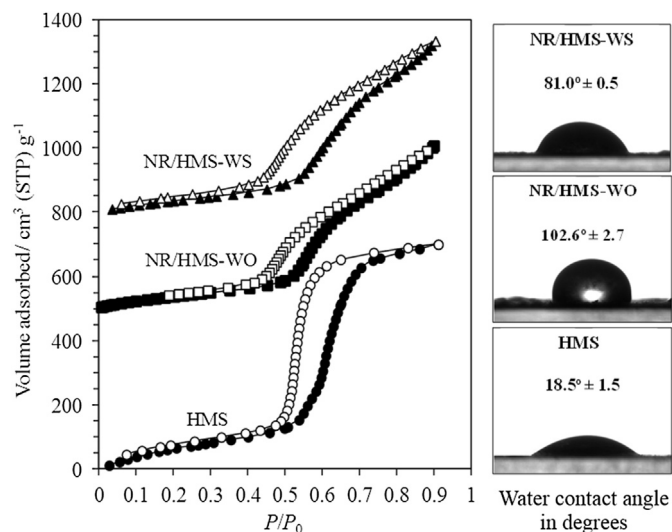


Fig. 4. H_2O adsorption-desorption isotherms and water contact angles of the template-free HMS and NR/HMS nanocomposites.

to hydrogen bonding attraction of H_2O onto its silanol groups. The formation of the nanocomposites reduced the hysteresis loop size and H_2O adsorbed volume due to the hydrophobic environment

created by the rubber phase [12]. This was in accord with the decreased volume of monolayer adsorbed H_2O (V_m) from $67.9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for HMS to ca. $47.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for the composite materials (Table 1). A similar V_m of the NR/HMS nanocomposites indicated that the silanol groups were predominant on their interior surface. However, the water contact angle revealed a higher surface hydrophobicity of NR/HMS-WO (102.6°) than that of NR/HMS-WS (81°). This result should be accounted for by a larger proportion of the rubber phase on the external surface of NR/HMS-WO, as seen in the TEM analysis (see below).

The characterization results clarified the superior structural and textural aspects of the NR/HMS-WS nanocomposite compared to those of NR/HMS-WO, probably as a result of the higher distribution of NR in the mesostructured silica. However, they did not provide information regarding the chemical composition of the rubber phase and silica species present in the NR/HMS nanocomposites prepared by the different procedures. This would be beneficial to access the location and dispersion of polymeric moieties in the mesostructured framework, the interactions between the organic and inorganic species, and the mechanistic model for the mesostructured NR/HMS nanocomposite formation.

3.2. Dispersion of rubber phase in the NR/HMS nanocomposites

Staining the NR with OsO_4 , followed by TEM analysis, is a useful technique to identify the presence of the rubber phase in the NR/

silica composites with a core-shell structure [34,35]. Surprisingly, the TEM images of NR/HMS-WO and NR/HMS-WS stained with OsO_4 illustrate the presence of well-ordered lamellar structures randomly dispersed in the nanocomposites (Fig. 5), in contrast to the wormhole-like mesostructure observed in the conventional TEM images (Fig. 3). The lamellar phase was not found in the pure silica HMS after the OsO_4 staining (Fig. S3: SI). For the nanocomposites, it should be assigned to crystalline folded-chain lamellae of stained rubber molecules [36]. The crystallization process might be induced by trapped entanglement points between the silicate framework and the rubber molecules. The rubber phase occluding inside the mesopores can also be seen, which results in pore size expansion (Fig. 2C), and the over two-fold reduction of V_p (Table 1). The NR/HMS-WS composite exhibited a relatively well dispersed rubber phase in the mesostructured framework when compared to NR/HMS-WO. It is worth nothing that, unlike the NR/HMS-WS where the particle agglomerates were broken down into smaller sizes, the staining largely modified the NR/HMS-WO morphology from a loosely packed to a spherical shape (Fig. S4: SI). This observation indicated a somewhat lower degree of rubber phase distribution on the external surface of NR/HMS-WO particles when compared to the NR/HMS-WS nanocomposite.

The NR/HMS nanocomposites were characterized by XPS in comparison with the raw NR sheet and pure silica HMS, and the binding energies obtained were interpreted for the effects of pre-swelling NR in TEOS on the chemical composition and distribution of both organic moieties and silica contained in the resulting nanocomposites. The wide-scan XPS spectra revealed Si, C and O species on the composites surface, and the absence of N derived from the amine template (Fig. S5: SI). As shown in Fig. 5, the C1s XPS signals at 284.0 eV and 284.5 eV were respectively assigned to the C=C bond and the C–C/C–H bonds of the *cis* 1,4-polyisoprene backbone of NR [21]. The signals at 285.5 eV, 286.5 eV and 287.4 eV were also found in the NR raw material (Fig. S6: SI), and were attributed to the C–O bond, the C–O–C bond and the C=O bond, respectively [37], of the surface functional groups formed by oxidative cleavage of the rubber chains during storage [38]. NR/HMS-WS had a more similar carbon species distribution to the pure NR than NR/HMS-WO. It can be concluded that the NR composition was not significantly altered when the composite was prepared via the pre-swelling procedure. The disappearance of the C=O bond, corresponding to terminal aldehyde and/or ester groups [38], in NR/HMS-WO is related to the loss of short-chain rubber molecules with the polar groups during dissolution of NR in the THF prior to the addition of TEOS.

The chemical composition (atomic concentration) obtained from the XPS analysis is summarized in Table S1 (SI). The siliceous HMS had 2.7% C as the C–C/C–H and C–O species (Fig. S7: SI), which may possibly be due to the presence of non-hydrolyzed ethoxy groups [27], which are normally observed in sol-gel synthesized silica [39,40]. The C–C/C–H: C=C ratio of the NR/HMS-WS (3.34) was close to that of NR (3.80), while the NR/HMS-WO composite exhibited a higher ratio (4.55). In addition, NR/HMS-WO possessed a higher C–O concentration than NR/HMS-WS, indicating that the nanocomposite prepared without the pre-swelling step contained a relatively high amount of remnant ethoxy groups on its surface. Although the C–C/C–H and C–O signals can arise from the residual ethanol as a by-product from the TEOS hydrolysis [28], we discounted the presence of this organic species since the TGA results indicated a lower content of physisorbed molecules in NR/HMS-WO than NR/HMS-WS (Fig. S1: SI).

The O1s XPS spectra of the composite materials are shown in Fig. 5. The NR sheet had an O content of only 6.5% (Fig. S6: and Table S1: SI). For HMS, the signals at 532.4 eV, 533.1 eV, 533.9 eV and 534.7 eV corresponded to the Si–O–C, Si–O–Si, Si–O–H and

H–O–H species, respectively (Fig. S7: SI) [41–43]. The ratio of Si–O–C: Si–O–Si: Si–O–H in NR/HMS-WS (0.31: 1.00: 0.41) was similar to that in the pristine HMS (0.35: 1.00: 0.42). However, the relatively high content of Si–O–C species on the surface of the NR/HMS-WO composite indicated a high amount of remnant ethoxy groups, in accord with the C1s XPS results. Miloskovska et al. reported that the non-hydrolyzed ethoxy groups on the silica surface increased the hydrophobic properties, and resulted in an intimate contact of the sol-gel silica particles with the NR matrix [27]. Therefore, the dispersion of rubber phase in the NR/HMS nanocomposites and the extent to which the NR molecules were incorporated into the mesostructured silica framework were possibly determined by the distribution, and so the location, of the remnant ethoxy groups.

3.3. Characterization of the NR/HMS_Ex to access the NR-silicate interaction

As evidenced by the TEM images (Fig. 5), the mesostructured framework of NR/HMS-WS was comprised of NR molecules entrapped in the silicate wall. An interaction between the rubber molecules and the remnant ethoxy groups might play an important role in the intimate contact between the organic and inorganic moieties, as suggested by the XPS study. The hydrophobic interaction is weak in nature. Some entrapped NR molecules would be expected to be removed by the toluene extraction, leading to a remarkable change in the physicochemical properties of the resulting solid residue. The TGA result indicated that the amount of rubber extracted from the neat NR/HMS-WS was 47.9 wt% (data not shown). In order to ensure the nature of the NR-silicate interaction and the presence of a mesostructured NR/silica composite framework, the NR/HMS_Ex obtained after the toluene treatment was characterized.

Compared to that of the pristine NR/HMS-WS (Fig. 6A), the mesostructure of NR/HMS_Ex was completely collapsed by the toluene extraction. The result was in accord with the N_2 physisorption isotherm and the BJH plot, which revealed that NR/HMS_Ex lost the framework-confined mesoporous character (Fig. 6B). Unlike NR/HMS_Ex, the retention of primary mesopores, but with a bimodal pore size distribution, was observed for the extracted NR/HMS-WO sample (Fig. S8: SI), which confirmed the higher dispersion of rubber molecules in NR/HMS-WS than in NR/HMS-WO. The morphology of NR/HMS-WS and NR/HMS_Ex was examined using FE-SEM (Fig. 7A and B). After the extractive removal of NR, the nanocomposite particles became fine and highly dispersed. By OsO_4 staining coupled with TEM analysis, the presence of the rubber phase extracted from the NR/HMS_Ex particles was confirmed (Fig. 7C). Moreover, the wormhole-like mesostructure of the NR/HMS nanocomposite was substantially damaged by the toluene extraction (Fig. 7D). From these results, it can be concluded that the NR/HMS prepared with the pre-swelling step possessed a genuinely mesostructured NR/silica nanocomposite framework. The majority of the incorporated NR molecules weakly interacted with the silicate framework, probably via the non-hydrolyzed ethoxy groups, which could be swollen and extracted in toluene.

3.4. Mechanistic model for the formation of NR/HMS nanocomposites

Since NR is a large hydrophobic polymer, the incorporation of NR molecules into the mesostructured silica framework requires a good liquid media to promote their dispersion and better contact with the amine template and silica precursor. THF is a good solvent to prepare the NR solution (Fig. S9A: SI). However, the dissolved

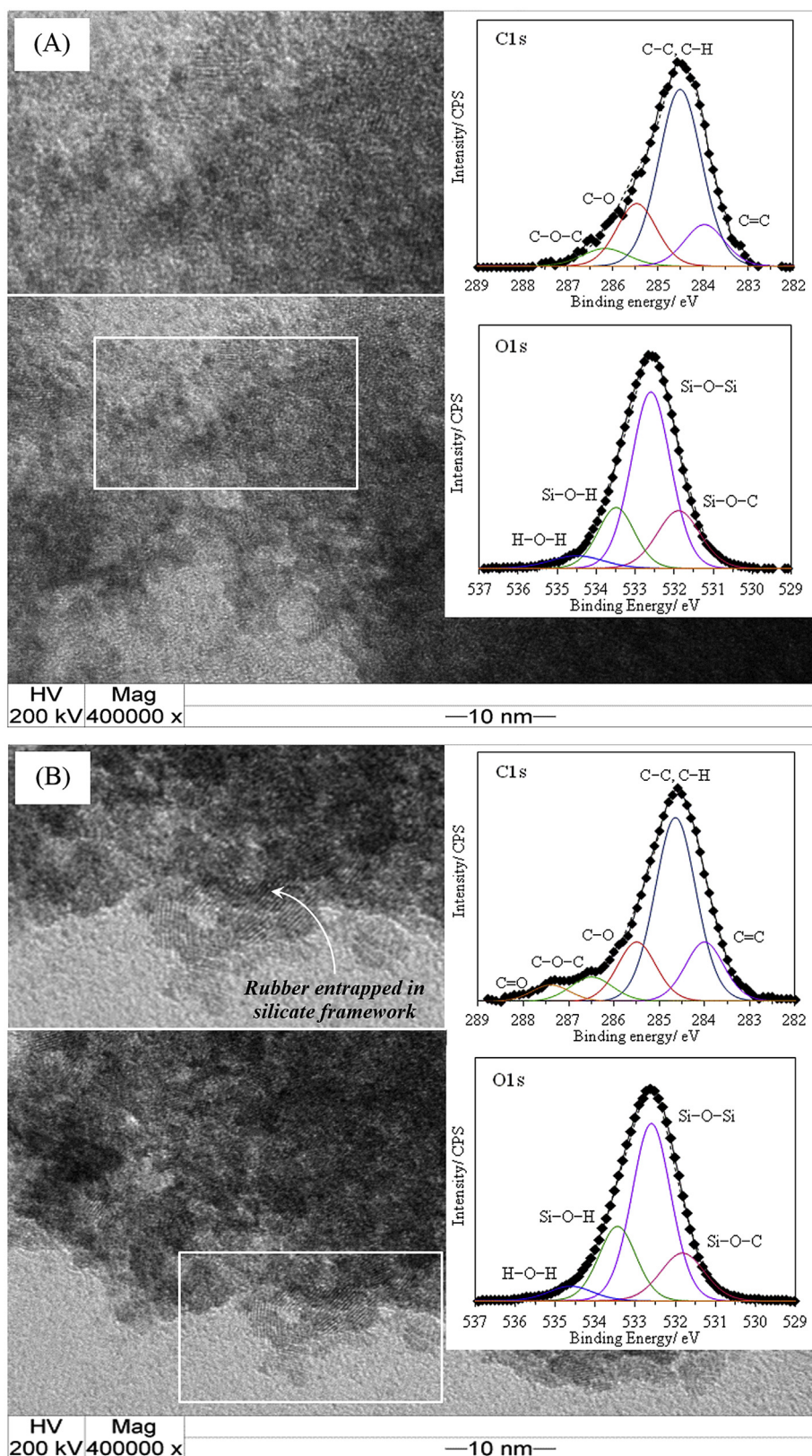


Fig. 5. TEM images of the template-free (A) NR/HMS-WO and (B) NR/HMS-WS at a magnification of 400000 $\times$. The samples were stained using 1 wt% OsO₄ aqueous solution. The insets show the C1s and O1s XPS spectra of NR/HMS nanocomposites.

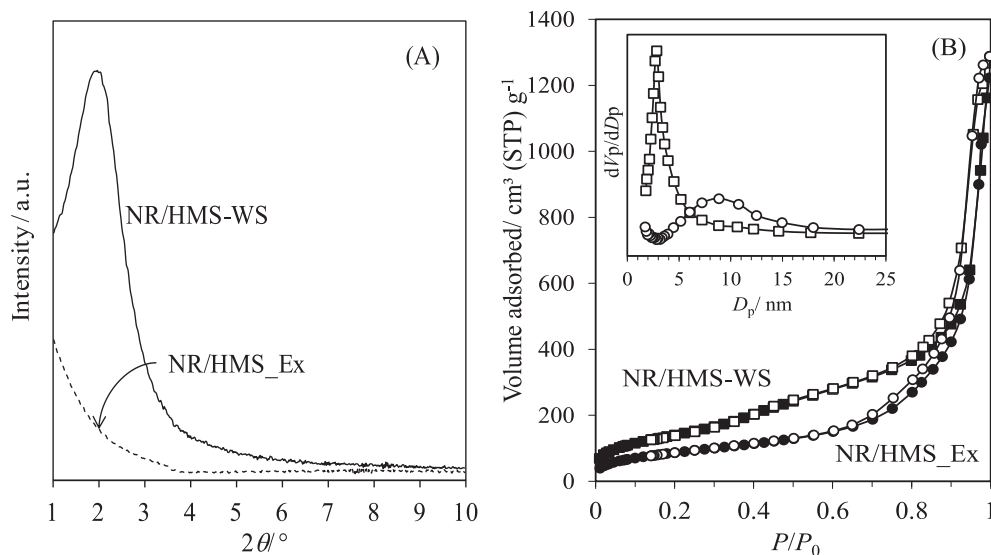


Fig. 6. (A) XRD patterns and (B) N_2 physisorption isotherms of NR/HMS-WS and NR/HMS_Ex. The inset in (B) shows their BJH pore size distribution.

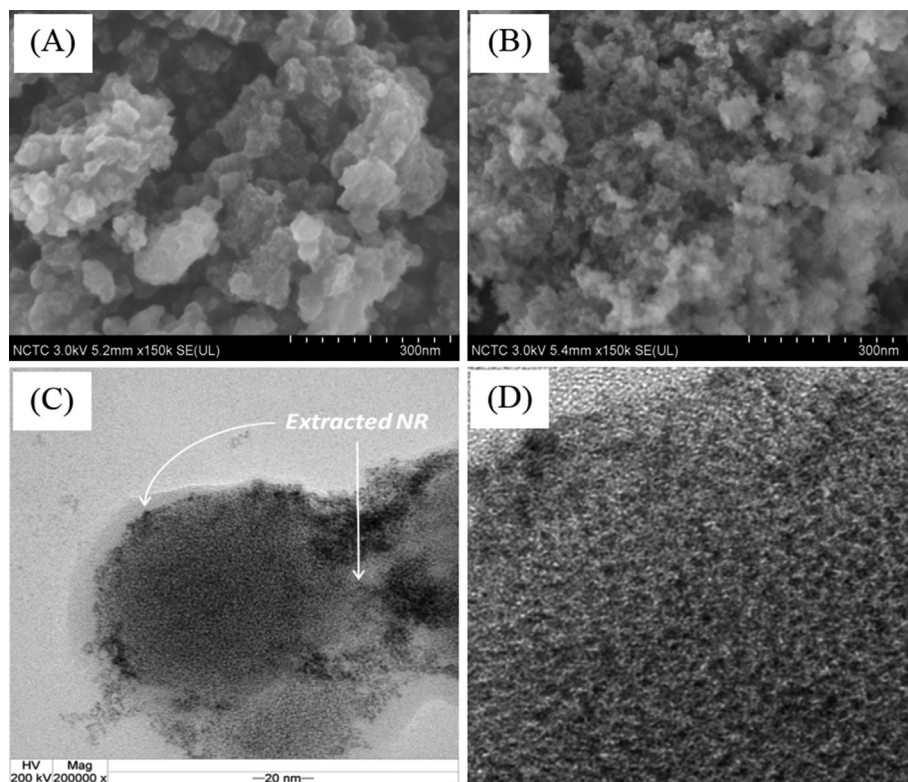
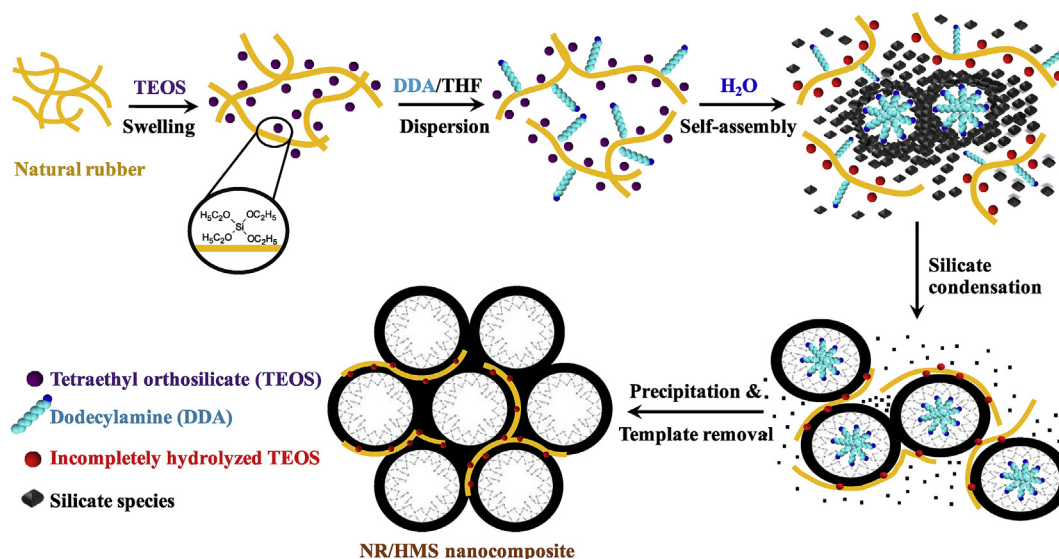


Fig. 7. FE-SEM images of (A) NR/HMS-WS and (B) NR/HMS_Ex at magnification of $150000\times$, and (C and D) TEM images of NR/HMS_Ex.

rubber easily undergoes agglomeration and precipitation in the presence of water, which is needed for hydrolyzing the TEOS silica precursor (Fig. S9B: SI). Although DDA was added into the NR solution as a neutral surfactant prior to the water addition, the precipitation of the rubber phase was inevitable (Fig. S9C: SI). The detrimental effect of the added water on the phase separation was not observed when the NR solution was prepared with the addition of DDA and TEOS (Fig. S9D: SI). This preliminary result gives a clue to the hydrophobic interaction between the NR molecules and

TEOS, which essentially retain the colloidal state of the synthesis mixture when water is present.

In order to access the effects of synthesis reagents and procedures on the dissolution and dispersion of NR molecules, the change in particle size of the rubber phase was examined using dynamic light scattering (DLS). The results obtained from the different synthesis procedures are compared in Fig. 1. The particle sizes of NR directly dissolved in THF (the NR/HMS-WO route) were similar to those of NR swollen in TEOS, followed by dissolving in THF (the NR/HMS-WS route). The addition of DDA in the NR solution reduced



Scheme 1. The mechanistic model for the formation of NR/HMS nanocomposite prepared with the pre-swelling step.

the particle size, which was more noticeable when the pre-swelling step was conducted. The result indicates that the presence of TEOS in the swollen NR matrix enhanced the diffusion of DDA into the rubber phase, and the dispersion of NR molecules in the synthesis mixture. After adding TEOS (the total amount of TEOS used in both procedures was the same), the resulting colloidal mixtures contained very small particles of 5–8 nm, which were probably impurities in the NR [44].

Scheme 1 illustrates the mechanistic model for the formation of NR/HMS nanocomposite prepared with the pre-swelling step. The NR sheet was preferentially swollen in TEOS via hydrophobic interaction between the polyisoprene chains and the ethoxy groups. The addition of THF and DDA expanded the swollen rubber matrix to obtain the NR solution and the TEOS presenting around the NR molecules allowed a high dispersion of DDA in the rubber phase. At this stage, the micellar template of DDA was not formed due to the insufficient polarity of THF, as suggested by the surface tension measurement (Fig. S10: SI). Upon water addition, the majority of TEOS was hydrolyzed to form the silicate species concomitantly with the formation of a hybrid organic-inorganic mesophase via a cooperative templating mechanism [45]. The hydrophobic environment created by the NR slowed the hydrolysis and condensation rate of the silicate species. The ethoxy groups adjacent to the NR molecules remained non-hydrolyzed and acted as linkers between the rubber chains and the silicate oligomers, resulting in the mesostructured entrapped NR/silica nanocomposite framework. Without the pre-swelling step, the amount of rubber molecules entrapped in the mesostructured silica was reduced due to the relatively poor contact between NR, DDA and TEOS. Consequently, a larger proportion of rubber molecules were deposited as separate phase on the external surface of the NR/HMS particles.

4. Conclusions

The pre-swelling process provided the NR/HMS nanocomposite with superior structural and textural properties, as a result of a higher dispersion of the rubber phase in the mesostructured silica compared to that prepared without the pre-swelling step. The presence of TEOS in the pre-swollen NR matrix enhanced the diffusion of template molecules into the rubber phase, and the

interaction between NR, the amine template and TEOS in the synthesis mixture. The formation of a genuinely mesostructured entrapped NR/silica nanocomposite framework and the extent at which the rubber molecules were incorporated into the mesostructured silica were determined by the distribution, and so the location, of remnant ethoxy groups. A majority of the incorporated NR molecules were weakly interacted with the silicate framework, possibly via the non-hydrolyzed ethoxy groups adjacent to the NR molecules, which acted as hydrophobic linkers between the rubber chains and the silica matrix. Further investigation of the NR/HMS nanocomposites and their surface-functionalized materials as potential adsorbents under aqueous phase conditions is in progress. The present synthesis approach is a useful strategy to develop a wide variety of mesostructured polymer/silica nanocomposites, which find applications in the area of adsorption, catalysis and drug delivery.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial supports from Graduate School, Chulalongkorn University, through the Post-doctoral Fellowship (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund), the Thailand Research Fund (TRF) through the project no. IRG5780001 (Faculty of Science, Chulalongkorn University), and the co-funding of TRF and Chulalongkorn University through the project no. RSA5880017. The technical support from the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETRO-MAT), Chulalongkorn University is also acknowledged.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.031>.

References

- [1] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, *Adv. Mater* 12 (2000) 1403–1419.
- [2] I.K. Mbaraka, B.H. Shanks, B.H. J. Catal. 229 (2005) 365–373.
- [3] F. Krohm, H. Didzoleit, M. Schulze, C. Dietz, R.W. Stark, C. Hess, B. Stuhn, A. Brunsen, *Langmuir* 30 (2014) 369–379.
- [4] T. Kang, Y. Park, J. Yi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1478–1484.
- [5] C. Sanchez, F. Jeremias, S.J. Ernst, S.K. Henninger, *Microporous Mesoporous Mater* 244 (2017) 151–157.

- [6] G.E. Musso, E. Bottinelli, L. Celi, G. Magnacca, G. Berlier, *PCCP* 17 (2015) 13882–13894.
- [7] N. Suriyanon, P. Punyapalakul, C. Ngamcharussrivichai, *Chem. Eng. J.* 214 (2013) 208–218.
- [8] N. Suriyanon, J. Permrungruang, J. Kaosaiphun, A. Wongrueng, C. Ngamcharussrivichai, P. Punyapalakul, *Chemosphere* 136 (2015) 222–231.
- [9] J.C. Manayil, V.C. dos Santos, F.C. Jentoft, M. Granollers Mesa, A.F. Lee, K. Wilson, *ChemCatChem* 9 (2017) 2231–2238.
- [10] B. Karimi, H.M. Mirzaei, A. Mobaraki, H. Vali, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3624–3631.
- [11] A. Martín, G. Morales, F. Martínez, R. van Grieken, L. Cao, K. Kruk, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 8026–8035.
- [12] S. Nuntang, S. Poompradub, S. Butnark, T. Yokoi, T. Tatsumi, C. Ngamcharussrivichai, *Mater. Chem. Phys.* 147 (2014) 583–593.
- [13] S. Nuntang, T. Yokoi, T. Tatsumi, C. Ngamcharussrivichai, *Catal. Commun.* 80 (2016) 5–9.
- [14] M. Fujiwara, K. Shiokawa, Y. Zhu, *J. Mol. Catal. A* 264 (2007) 153–161.
- [15] A. Sharma, A. Dubey, *J. Porous Mater* 24 (2016) 429–435.
- [16] Y. Krueyai, P. Punyapalakul, A. Wongrueng, *Environ. Eng. Res.* 20 (2015) 342–346.
- [17] E.J. Park, Y.K. Cho, D.H. Kim, M.G. Jeong, Y.H. Kim, Y.D. Kim, *Langmuir* 30 (2014) 10256–10262.
- [18] X. Chen, Z. Liu, *J. Mater. Chem. B* 4 (2016) 4382–4388.
- [19] A. Wani, G.H.L. Savithra, A. Abyad, S. Kanvinde, J. Li, S. Brock, D. Oupicky, *Sci. Rep.* 7 (2017) 2274.
- [20] H. Lin, G. Zhu, J. Xing, B. Gao, S. Qiu, *Langmuir* 25 (2009) 10159–10164.
- [21] K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater* 10 (1998) 2950–2963.
- [22] M. Fujiwara, K. Kuraoka, T. Yazawa, Q. Xu, M. Tanaka, Y. Souma, *Chem. Commun.* 16 (2000) 1523–1524.
- [23] Y.S. Kang, H.I. Lee, Y. Zhang, Y.J. Han, J.E. Yie, G.D. Stucky, J.M. Kim, *Chem. Commun.* 13 (2004) 1524–1525.
- [24] S. Nuntang, S. Poompradub, S. Butnark, T. Yokoi, T. Tatsumi, C. Ngamcharussrivichai, *Mater. Chem. Phys.* 143 (2014) 1199–1208.
- [25] E. Miloskovska, C. Friedrichs, D. Hristova-Bogaerds, O. Persenair, M. van Duin, M.R. Hansen, G. de With, *Macromolecules* 48 (2015) 1093–1103.
- [26] E. Miloskovska, M.R. Hansen, C. Friedrich, D. Hristova-Bogaerds, M. van Duin, G. de With, *Macromolecules* 47 (2014) 5174–5185.
- [27] Y. Ikeda, S. Poompradub, Y. Morita, S. Kohjiya, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 45 (2008) 299–306.
- [28] Y. Ikeda, Y. Kameda, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 31 (2004) 137–142.
- [29] N.V. Jadhav, P.R. Vavia, *AAPS PharmSciTech* 18 (2017) 2764–2773.
- [30] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater* 8 (1996) 2068–2079.
- [31] M. Shen, Y. Du, N. Hua, P. Yang, *Powder Technol.* 162 (2006) 64–72.
- [32] C.P. Canlas, T.J. Pinnavaia, *RSC Adv.* 2 (2012) 7449–7455.
- [33] E.D. Goddard, *Colloids Surf.* 19 (1986) 255–300.
- [34] D. Tumnantong, G.L. Rempel, P. Prasassarakich, *Eur. Polym. J.* 80 (2016) 145–157.
- [35] T. Tancharemrnat, G.L. Rempel, P. Prasassarakich, *Chem. Eng. J.* 258 (2014) 290–300.
- [36] H. Takeshita, T. Shiomi, K. Takenaka, F. Arai, *Polymer* 54 (2013) 4776–4789.
- [37] J.M. Montero, M.A. Isaacs, A.F. Lee, J.M. Lynam, K. Wilson, *Surf. Sci.* 646 (2016) 170–178.
- [38] P. Wang, K.L. Tan, C.C. Ho, M.C. Khew, E.T. Kang, *Eur. Polym. J.* 36 (2000) 1323–1331.
- [39] X. Wang, K.S. Lin, J.C. Chan, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1763–1769.
- [40] A.S. Maria Chong, X.S. Zhao, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12650–12657.
- [41] G.A. Arolkar, S.M. Jacob, K.N. Pandiyaraj, V.R. Kelkar-Mane, R.R. Deshmukh, *RSC Adv.* 6 (2016) 16779–16789.
- [42] M.C. Hsiao, C.C. Ma, J.C. Chiang, K.K. Ho, T.Y. Chou, X. Xie, C.H. Tsai, L.H. Chang, C.K. Hsieh, *Nanoscale* 5 (2013) 5863–5871.
- [43] M.E. Simonsen, C. Sønderby, Z. Li, E.G. Søgaard, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2079–2088.
- [44] S. Rolere, C. Cazeville, J. Sainte-Beuve, F. Bonfils, *Eur. Polym. J.* 80 (2016) 117–125.
- [45] M.J. Stebe, M. Emo, A. Forny-Le Follot, L. Metlas-Komunjer, I. Pezron, J.L. Blin, *Langmuir* 29 (2013) 1618–1626.



One-pot synthesis of wormhole-like mesostructured silica with a high amine loading for enhanced adsorption of clofibric acid

Satit Yousatit¹ · Thanapoom Jittapasata¹ · Nattapat Leelaphattharaphan¹ · Sakdinun Nuntang² · Chawalit Ngamcharussrivichai^{1,3,4}

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

A series of ordered amine-functionalized hexagonal mesoporous silicas (HMS-NH₂) were synthesized successfully via direct co-condensation using dodecylamine as a structure-directing agent in the presence of 3-aminopropyltrimethoxysilane (APS), [aminoethylamino]propyltrimethoxysilane or [(2-aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilane (AEEA) as amine group precursors. Tetrahydrofuran was used as the organic solvent to control the interaction and sol–gel reaction of the silica source and aminosilanes. The effect of the type and concentration of the added aminosilanes on the physicochemical properties of the resulting HMS-NH₂ materials were investigated. Thermogravimetric analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy and solid-state ²⁹Si nuclear magnetic resonance spectroscopy confirmed a successful functionalization of the HMS surface with different amine groups. X-ray diffraction and transmission electron microscopy indicated that their wormhole-like mesostructured framework was retained after functionalization at a high APS loading level (15 mol%) or using AEEA as the aminosilane precursor. A high degree (88–98%) of aminosilanes was incorporated into the HMS framework, corresponding to an amine concentration of 0.72–2.16 mmol g⁻¹. The HMS-NH₂ materials had a high surface area (272–627 m² g⁻¹), a large total pore volume (0.48–1.92 cm³ g⁻¹) and exhibited an enhanced adsorption capacity for clofibric acid in aqueous solution.

Keywords Hexagonal mesoporous silica · Amine functional group · Aminosilane · Adsorption · Clofibric acid

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10934-018-0575-6>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Chawalit Ngamcharussrivichai
Chawalit.Ng@Chula.ac.th

¹ Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Patumwan, Bangkok 10330, Thailand

² Industrial Chemistry and Textile Technology Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

³ Research Unit Control of Emerging Micropollutants in Environment, Chulalongkorn University, Patumwan, Bangkok 10330, Thailand

⁴ Center of Excellence in Catalysis for Bioenergy and Renewable Chemicals (CBRC), Chulalongkorn University, Patumwan, Bangkok 10330, Thailand

1 Introduction

Mesoporous silica materials have received considerable attention because of their uniquely large surface area, narrow pore size distribution and well-defined pore shape [1, 2]. Among the mesoporous silica materials prepared via different soft-templating routes, hexagonal mesoporous silica (HMS), synthesized using long-chain organic amines as structure-directing agents under neutral conditions, has a wormhole-like framework structure of randomly packed mesoporous channels, which encourages intraparticle diffusion of guest molecules [3]. Moreover, HMS exhibits a thicker silica framework, providing a high thermal stability [3]. In addition, amine templates are cheaper than the non-ionic and cationic surfactants typically used in the synthesis of SBA-15 and MCM-41, respectively, and can be simply removed by extraction using a solvent, such as acidified ethanol (EtOH) [4].

A number of mesoporous silicas functionalized with different active organic moieties have been developed to obtain

materials suitable for a wide variety of applications [5–33]. The modification of mesoporous silica surface with amine-functional groups has garnered intense interest in fields of catalysis [5–7], adsorption [9–30] and drug delivery [31–33]. The functionalization of HMS with organic amines (HMS-NH₂) forms an effective adsorbent for the removal of toxic metal cations, and can be simply regenerated by acid washing [16–18]. Suriyanon et al. applied HMS-NH₂ to adsorptive removal of clofibrilic acid (CFA), a xenobiotic metabolite of the cholesterol-lowering pharmaceutical fibrilic drugs that is most frequently detected in the environment [34, 35], via electrostatic interaction and H-bonding between the amine groups and carboxyl groups of CFA [36]. Moreover, the HMS-NH₂ materials were demonstrated as potential sorbents for capturing CO₂ from flue gas streams via pressure swing adsorption [19, 20].

There are two conventional approaches to prepare the HMS-NH₂ materials, as well as other amine-functionalized mesoporous silicas. The post-grafting method provides functionalized materials with a relatively well-ordered mesostructure but the organic moieties are mostly anchored on the external surface and near the pore mouth [37], resulting in a non-uniform distribution of amine groups and an adverse effect on molecular diffusion. In contrast, the one-pot synthesis of functionalized mesoporous materials via co-condensation results in a homogenous distribution of amine groups throughout the resultant material [37]. An increase in the surface density of amine groups, while maintaining the mesostructure and mesoporosity, is a desirable approach to maximize the accessibility to those amine moieties, and so the catalytic activity [5, 6] and adsorption capacity [9–13] of the resulting functionalized material. Therefore, a number of attempts have been made to prepare well-ordered mesostructured silicas with a high loading of amine groups via co-condensation [11, 12, 14, 38]. However, the presence of strong intermolecular bonding, not only among the aminosilanes but also between the amine groups and the silica precursors, interrupts the co-operative self-assembly process, yielding materials with a poor mesostructure [10, 17, 38] and a large fraction of amine groups embedded in the silica wall [12].

In this work, the synthesis of HMS-NH₂ with a high content of amine groups via direct co-condensation using a series of mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes is reported. To the best of our knowledge, the synthesis of highly ordered HMS-NH₂ at an amine loading level of > 15 mol% (based on total silica content) has not been accomplished before. In contrast to the conventional HMS synthesized in EtOH, the synthesis procedure of this report was performed with tetrahydrofuran (THF) as the organic solvent to control the interaction and sol–gel reaction of the silica source and aminosilane precursors. The molar gel composition was varied to examine its effect on the physicochemical properties of the materials obtained. Combining

the results obtained from various characterization techniques, this synthesis was shown to provide HMS-NH₂ materials with a highly ordered mesostructure and improved textural properties, even when the amine loading was as high as 15 mol% or a large amine-functional group was loaded. In addition, the application of HMS-NH₂ materials as adsorbents for the removal of CFA from an aqueous solution was investigated.

2 Experimental

2.1 Chemical reagents

Tetraethyl orthosilicate (TEOS; AR grade, 99%), dodecylamine (DDA; AR grade, 98%), 3-aminopropyltrimethoxysilane (APS; AR grade, 97%), [aminoethylamino] propyltrimethoxysilane (AEA, AR grade, 97%), [(2-aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilane (AEEA; technical grade, > 80%), sulfuric acid (H₂SO₄; AR grade, > 95%) and clofibrilic acid (CFA; AR grade, > 98.5%) were purchased from Sigma-Aldrich. Absolute ethanol (EtOH; AR grade, 99.5%) and tetrahydrofuran (THF; AR grade, 99.5%) were purchased from Macron Fine Chemicals and QR&C, respectively. All chemical reagents were used without further purification.

2.2 Synthesis of pure HMS

The HMS was synthesized in the presence of THF via a sol–gel process as previously reported [4], using TEOS as the silica source and DDA as the amine template. Typically, DDA was dissolved in a solution of THF and deionized water under stirring. To this homogeneous solution, TEOS was added dropwise to obtain the synthesis gel with a molar composition of 0.05 TEOS: 0.02 DDA: 2.94 H₂O: 0.74 THF. After stirring at ambient temperature for 24 h, the mixture was aged in an oven at 40 °C for 24 h. The resulting white solid was recovered by filtration, thoroughly washed with EtOH, and dried under vacuum at 60 °C for 4 h. The dried solid was then extracted with 0.05 M H₂SO₄/EtOH solution at 80 °C for 4 h to remove the organic template, followed by drying under vacuum at 60 °C for 4 h.

2.3 Synthesis of HMS-NH₂ materials

A series of HMS-NH₂ materials were synthesized using APS, AEA and AEEA as amine-functional group precursors. In a typical procedure, DDA, THF and deionized water were mixed together to obtain a white colloidal solution to which a solution containing TEOS, aminosilane and THF was added dropwise. The APS/(APS + TEOS) molar ratio was varied at 0.05, 0.10 and 0.15, while the AEA/(AEA + TEOS)

and AEEA/(AEEA + TEOS) molar ratios were kept constant at 0.05. After stirring at ambient temperature for 24 h, the mixture was aged in an oven at 40 °C for 24 h. The resulting solid was recovered by filtration, washed, dried and the organic template removed as in Sect. 2.2. The HMS-NH₂ obtained was designated as HMS-*n*N-*m*, where *n* was 1, 2 and 3, respectively representing APS, AEA and AEEA, whereas *m* denoted the mole fraction of aminosilanes.

2.4 Characterization of HMS and HMS-NH₂

Powder X-ray diffraction (XRD) was used to analyze the mesostructured arrangement of the synthesized materials. The XRD patterns were recorded on a Bruker D8 ADVANCE diffractometer equipped with Cu K α radiation and operated at 40 kV and 40 mA. The measurement was performed over a 2θ range of 0.5–10° with a scanning step of 0.02° and a count time of 1 s. The repeating distance (a_0) between pore centers of the hexagonal structure was calculated from the interplanar spacing of the (100) plane (d_{100}), as reported [4], using $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$.

The thermal decomposition of the materials was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) using a PerkinElmer Pyris Diamond thermogravimetric instrument. The analysis was performed at a heating rate of 10 °C min⁻¹ from room temperature to 1000 °C under a dry air flow of 50 mL min⁻¹. The amount of nitrogen contained in the HMS-NH₂ materials was determined using a LECO Corporation 628 Series CHNS/O elemental analyzer.

The presence of amine-functional groups in the HMS-NH₂ materials was confirmed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Prior to the analysis, the sample powder was dried at 60 °C overnight to reduce the adsorbed moisture. The FTIR spectra were recorded at room temperature in attenuated total reflectance (ATR) mode on a PerkinElmer Spectrum One Fourier-transform infrared spectrometer with total of 64 scans over 400–4000 cm⁻¹ at a resolution of 4 cm⁻¹.

Solid-state ²⁹Si cross polarization/magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy (²⁹Si CP/MAS NMR) was applied to measure the type and relative concentration of silica species present in the pure silica and functionalized materials. The NMR spectra were acquired on a Fourier-transform nuclear magnetic resonance 400 MHz spectrometer (Bruker Ascend 400 WB) operated at 79.4 MHz and a sample spinning frequency of 5 kHz using a delay time of 3 s and a CP contact time of 2.5 ms. The chemical shifts of ²⁹Si MAS NMR spectra are quoted in parts per million (ppm) using tetramethylsilane as the internal standard. The spectral resolution was sufficient for accurate peak assignments, and the relative peak area of each silica species was obtained by a curve-fitting analysis by a series of Gaussian curves using the Origin Pro 8.5 software.

The textural properties of the HMS and HMS-NH₂ materials were determined by nitrogen (N₂) adsorption–desorption measurement at –196 °C on a Micromeritics ASAP 2020 surface area and porosity analyzer. All samples were precisely weighed after degassing at 150 °C for 2 h. The specific surface area (S_{BET}) was calculated by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method using the adsorption data in the relative pressure (P/P_0) range of 0.02–0.2. The total pore volume (V_t) was obtained from the accumulative volume of N₂ adsorbed at a P/P_0 of about 0.990. The t plot method was used to estimate the external surface area (S_{ext}). The primary mesopore volume (V_p) was calculated from the slope of linear portion of the t plot curve in the P/P_0 range above which N₂ was condensed inside the primary mesopores. The pore size (D_p) was calculated from the adsorption branch data of the N₂ sorption isotherms using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method.

The morphological change upon the surface functionalization was studied by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) using a Hitachi SU5000 instrument operated at 40 kV. The FE-SEM images were analyzed with ImageJ software for measuring particle size and interparticle voids. The sample powder was dispersed on carbon tape, followed by platinum coating. Transmission electron microscopy (TEM) was used to directly observe the mesoporous structure of HMS and HMS-NH₂ materials. The TEM images were recorded at a magnification of $\times 150000$ using a JEOL 2010 transmission electron microscope operated at an accelerating voltage of 200 kV.

2.5 Adsorption of CFA by HMS and the HMS-NH₂ materials

The adsorption capacity of HMS and HMS-NH₂ materials for CFA was determined using the shake-flask method. The adsorbents were pre-heated at 80 °C for 4 h before being used. Adsorption assays were performed as batch experiments with a CFA aqueous solution (50 $\mu\text{g L}^{-1}$). The ratio of solid to liquid was fixed at 1 g L⁻¹ and the mixture was agitated in an orbital shaker at 200 rpm at 40 °C. The CFA concentration was measured using an UV–Vis spectrophotometer (Biochrom Libra S22) at a wavelength of 228 nm. The adsorption kinetics was studied by measuring the CFA concentration at different time intervals. The experimental data were then evaluated using the pseudo- and Ritchie-second-order kinetic models, as shown in Eqs. (1) and (2), respectively [39, 40]:

$$\text{Pseudo-second order} : \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (1)$$

where q_t and q_e are the amount of CFA adsorbed at any given time (t) and at equilibrium (mg g⁻¹), respectively, and

k_2 is the pseudo-second order rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) determined from the plots of t/q_t vs. t .

$$\text{Ritchie-second-order equation : } \frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_r q_e t} + \frac{1}{q_e} \quad (2)$$

where k_r is the Ritchie-second-order rate constant (min^{-1}) derived from the plots of $1/q_t$ vs. $1/t$.

The Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to analysis of the adsorption isotherm data, as shown in Eqs. (3) and (4), respectively:

$$\text{Langmuir isotherm equation : } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m C_e} \quad (3)$$

where q_m is the maximum adsorption capacity ($\mu\text{g g}^{-1}$) and k_L is the Langmuir constant,

$$\text{Freundlich isotherm equation : } \ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

where k_F is the Freundlich constant and n is the adsorption intensity (dimensionless).

3 Results and discussion

3.1 Structural analysis of HMS-NH₂ by XRD

The XRD patterns of the pure silica HMS and the HMS-NH₂ series after extraction of the templating molecules are shown in Fig. 1. All samples exhibited a single intense reflection at a 2θ of around $1.75\text{--}2.00^\circ$, corresponding to (100) plane of a HMS structure with a wormhole-like silicate framework [3, 41, 42]. The signal intensity observed for the HMS-NH₂ materials was lower than that of HMS, especially at a high

aminosilane loading, since the aminosilanes perturbed the self-assembly of the amine template and the silicate species [34], resulting in a somewhat lower degree of structural ordering. Interestingly, the characteristic peak of the HMS-1N series was still retained even at a 15 mol% APS loading level (Fig. 1a). As shown in Fig. 1b, increasing the molecular size of the aminosilanes, and so the number of amine units per functional group, gradually decreased the structural ordering. This likely reflects the increased mismatch between the amorphous silicate framework and the organic moieties located inside the mesoporous channels [43, 44].

Some of the structural data obtained from the XRD analysis are summarized in Table 1. Increasing the amount of APS loading from 5 to 15 mol% and the size of the aminosilanes from 1 to 3 amino groups per silane systematically increased 1.03- and 1.09-fold, respectively, both the d_{100} and a_0 . The effect of the aminopropyl group loading level on the hexagonal unit cell size was principally determined by the conditions under which the functionalized mesoporous silica was synthesized, and so the nature of the interaction between the hydrophilic aminosilane groups and the molecules of the structure-directing agents [11, 12, 17, 38]. In the case of HMS, the presence of H-bonding interactions between the amine groups in the aminosilanes and the head groups of DDA possibly expanded a confined space of micellar template [17]. The increased pore wall thickness (W_t) with the increased aminosilane loading and size indicated that the amine-functional groups were anchored on the inner surface of the mesoporous silica [45]. The a_0 and W_t values were mostly affected by the size of the aminosilane and to a lesser extent by the loading level. The synthesis mixture formed a gel more quickly when aminosilanes with more amine units per molecule were added. The hydrolysis and condensation

Fig. 1 XRD patterns of the template-free **a** HMS-1N series prepared with different amine loading levels and **b** HMS materials functionalized with different amine types

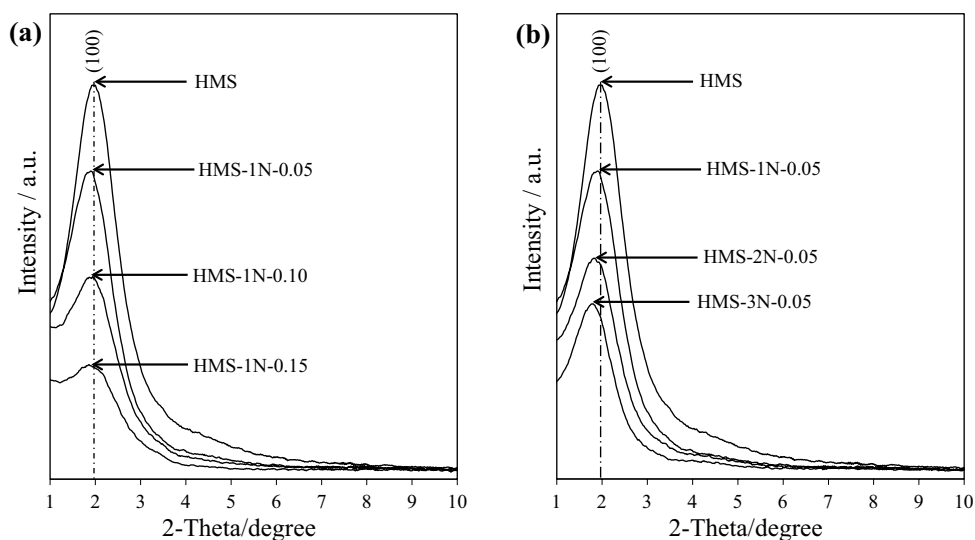


Table 1 Physicochemical properties of the pure silica HMS and HMS-NH₂ materials synthesized under various conditions

Sample ^a	d_{100}^b (nm)	a_0^c (nm)	Amine concentration (mmol _N g ⁻¹)		S_{BET}^e (m ² g ⁻¹)	S_{ext}^f (m ² g ⁻¹)	D_p^g (nm)	V_t^h (cm ³ g ⁻¹)	V_p^i (cm ³ g ⁻¹)	W_t^j (nm)
			Theoretical	Experimental ^d						
HMS	4.51	5.21	0.00	0.00	986	469	2.80	2.41	0.52	2.41
HMS-1N-0.05	4.60	5.32	0.81	0.72	627	246	2.83	1.92	0.40	2.49
HMS-1N-0.10	4.70	5.43	1.54	1.47	420	102	2.94	1.05	0.29	2.49
HMS-1N-0.15	4.75	5.49	2.20	2.16	396	136	2.96	1.00	0.21	2.53
HMS-2N-0.05	4.91	5.67	1.57	1.50	451	175	2.84	1.73	0.30	2.83
HMS-3N-0.05	5.02	5.80	2.28	2.16	272	20	2.84	0.48	0.26	2.96

^aExtracted samples^bInterplanar spacing of (100) plane (d_{100}) obtained from the XRD analysis^cThe repeat distance (a_0) between the pore centers of the hexagonal structure was calculated from $a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$ ^dDetermined by CHNS/O analyzer^eBET surface area^fExternal surface area determined from t plot curves^gPore diameter calculated using the BJH method^hTotal pore volumeⁱMesopore volume^jThe framework wall thickness was determined by subtracting the BJH mesopore size from the repeat distance between pore centers

of TEOS was catalyzed by the amine group, resulting in thicker silicate wall [44].

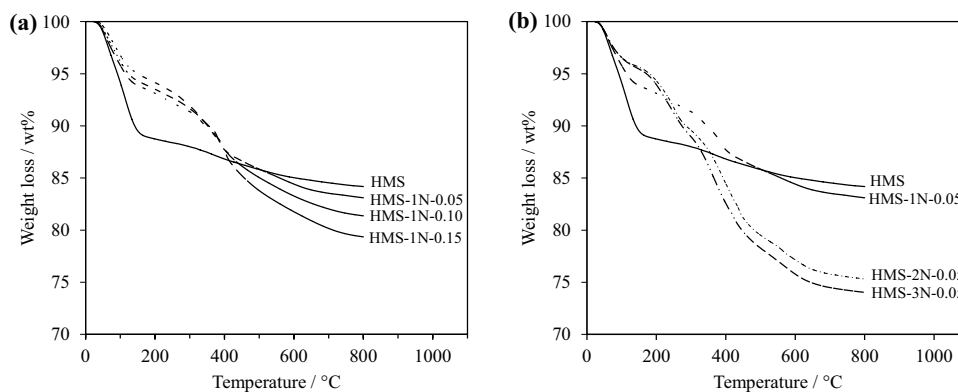
The synthesis of HMS-NH₂ with an aminopropyl group loading of 15 mol% in the presence of an EtOH-water mixture was previously reported [10], but the obtained material had completely lost its hexagonally mesostructured arrangement due to the strong H-bonding between the aminopropyl groups and the silicate species ($\equiv\text{SiO}^- \cdots \text{H}^+\text{NH}_2-$). The pre-hydrolysis of TEOS before aminosilane addition preserved the mesostructure of the resulting functionalized materials [11, 17] but had a weaker effect on the aminopropyl group content [13]. Herein, the structural ordering of the HMS-NH₂ materials was strongly determined by the THF/H₂O molar ratio. Increasing the total amount of THF added from 15 mL to 60 mL enhanced the formation of a well-ordered mesostructured HMS-1N series at a high APS loading

without a need to pre-hydrolyze the TEOS or to prolong the ageing time to obtain a high yield of incorporated aminopropyl groups (> 90%). Therefore, it seems likely that using THF as the organic solvent, instead of EtOH, decreased the H-bonding interaction between the aminosilane precursors, the amine template and the silicate species, resulting in the formation of HMS-NH₂ materials with more uniformly distributed amine-functional groups.

3.2 Thermogravimetric analysis

The TGA-derived weight loss curves of the pure silica HMS and the HMS-NH₂ materials are shown in Fig. 2. The pure silica HMS exhibited no significant weight loss in the region of 200–600 °C, suggesting that the DDA template was successfully removed by the extraction process. For

Fig. 2 TGA-derived weight loss curves of **a** the HMS-1N series prepared with different amine loading levels and **b** the HMS materials functionalized with different amine types



the HMS-1N series, the weight loss between room temperature and 150 °C corresponded to liberation of physisorbed moisture (4–7 wt%). The decomposition of residual ethoxy groups, due to the incomplete prior hydrolysis of TEOS, was also found in this temperature range [13]. The amount of moisture adsorbed decreased with increasing the APS loading, which was related to the depletion of surface silanol groups upon the functionalization. The weight loss at 160–450 °C was attributed to the decomposition of aminopropyl groups incorporated in the materials (6–8 wt%), which occurred in two steps [11]. The first step, found in the temperature range of 160–300 °C, corresponded to the decomposition of amine moieties. The second weight loss step (300–450 °C) was ascribed to the decomposition of the hydrocarbon chain of aminopropyl groups. The small weight loss (1–3 wt%) in the range of 500–650 °C was related to the decomposition of the carbon residue derived from the organo-functional groups and the dehydroxylation of the silicate networks. A substantial weight loss at 200–650 °C was observed for HMS-2N-0.05 and HMS-3N-0.05 (18–20 wt%), where their multiple-step decomposition was explained by the presence of several amine units per silane molecule [17, 21]. The weight loss in each step, as well as the overall weight loss, was systematically increased with the loading level and molecular size of the aminosilanes, confirming the presence of amine groups in HMS-NH₂.

3.3 Elemental analysis

The amine concentration, as the total amount of nitrogen ($\text{mmol}_\text{N} \text{ g}^{-1}$) determined by the CHNS/O analysis, was used to quantify the amine-functional groups present in the HMS-NH₂ materials. As shown in Table 1, the pure silica HMS had no significant amount of nitrogen, confirming that the DDA template was successfully removed by the extraction process. In case of the HMS-1N series, the amine concentration increased with the aminosilane loading level. The HMS-1N prepared with 15 mol% APS loading possessed the highest amine concentration ($2.16 \text{ mmol}_\text{N} \text{ g}^{-1}$). The yield of aminopropyl group incorporated into the HMS framework was increased from 88 to 95–98% when increasing the APS loading level from 5 to 10 to 15 mol%, which was much higher than the maximum degree of incorporation reported previously for aminopropyl-functionalized HMS (80–84%) [10, 17] and SBA-15 (83–87%) [11]. Unsurprisingly, the nitrogen content of the HMS-*n*N-0.05 series increased when using an aminosilane with a higher number of amine units per molecule in the synthesis, with the highest nitrogen content ($2.16 \text{ mmol}_\text{N} \text{ g}^{-1}$) being obtained for HMS-3N-0.05. However, based on the molecular basis, a similar amount of the different amine-functional groups was incorporated into the HMS-NH₂ materials (HMS-1N-0.05 = $0.72 \text{ mmol} \text{ g}^{-1}$, HMS-2N-0.05 = $0.75 \text{ mmol} \text{ g}^{-1}$

and HMS-3N-0.05 = $0.72 \text{ mmol} \text{ g}^{-1}$), which was not observed previously for amine-functionalized mesoporous silica materials synthesized in either water [12, 30, 45] or an EtOH-water mixture [10].

Normally, the siloxane framework accommodated aminosilanes with a larger size of amine moieties with more difficulty than APS [12]. The presence of a higher number of amine units per silane molecule possibly induced a more complex H-bonding network between the aminosilane precursors, resulting in a larger portion of the silane being aggregated amongst themselves and not simultaneously anchored with the silicate framework [45]. In our case, the aminosilanes and TEOS were dissolved in THF prior to mixing with the aqueous DDA solution and so the H-bonding interaction between aminosilane precursors, and so their aggregation, was efficiently reduced.

3.4 ATR-FTIR spectroscopy

The full-range ATR-FTIR spectra of the pure silica HMS and HMS-NH₂ materials are illustrated in the Electronic Supplementary Material (ESM) Fig. S1. All materials exhibited a large band between 1000 and 1300 cm^{-1} due to the asymmetric Si–O–Si stretching, associated with the formation of a condensed silica network, and a weak peak in the range of 940–960 cm^{-1} , corresponding to non-condensed Si–OH groups [16]. A gradual shift in the Si–O–Si band towards lower wavenumbers (from 1067 to 1038 cm^{-1}) with increasing APS loading levels probably resulted from an increased condensation of the silicate wall [23]. As shown in Fig. 3, the C–H stretching vibrations (around 2930 cm^{-1}) observed for the pristine HMS were attributed to the remnant ethoxy groups as incompletely condensed silicate species. This observation was similar to the pure silica HMS conventionally synthesized in the EtOH-water mixture [17]. The

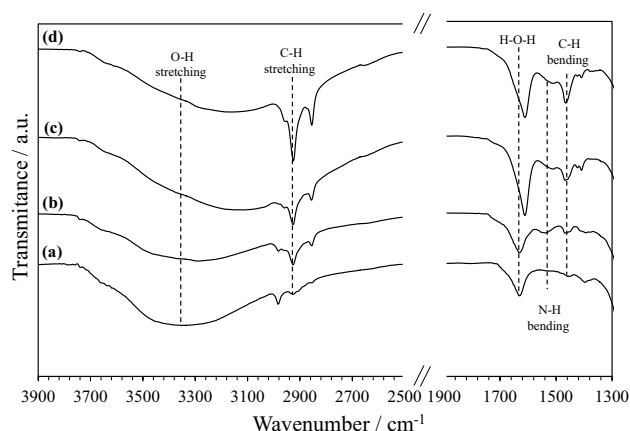


Fig. 3 ATR-FTIR spectra of the template-free (a) HMS, (b) HMS-1N-0.05, (c) HMS-2N-0.05 and (d) HMS-3N-0.05

silica particles synthesized via a sol–gel method in the presence of organic compounds usually contain residual alkoxy groups, since the hydrolysis and condensation of the silica source slows down [38].

Generally, the symmetric N–H stretching vibration of amine-functional groups is present around $3250\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$. However, the bands were not clearly observed since they were overlapped with the broad band at $2700\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, which was attributed to the O–H stretching of moisture adsorbed on the HMS-NH₂ materials [15]. The C–N stretching vibration, normally observed around $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ [24], was not resolved due to its overlapping with the Si–O–Si band ($1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) [25]. An intense band around 1630 cm^{-1} was ascribed to the O–H bending vibration of adsorbed H₂O [15, 16]. The asymmetric N–H bending of primary amine could be found in a similar region between 1580 and 1650 cm^{-1} , which became evidenced at 1610 cm^{-1} in the case of HMS-2N-0.05 and HMS-3N-0.05, whereas the symmetric N–H

bending vibration appeared at 1530 cm^{-1} and increased in its intensity with increasing content of amino groups. The presence of N–H vibration bands at low wavenumbers suggested that some amine groups were protonated, forming --NH_3^+ [10], since the template removal was carried out using acidic ethanol solution. The overall results confirmed the successful functionalization of the HMS surface with the different aminosilane types and loading levels.

3.5 Solid state ^{29}Si CP/MAS NMR spectroscopy

The successful anchoring of amine groups onto the surface of functionalized HMS materials was verified by studying the type of silica species using ^{29}Si CP/MAS NMR spectroscopy. As shown in Fig. 4, all samples exhibited three distinct signals in their chemical shifts between -80 and -120 ppm, corresponding to the different framework silica species (Q^n). The signals at -92 , -101 and -111 ppm were respectively assigned to Q^2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$), Q^3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$) and Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$). However, the presence of remnant ethoxy groups in the pristine HMS (Fig. 3) suggests that the Q^2 and Q^3 signals of HMS-NH₂ materials were somewhat related to the incompletely hydrolyzed framework silica species [46]. After the functionalization with different aminosilanes, two more signals were observed at -58 and -67 ppm, relating to the T^2 ($\text{RSi}(\text{OSi})_2(\text{OH})$) and T^3 ($\text{RSi}(\text{OSi})_3$) species, respectively, where R represents the organo-functional groups. Moreover, the relative intensities of Q^2 and Q^3 signals were concomitantly decreased. This result confirmed that the amine moieties were incorporated as a part of the siliceous wall structure [25].

The fraction of T^m species ($\Sigma T^m / \Sigma (T^m + Q^n)$) for the HMSs functionalized with APS, AEA and AEEA was 12.9, 15.6 and 17.7%, respectively (Table 2). The result cannot be interpreted as representing a higher amount of organo-functional groups incorporated when using an aminosilane with a higher number of amine units per molecule in the functionalization, since the elemental analysis indicated that the resulting HMS-NH₂ materials had a comparable content of amine moieties (Sect. 3.3). Thus, it could be explained by a reduction in the silanol groups via silica condensation catalyzed by the basicity of amine groups. Accordingly, the mesostructured siliceous framework was more condensed, with a reduced proportion of silanol groups in the presence

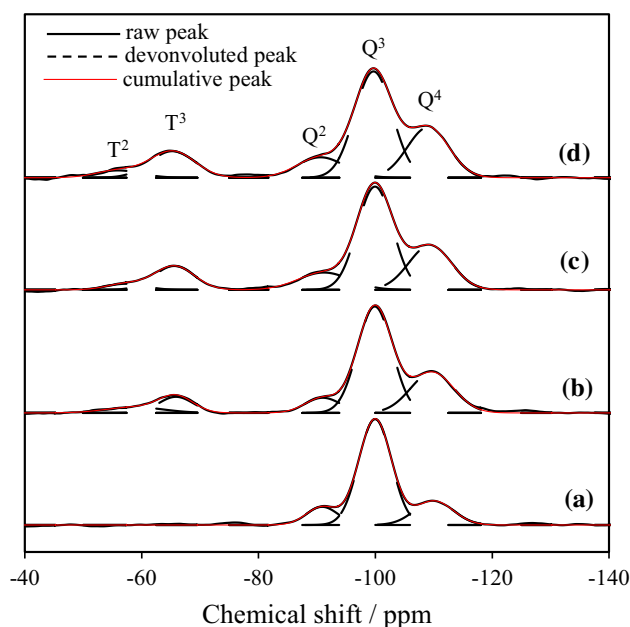
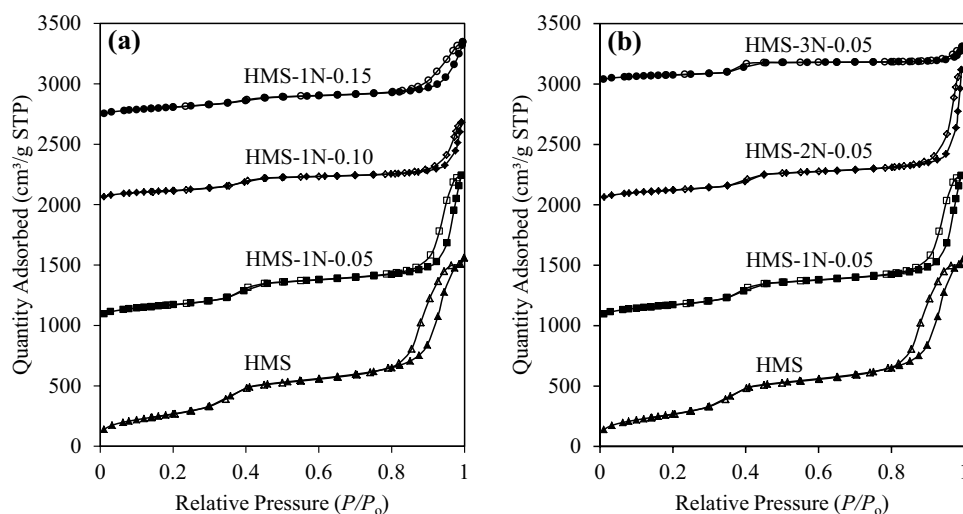


Fig. 4 ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of the template-free (a) HMS and (b–d) HMS materials functionalized with different amine types: (b) HMS-1N-0.05, (c) HMS-2N-0.05 and (d) HMS-3N-0.05

Table 2 Relative intensities of the T^m and Q^n species obtained from the deconvolution of the ^{29}Si CP/MAS NMR spectra

Sample	Si species distribution (%)					$\Sigma T^m / \Sigma (T^m + Q^n)$ (%)
	T^2	T^3	Q^2	Q^3	Q^4	
HMS	—	—	11.66	69.52	18.82	—
HMS-1N-0.05	4.82	8.09	7.86	53.52	25.71	12.91
HMS-2N-0.05	3.04	12.57	11.84	47.69	24.86	15.61
HMS-3N-0.05	3.79	13.89	11.34	46.49	24.49	17.68

Fig. 5 N_2 adsorption–desorption isotherms of the template-free **a** HMS-1N series prepared with different amine loading levels and **b** HMS materials functionalized with different amine types



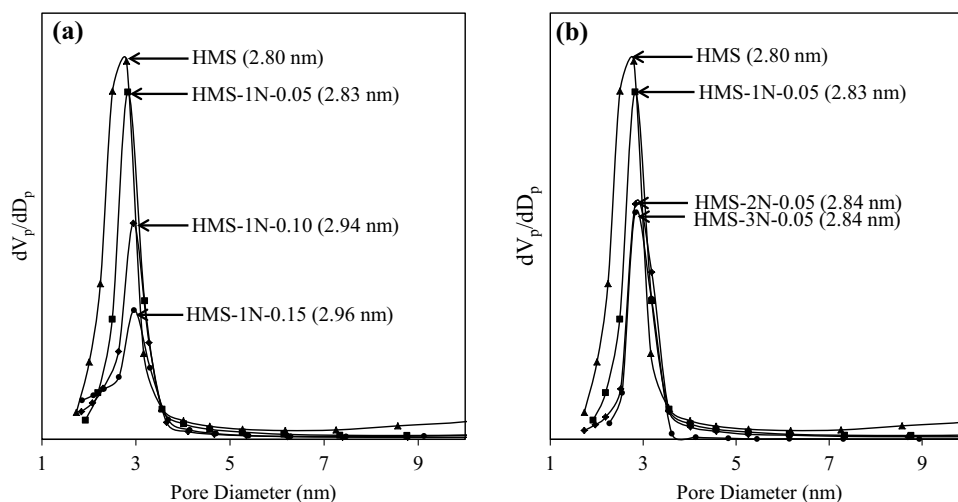
of aminosilane with a higher number of amine units per molecule [44]. This explanation was confirmed by a systematic increase in W_t with increasing the number of amine units per silane molecule (Table 1).

3.6 N_2 adsorption–desorption measurement

The N_2 adsorption–desorption isotherms of the pure silica HMS and the HMS-NH₂ materials are shown in Fig. 5, and can be classified as type IV isotherms according to the IUPAC classification. The results indicate that all samples possessed characteristics of framework-confined mesoporous materials. The HMS-NH₂ materials had a lower adsorbed volume than the pristine HMS due to the amine-functional groups occupying the mesoporous channels. The textural properties of these materials, calculated from the adsorption isotherms, are summarized in Table 1. An increase in the APS loading level or the number of amine units per silane

molecule systematically decreased the S_{BET} , V_p and V_t when compared to the pure silica HMS. As shown in Fig. 6, the BJH plots indicated that their pore sizes (2.80–2.94 nm) were practically all beyond the mesopore range. Increasing either the amount of APS added or the molecular size of aminosilanes enlarged the pore sizes of the obtained HMS-NH₂ materials. These results are in the opposite trend to those previously reported when the co-condensation of TEOS and aminosilanes was performed in either water [11, 12, 38] or an EtOH-water mixture [17]. On the one hand, the reduction of the pore diameter was related to the non-uniformity of the organo-functional groups introduced into the mesopores [12], while on the other hand, the organic precursors were drawn into the template micelles via hydrophobic interactions, resulting in pore size and unit cell contraction [47, 48]. The H-bonding between the hydrophilic amine groups of the aminosilanes and DDA molecules probably overcame the hydrophobic attraction between the hydrocarbon chains of

Fig. 6 BJH pore size distribution of the template-free **a** HMS-1N series prepared with different amine loading levels and **b** HMS materials functionalized with different amine types



Scheme 1 Schematic diagram showing the self-assembly structures of pure silica HMS and HMS materials functionalized with different amine types

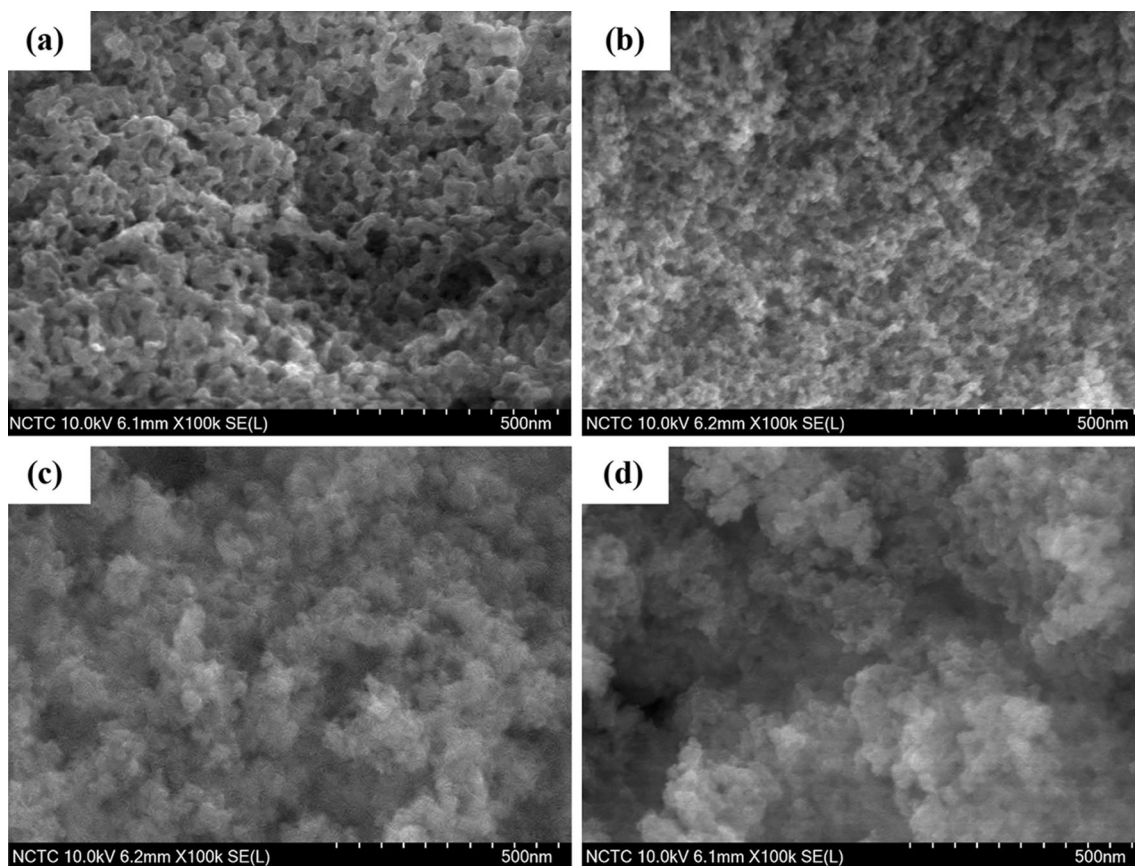
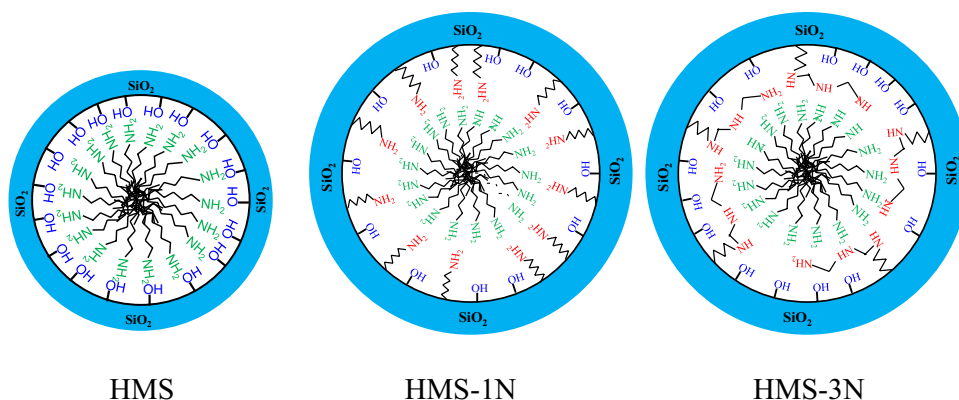


Fig. 7 FE-SEM images of the template-free **a** HMS, **b** HMS-1N-0.05, **c** HMS-1N-0.10 and **d** HMS-1N-0.15, all at a magnification of $\times 100000$

the aminosilanes and template. Moreover, the distribution of amine-functional groups in HMS was enhanced in the presence of THF as the organic solvent due to its lower polarity than EtOH and water.

Despite the fact that the aminosilanes with two or three amine units had a longer molecular chain than APS, it can be seen that the enlarged pore diameter was more dependent on the APS loading level than on the number of amine

units per molecule (Table 1). This can be accounted for by the different configurations of the aminosilanes condensed on the HMS-NH₂ surface (Scheme 1). The amine-functional groups in APS had the shortest chain, which was likely to be perpendicularly anchored on the framework surface, resulting in a direct H-bonding with the DDA template. On the other hand, for AEEA, the presence of several amine units per molecule and the longest

Fig. 8 TEM images of the template-free **a** HMS, **b** HMS-1N-0.05, **c** HMS-1N-0.10 and **d** HMS-1N-0.15, all at a magnification of $\times 150000$

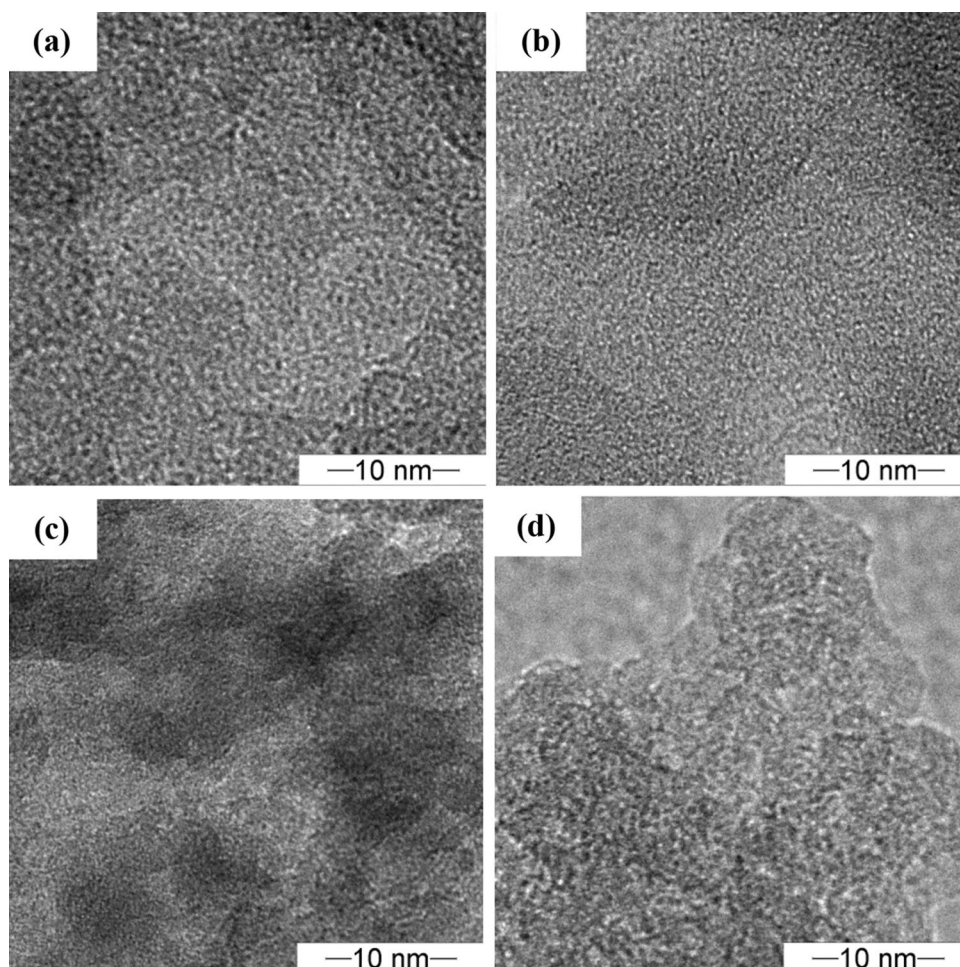
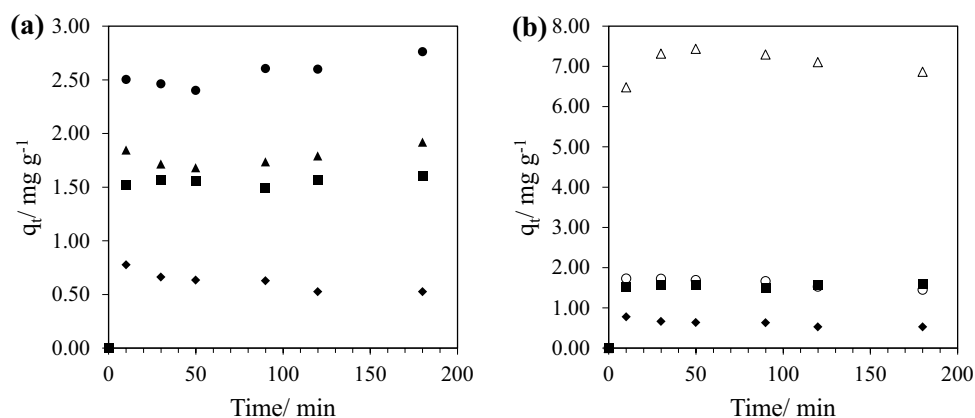


Fig. 9 CFA adsorption onto **a** the HMS-1N series prepared with different amine loading levels: (filled diamond) HMS, (filled square) HMS-1N-0.05, (filled triangle) HMS-1N-0.10 and (filled circle) HMS-1N-0.15; and **b** the HMS materials functionalized with different amine types: (filled diamond) HMS, (filled square) HMS-1N-0.05, (open triangle) HMS-2N-0.05 and (open circle) HMS-3N-0.05

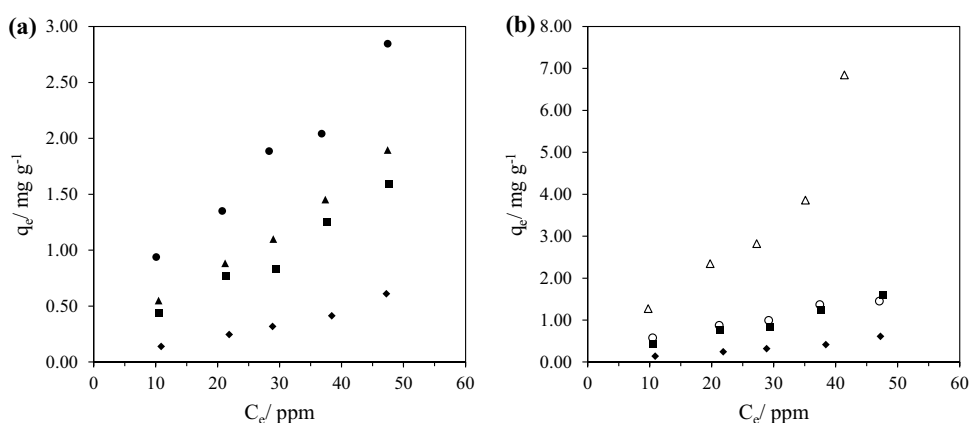


chain rendered the amine-functional groups to be aligned near the HMS surface due to their multiple H-bonding interactions with the framework silica. It is worth noting that, for a given aminosilane type and loading level, the HMS-NH₂ materials obtained from this work had a larger S_{BET} and V_p than those reported earlier [18].

3.7 Electron microscopy

The morphology of pure silica HMS and HMS-NH₂ materials was investigated by FE-SEM. As shown in Fig. 7, HMS exhibited small particles that were uniformly aggregated, generating interparticle voids with an average size of 12–25 nm (Fig. 7a). This observation was in accord

Fig. 10 Isotherms of CFA adsorption onto **a** the HMS-1N series prepared with different amine loading levels: (filled diamond) HMS, (filled square) HMS-1N-0.05, (filled triangle) HMS-1N-0.10 and (filled circle) HMS-1N-0.15; and **b** the HMS materials functionalized with different amine types: (filled diamond) HMS, (filled square) HMS-1N-0.05, (open triangle) HMS-2N-0.05 and (open circle) HMS-3N-0.05



with the N_2 physisorption isotherm consisting of a large hysteresis loop at $P/P_0 \approx 0.85$ (Fig. 5). The amine-functionalization enhanced the agglomeration of the resulting HMS- NH_2 particles (Fig. 7), since hydrolysis and condensation of TEOS were promoted via the sol-gel reaction catalyzed by the amine groups. The higher the amount of aminosilane that was loaded, the larger the agglomerate size was obtained.

The TEM images of the HMS-1N series in comparison with that of pristine HMS (Fig. 8) show that all the samples possessed uniform wormhole-like mesopores conventionally observed for the HMS materials [13]. The HMS- NH_2 samples exhibited a larger pore size and thicker wall than the pristine HMS. This result was in accord with the data obtained from the N_2 physisorption measurement (Table 1), and confirmed that the mesostructure of HMS was preserved after the functionalization at a high aminosilane loading level.

3.8 Adsorption of CFA

The pure silica HMS and HMS- NH_2 materials were examined as adsorbents in the removal of CFA from an aqueous solution. As shown in Fig. 9, the CFA adsorption reached equilibrium within 100 min. The adsorption capacities of the HMS- NH_2 materials ($1.55\text{--}7.41 \text{ mg g}^{-1}$) were higher than that of HMS (0.61 mg g^{-1}). The HMS-1N series exhibited an increased adsorption capacity from 1.59 to 2.84 mg g^{-1} when the APS loading level was increased from 5 to 15 mol%. In the HMS- $n\text{N}$ -0.05 series, the adsorption capacity was ranked in the order: HMS-2N-0.05 (7.41 mg g^{-1}) > HMS-1N-0.05 (1.59 mg g^{-1}) $\approx$ HMS-3N-0.05 (1.55 mg g^{-1}) > HMS (0.61 mg g^{-1}). The low adsorption capacity of HMS-3N-0.05 was due to its poor textural properties. The calculated parameters obtained from the pseudo- and Ritchie-second-order kinetic models and the corresponding correlation coefficients (R^2) for each adsorbent are summarized in Table S1 (ESM). The adsorption of

CFA onto the HMS- NH_2 materials was best represented by pseudo-second order kinetics, indicating that the adsorption involved chemical processes and was ascribed to electrostatic and H-bonding interactions between the amine groups and the carboxyl groups of CFA [36]. The amine groups possess basic character, which can be protonated and charged in combination with CFA under the studied conditions (pH 7). CFA ($\text{pK}_a = 2.9$) with negatively charged head groups interacts electrostatically with the positively charged ammonium sites of the amine-functional groups ($\text{pK}_b \approx 3.4$) [41], which described the adsorption mechanism of the silica-based adsorbents for CFA via an enhanced electrostatic interaction [36].

The isotherms of CFA adsorption onto the pristine HMS and HMS- NH_2 materials are shown in Fig. 10. The Langmuir and Freundlich mathematical models were applied to analyze the adsorption isotherm data, and the calculated isotherm parameters obtained are summarized in Table S2 (ESM). For all adsorbents, the Langmuir model provided a good fit for the data with better R^2 values than the case of Freundlich model. This result was in accord with the previous study in which the CFA adsorption onto amine-functionalized mesoporous silica materials was carried out at a low solute concentration [36]. It emphasized that the adsorption of CFA is rather specific for the HMS- NH_2 surface, probably via an electrostatic interaction [45]. In the HMS-1N series, q_m was well correlated with the amine concentration since a higher density of amine groups on the silica surface increased the positive electric charge density on the adsorbent surface [36]. However, HMS-2N-0.05 (12.53 mg g^{-1}) had much higher q_m than HMS-1N-0.10 (3.81 mg g^{-1}) regardless their similar nitrogen content and S_{BET} (Table 1). The result suggests that the molecular structure of amine-functional groups played a role in the enhancement of CFA adsorption. A higher number of amine units per silane molecule might provide a multi-dentate electrostatic interaction with the deprotonated carboxylic group of CFA. In the case of HMS-3N-0.05, its low q_m was not only explained by low

surface area and highly agglomerating morphology, but also the presence of H-bonding interaction between the adjacent amine-functional groups and/or between the amine groups and surface silanol groups, leading to a decrease in reactivity [12].

4 Conclusions

A series of ordered HMS-NH₂ with different aminosilane loading levels and types of amino-functional groups were successfully synthesized via direct co-condensation in the presence of THF as an organic solvent. The preserved wormhole-like mesostructure and the high degree of aminosilanes incorporated into the HMS framework were due to the relatively low polarity of THF, which decreased the H-bonding interaction between the aminosilane precursors, the amine template and the silicate species, resulting in the formation of HMS-NH₂ materials with uniformly distributed amino-functional groups. Although the surface area and pore volume of HMS-NH₂ gradually decreased with increasing aminosilane loading levels and the number of amino units per silane molecule as a general effect of surface functionalization via co-condensation, materials with a high amine concentration of 2.16 mmol g⁻¹ were achieved without a pore size shrinkage. HMS-2N-0.05 had a maximum adsorption capacity for CFA (12.53 mg g⁻¹), and shows a promising application for the adsorptive removal of CFA from aqueous solutions.

Acknowledgements The authors are grateful to the financial support from the Thailand Research Fund (TRF) through the Project No. IRG5780001 (Faculty of Science, Chulalongkorn University), the co-funding of TRF and Chulalongkorn University through the project no. RSA5880017, and the Graduate School, Chulalongkorn University to commemorate the 72nd Anniversary of His Majesty King Bhumibala Aduladeja. The technical and financial support from the Research Unit Control of Emerging Micropollutants in Environment and the Center of Excellence in Catalysis for Bioenergy and Renewable Chemicals (CBRC), Chulalongkorn University is also acknowledged.

References

1. C. Gerardin, J. Reboul, M. Bonne, B. Lebeau, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 4217–4255 (2013)
2. X. Wang, Y. Zhang, W. Luo, A.A. Elzatahry, X. Cheng, A. Alghamdi, A.M. Abdullah, Y. Deng, D. Zhao, *Chem. Mater.* **28**, 2356–2362 (2016)
3. P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **8**, 2068–2079 (1996)
4. S. Nuntang, S. Poompradub, S. Butnark, T. Yokoi, T. Tatsumi, C. Ngamcharussrivichai, *Mater. Chem. Phys.* **143**, 1199–1208 (2014)
5. V. Varela Guerrero, D.F. Shantz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 10375–10380 (2009)
6. T.M. Suzuki, T. Nakamura, K. Fukumoto, M. Yamamoto, Y. Akiyama, K. Yano, *J. Mol. Catal. A* **280**, 224–232 (2008)
7. K. Shimizu, E. Hayashi, T. Inokuchi, T. Kodama, H. Hagiwara, Y. Kitayama, *Tetrahedron Lett.* **43**, 9073–9075 (2002)
8. J. Li, X. Miao, Y. Hao, J. Zhao, X. Sun, L. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **318**, 309–314 (2008)
9. S. Loganathan, A.K. Ghoshal, *Chem. Eng. J.* **308**, 827–839 (2017)
10. L. Bois, A. Bonhomme, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin, F. Tessier, *Colloids Surf. A* **221**, 221–230 (2003)
11. X. Wang, K.S. Lin, J.C. Chan, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B* **109**, 1763–1769 (2005)
12. T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.* **14**, 951–957 (2004)
13. P.J.E. Harlick, A. Sayari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 446–458 (2007)
14. S. Srisuda, B. Virote, *J. Environ. Sci.* **20**, 379–384 (2008)
15. A. Yangui, M. Abderrabba, A. Sayari, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **70**, 111–118 (2017)
16. K. Wei, L. Shu, W. Guo, Y. Wu, X. Zeng, *Chin. J. Chem.* **29**, 143–146 (2011)
17. B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, *Microporous Mesoporous Mater.* **50**, 77–90 (2001)
18. E. Da'na, *Microporous Mesoporous Mater.* **247**, 145–157 (2017)
19. G.P. Knowles, J.V. Graham, S.W. Delaney, A.L. Chaffee, *Fuel Process. Technol.* **86**, 1435–1448 (2005)
20. J.A. Cecilia, E. Vilarrosa-García, C. García-Sancho, R.M.A. Saboya, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr., E. Rodríguez-Castellón, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **52**, 344–356 (2016)
21. V. Zelenák, M. Badaničová, D. Halamová, J. Čejka, A. Zukal, N. Murafa, G. Goerigk, *Chem. Eng. J.* **144**, 336–342 (2008)
22. J. Jiao, J. Cao, Y. Xia, L. Zhao, *Chem. Eng. J.* **306**, 9–16 (2016)
23. D.I. Kim, J.H. Park, S.D. Kim, J.Y. Lee, J.H. Yim, J.K. Jeon, S.H. Park, Y.K. Park, *Ind. Eng. Chem. Res.* **17**, 1–5 (2011)
24. S.A. Idris, C. Robertson, M.A. Morris, L.T. Gibson, *Anal. Methods* **2**, 1803–1809 (2010)
25. A.M. Ewlad-Ahmed, M.A. Morris, S.V. Patwardhan, L.T. Gibson, *Environ. Sci. Technol.* **46**, 13354–13360 (2012)
26. V. Zelenak, D. Halamova, L. Gaberova, E. Bloch, P. Llewellyn, *Microporous Mesoporous Mater.* **116**, 358–364 (2008)
27. N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, *Microporous Mesoporous Mater.* **84**, 357–365 (2005)
28. J. Wei, J. Shi, H. Pan, Q. Su, J. Zhu, Y. Shi, *Microporous Mesoporous Mater.* **117**, 596–602 (2009)
29. A. Benhamou, M. Baudu, Z. Derriche, J.P. Basly, *J. Hazard. Mater.* **171**, 1001–1008 (2009)
30. J. Aguado, J.M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascon, *J. Hazard. Mater.* **163**, 213–221 (2009)
31. C. Argyo, V. Weiss, C. Bräuchle, T. Bein, *Chem. Mater.* **26**, 435–451 (2014)
32. N.H.N. Kamarudin, A.A. Jalil, S. Triwahyono, N.F.M. Salleh, A.H. Karim, R.R. Mukti, B.H. Hameed, A. Ahmad, *Microporous Mesoporous Mater.* **180**, 235–241 (2013)
33. M.M. Ayad, N.A. Salahuddin, A.A. El-Nasr, N.L. Torad, *Microporous Mesoporous Mater.* **229**, 166–177 (2016)
34. R. Lopez-Serna, A. Jurado, E. Vazquez-Sune, J. Carrera, M. Petrovic, D. Barcelo, *Environ. Pollut.* **174**, 305–315 (2013)
35. U. Hass, U. Duennbier, G. Massmann, *Water. Res.* **46**, 6013–6022 (2012)
36. N. Suriyanon, J. Permrungruang, J. Kaosaiphun, A. Wongrueng, C. Ngamcharussrivichai, P. Punyapalakul, *Chemosphere* **136**, 222–231 (2015)
37. A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, *Adv. Mater.* **12**, 1403–1419 (2000)
38. A.S. Maria Chong, X.S. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **107**, 12650–12657 (2003)
39. Y. Ho, *Water Res.* **34**, 735–742 (2000)
40. A.G. Ritchie, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **73**, 1650–1653 (1977)

41. C. Gao, H. Qiu, W. Zeng, Y. Sakamoto, O. Terasaki, K. Sakamoto, Q. Chen, S. Che, *Chem. Mater.* **18**, 3904–3914 (2006)
42. J. Hu, W. Shan, W. Zhang, Y. Zhang, Y. Tang, *Microporous Mesoporous Mater* **129**, 210–219 (2010)
43. M.H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.* **11**, 3285–3295 (1999)
44. N. Hüsing, U. Schubert, R. Mezei, P. Fratzl, B. Riegel, W. Kiefer, D. Kohler, W. Mader, *Chem. Mater.* **11**, 451–457 (1999)
45. N. Suriyanon, P. Punyapalakul, C. Ngamcharussrivichai, *Mater. Chem. Phys.* **149**, 701–712 (2015)
46. E. Miloskovska, C. Friedrichs, D. Hristova-Bogaerds, O. Perse-nair, M. van Duin, M.R. Hansen, G. de With, *Macromolecules* **48**, 1093–1103 (2015)
47. Y. Mori, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **13**, 2173–2178 (2001)
48. M. Kruk, T. Asefa, M. Jaroniec, G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6383–6392 (2002)

Manuscript Number:

Title: Tunable mesoporosity and hydrophobicity of natural rubber/hexagonal mesoporous silica nanocomposites

Article Type: Full length article

Keywords: Natural rubber; Hexagonal mesoporous silica; Nanocomposite; Hydrophobicity; Primary amine template

Corresponding Author: Dr. Chawalit Ngamcharussrivichai, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Chulalongkorn University

First Author: Sakdinun Nuntang

Order of Authors: Sakdinun Nuntang; Satit Yousatit; Toshiyuki Yokoi; Chawalit Ngamcharussrivichai, Ph.D.

Abstract: Polymer/silica nanocomposites with diverse mesoporosity and hydrophobic properties have actual and potential applications in the area of catalysis, adsorption and drug delivery. The present work reports a simple but efficient approach to tune the mesostructure and hydrophobicity of natural rubber (NR)/hexagonal mesoporous silica (HMS) nanocomposites synthesized via the in situ sol-gel technique in the presence of different primary amines ($C_nH_{2n+1}NH_2$, $n = 8, 10, 12, 14$ and 16) as structural templating agents. The change in the mesostructure ordering and textural properties of the NR/HMS nanocomposites with different template sizes was similar to that for the pure silica HMS series. Powder X-ray diffraction and transmission electron microscopy analyses revealed an expansion of the hexagonal unit cell and channel wall thickness of the nanocomposites due to the incorporated rubber molecules. Using amine templates with longer alkyl chains provided NR/HMS materials with a higher NR content at 13.7–15.6 wt.% but decreased the rubber phase dispersion and hydrophobic properties. X-ray photoelectron spectroscopy indicated that the amount of NR exposed at the composite's surface was 7.99–9.48 wt.%, while the remaining NR was incorporated into the mesostructured silicate framework and/or entrapped in the mesopores. The hydrophobic interaction between the NR molecules and the alkyl chains of primary amine template was probably a crucial factor that determined the rubber phase dispersion, and so the hydrophobic character, in the NR/HMS nanocomposites.



Chulalongkorn University

*Department of Chemical Technology, Faculty of Science
Phayathai Rd., Patumwan, Bangkok 10330, THAILAND*

June 29, 2018

Professor Wolfgang N. Schmidt, Editor-in-Chief

Microporous and Mesoporous Materials

Max Planck Institute (MPI) für Kohlenforschung

Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470, Mülheim an der Ruhr

Germany

Dear Professor Schmidt,

We are submitting the enclosed manuscript entitled **“Tunable mesoporosity and hydrophobicity of natural rubber/hexagonal mesoporous silica nanocomposites”** for the publication as original research paper in *Microporous and Mesoporous Materials*.

Polymer/silica nanocomposites with diverse porosity and hydrophobic properties find applications in the area of catalysis, adsorption and drug delivery. The hydrophobic properties control their dispersibility in water and organic solvents, and enhance the interaction with organic guest molecules, while the textural properties determine the molecular transport and sorptive capacity. The mesostructured NR/HMS nanocomposites, developed by our group, are a new class of mesoporous organic/silica hybrid materials, which showed potential uses as catalyst supports and adsorbents in previous works. Herein, we reported for the first time a simple but efficient *in situ* sol-gel approach to tune the mesoporosity and hydrophobicity of NR/HMS materials by varying type of primary amines (C_8 – C_{16}) as templates. It was found that the molecular size of amine templates not only affected the mesostructure and the mesoporosity, but also the rubber phase distribution and the hydrophobic properties of these nanocomposites. The results obtained from this work pave the way for designing and preparing polymer/silica nanocomposites as catalyst supports, adsorbents or drug carriers.

We believe that the contents of this manuscript suit for the publication in *Microporous and Mesoporous Materials*. All authors agree to the submission. The manuscript has not been previously published, is not currently submitted for review to any other journal, and will not be submitted elsewhere before a decision is made by this journal.

Please let me know your judge at the earliest convenience.

Sincerely yours

Chawalit Ngamcharussrivichai

TEL: +662-218-7528, +662-218-7523-5

FAX: +662-255-5831

E-mail: Chawalit.Ng@chula.ac.th

Reviewer Suggestion

Dr. Masaru Ogura
The University of Tokyo
e-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

Dr. Takashi Kamegawa
Graduate School of Engineering, Osaka University
e-mail: kamegawa@mat.eng.osaka-u.ac.jp

Dr. Michael Ryan Hansen
Max Plank Institute for Polymer Research, Germany
e-mail: mrh@chem.au.dk

Dr. Yafei Zhang
National Key Laboratory of Nano/Micro Fabrication Technology, Shanghai Jiao Tong
University, China
e-mail: yfzhang@sjtu.edu.cn

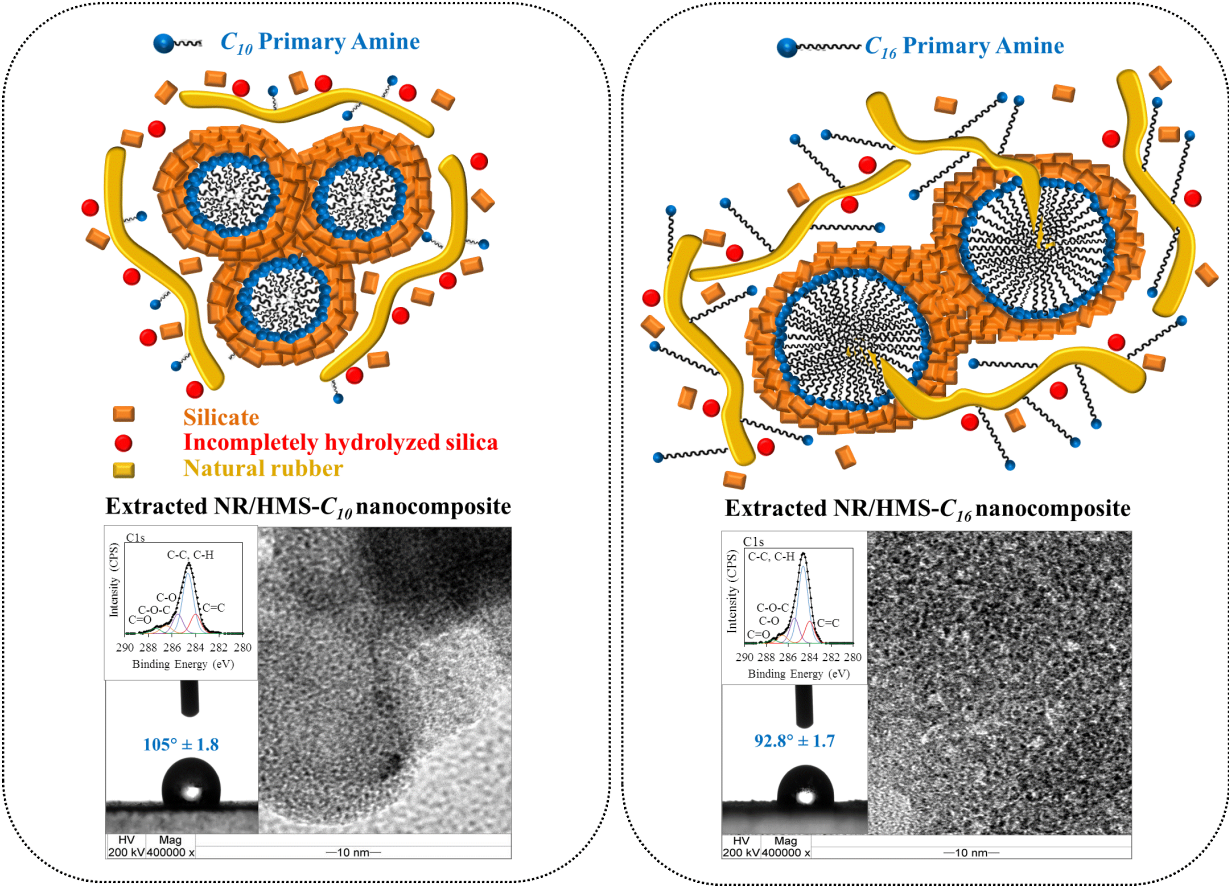
Dr. En-Tang Kang
Department of Chemical and Environmental Engineering, National University of Singapore
e-mail: cheket@nus.edu.sg

Highlights

- A series of NR/HMS nanocomposites were synthesized via *in situ* sol-gel method.
- Their mesoporosity and hydrophobicity varied with type of primary amine template.
- Using longer amine templates enhanced the rubber content but lowered dispersion.
- Using shorter amine templates gave the materials with more hydrophobic surface.

Graphical Abstract

Effect of Primary Amine Template Size



Tunable mesoporosity and hydrophobicity of natural rubber/hexagonal mesoporous silica nanocomposites

Sakdinun Nuntang,^a Satit Yousatit,^b Toshiyuki Yokoi,^c Chawalit Ngamcharussrivichai^{b,d,e,*}

^a *Industrial Chemistry and Textile Technology Programme, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand*

^b *Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand*

^c *Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan*

^d *Center of Excellence in Catalysis for Bioenergy and Renewable Chemicals (CBRC), Chulalongkorn University, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand*

^e *Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETROMAT), Chulalongkorn University, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand*

*Corresponding author .Tel+ :66-2218-7528; Fax+ :66-2255-5831

E-mail: Chawalit.Ng@Chula.ac.th (C. Ngamcharussrivichai)

Abstract

Polymer/silica nanocomposites with diverse mesoporosity and hydrophobic properties have actual and potential applications in the area of catalysis, adsorption and drug delivery. The present work reports a simple but efficient approach to tune the mesostructure and hydrophobicity of natural rubber (NR)/hexagonal mesoporous silica (HMS) nanocomposites synthesized via the *in situ* sol-gel technique in the presence of different primary amines ($C_nH_{2n+1}NH_2$, $n = 8, 10, 12, 14$ and 16) as structural templating agents. The change in the mesostructure ordering and textural properties of the NR/HMS nanocomposites with different template sizes was similar to that for the pure silica HMS series. Powder X-ray diffraction and transmission electron microscopy analyses revealed an expansion of the hexagonal unit cell and channel wall thickness of the nanocomposites due to the incorporated rubber molecules. Using amine templates with longer alkyl chains provided NR/HMS materials with a higher NR content at 13.7–15.6 wt.% but decreased the rubber phase dispersion and hydrophobic properties. X-ray photoelectron spectroscopy indicated that the amount of NR exposed at the composite's surface was 7.99–9.48 wt.%, while the remaining NR was incorporated into the mesostructured silicate framework and/or entrapped in the mesopores. The hydrophobic interaction between the NR molecules and the alkyl chains of primary amine template was probably a crucial factor that determined the rubber phase dispersion, and so the hydrophobic character, in the NR/HMS nanocomposites.

Keywords : Natural rubber; Hexagonal mesoporous silica; Nanocomposite; Hydrophobicity; Primary amine template

1. Introduction

Hexagonal mesoporous silica (HMS) is a class of silica-based mesostructured materials that are synthesized via a neutral-templated self-assembly of primary amines as structure-directing agents and silica precursors under neutral conditions. In addition to having a large surface area and narrow pore size distribution, they possess a wormhole-like framework that is comprised of randomly packed cylindrical pores that facilitates intraparticle diffusion and adsorption [1,2]. Compared to other siliceous mesoporous materials synthesized via an electrostatic pathway, HMS exhibits thicker silica walls and a higher degree of framework condensation, which is very beneficial for its high thermal stability. Moreover, HMS possesses mesopore domains of a relatively short length (0.6–0.9 nm), as estimated from the mesopore volume and Brunauer-Emmett-Teller surface area, when compared to MCM-41 and SBA-15 (range of 0.8–1.8 nm) [3,4]. The amine template occluded in the as-synthesized HMS is easily removed by solvent extraction, resulting in a high density of surface silanol groups in the final material. These advantageous properties encourage the utilization of HMS in the field of adsorption and drug delivery [5–7].

Hybrid organic/silica materials with a high mesoporosity and selective functionalities have attracted a considerable amount of attention in a broad area of applications [8]. There are four main pathways by which the mesoporous organic/silica hybrid materials are synthesized: (i) functionalization of the siliceous surface using organosilanes [9]; (ii) incorporation of organic moieties into the silica framework using bridged organosilica precursors, such as periodic mesoporous organosilicas [10]; (iii) direct introduction of a polymeric compounds into the mesoporous channels [11]; and (iv) fabrication of mesoporous materials with polymer/silica nanocomposite framework [12]. Their hydrophobic properties control their dispersibility in water

and organic solvents [13,14], and enhance their interaction with organic guest molecules [15,16]. These materials were demonstrated to have potential roles for pharmaceutical residues recovery [6], immobilizing biomolecules [17–19] and anticancer agent carrier [20–22].

Mesoporous nanocomposites constituted of natural rubber (NR) dispersed in the wormhole-like mesostructure of HMS, namely NR/HMS, which are synthesized via the *in situ* sol-gel technique, are a new class of mesoporous organic/silica hybrid materials [23]. The primary amine not only acts a structure-directing agent for the self-assembled silica, but the amine group basicity also catalyses the sol-gel reaction. The presence of rubber molecules in the resulting NR/HMS nanocomposites improves the framework hydrophobicity; while a high amount of surface silanol groups remain inside the mesopore channel [23]. Consequently, NR/HMS composites can be directly functionalized with propylsulfonic acid groups to obtain mesoporous solid acids with hydrophobic properties [24]. In addition to the active moieties, the performance of functionalized mesoporous silicas in catalysis, adsorption and drug delivery is strongly determined by their surface area, mesoporosity and morphology [25–27]. Although research has been devoted to tune the textural properties and/or morphology of pure silica HMS by varying the surfactant sizes [28–30] or adding co-solvents [29], controlling the mesoporosity and hydrophobicity of polymer/silica nanocomposites synthesized via the neutral-templated self-assembly route has not been reported.

In the present work, the effect of the alkyl chain length of the template primary amines ($C_nH_{2n+1}NH_2$, $n = 8, 10, 12, 14$ and 16) on the physicochemical properties of the resulting NR/HMS nanocomposites were systematically investigated. It was found that the molecular size of amine templates not only affected the mesostructure and the mesoporosity, but also the rubber phase distribution and the hydrophobic properties of these nanocomposites. The results obtained

from this work pave the way for designing and preparing polymer/silica nanocomposites with tunable mesoporosity and hydrophobicity, which could be applied as catalyst supports, adsorbents or drug carriers.

2 .Experimental

2.1 Materials and chemical reagents

Tetraethyl orthosilicate (TEOS; AR grade, 99%) and the primary amines used in this study, including octylamine (C_8 ; AR grade, 99%), decylamine (C_{10} ; AR grade, 99%), dodecylamine (C_{12} ; AR grade, >99%), tetradecylamine (C_{14} ; AR grade, 95%) and hexadecylamine (C_{16} ; AR grade, 98%), were purchased from Sigma-Aldrich. Tetrahydrofuran (THF; AR grade, 98%) was obtained from QREC Chemicals Co., Ltd. Sulfuric acid (H_2SO_4 ; AR grade, 98%) and absolute ethyl alcohol (AR grade, 99.5%) were purchased from Merck Millipore Ltd .Technically specified NR Standard Thai Rubber (STR) 5L was supplied by the Thai Hua Chumporn Natural Rubber Co., Ltd., Thailand. All materials and reagents were used without further purification.

2.2 Synthesis of HMS and NR/HMS nanocomposites

A series of NR/HMS nanocomposites were synthesized using different primary amine templates via the *in situ* sol-gel technique as previously reported [23]. In a typical synthesis, 0.5 g of NR sheet was soaked in 10 g of TEOS at room temperature for 16 h. The resulting swollen NR was weighed to determine the amount of TEOS uptake (≈ 1.8 g), and then dissolved in THF (13.34 g) under vigorous stirring overnight. To this homogeneous mixture, the desired primary amine and an additional amount of TEOS (≈ 8.7 g) were slowly added under stirring. After 1 h,

deionized water was added into the mixture and stirring was continued at 40 °C for 3 h. The molar gel composition of the synthesis mixture was 0.10 TEOS: 0.04 primary amine: 5.89 H₂O: 0.37 THF: 0.01 NR. A white gel formed and was then precipitated in 100 mL of ethanol. The solid product was recovered by filtration, thoroughly washed with ethanol and dried under vacuum at 60 °C for 2 h. Finally, the amine template was extracted from the as-synthesized nanocomposite by treatment in 0.05 M H₂SO₄/ethanol solution at 70 °C for 4 h. The composite obtained was hereafter designated as NR/HMS- C_n , where n represents the number of carbon atoms of the primary amine used. Using the same procedure, a series of pure silica HMS materials were synthesized in the presence of various primary amines. The molar composition applied to this case was similar to that used in the NR/HMS synthesis, but excluding the NR addition.

2.3 Characterization of HMS and NR/HMS nanocomposites

Powder X-ray diffraction (XRD) was used to analyze the mesostructures of the pristine HMS and NR/HMS nanocomposites. The XRD pattern was acquired on a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer with Cu K α radiation. The X-ray source was operated at 40 kV and 40 mA, and the measurement was scanned from $2\theta = 0.5^\circ$ to 10° with a step size of 0.02° and a count time of 1 s. The repeating distance (a_0) between the pore centers of the hexagonal structure was calculated from the XRD data using the formula $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$, where d_{100} is the interplanar spacing of the (100) plane.

To determine the NR content of the nanocomposite materials, thermogravimetric/differential thermogravimetric (TG/DTG) analysis was performed on a PerkinElmer Pyris

Diamond thermogravimetric analyzer. The sample (≈ 10 mg) as heated from room temperature to $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ at $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under a dry air flow (50 mL min^{-1}).

The morphology and mesostructure of the materials were investigated by transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL 2010 transmission electron microscope at an accelerating voltage of 200 kV . Prior to the analysis, a small amount of sample powder was diluted 20-fold with ethanol. The mixture ($10\text{ }\mu\text{L}$) was then dropped on a 400-mesh copper grid with a carbon supportive layer and allowed to dry at room temperature. The TEM observation was performed at magnifications of $50000\times$ and $200000\times$. For osmium tetroxide (OsO_4) staining, the sample grid was equilibrated with saturated vapor of 1% (w/v) OsO_4 aqueous solution overnight before the TEM observation.

The textural properties of HMS and NR/HMS series were measured at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ by the nitrogen (N_2) adsorption-desorption technique using a Micrometrics ASAP 2020 instrument. A template-free sample (≈ 50 mg) was heated under vacuum at $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h to remove moisture and organic impurities, and then accurately weighed prior to the measurement. The adsorption data in the relative pressure (P/P_0) range of $0.02\text{--}0.2$ was used to determine the specific surface area according to the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. Pore size distribution was calculated by Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pore analysis using the desorption branch data. The total pore volume (V_t) was obtained from the accumulative volume of N_2 adsorbed at a P/P_0 of about 0.990 . The t -plot method was used to estimate the external surface area (S_{ext}). The primary mesopore volume (V_p) was calculated from the slope of linear portion of the t -plot in the relative pressure range above which N_2 was condensed inside the primary mesopores.

The chemical composition of HMS and NR/HMS surface was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS spectra were recorded on a Kratos Axis Ultra DLD

X-ray photoelectron spectrometer equipped with a monochromatic small-spot X-ray source of an aluminum anode ($\text{Al } K_{\alpha} = 1486.6 \text{ eV}$) operating at 15 kV and 10 mA. Survey scans were measured at a spot size of 400 μm and a constant pass energy of 200 eV. The C1s signal at 284.6 eV, corresponding to adventitious carbon, was used for calibration of the binding energy scale. The high resolution XPS signals were deconvoluted using Origin version 8.5.

Water adsorption-desorption and water-contact angle measurements were applied to investigate the hydrophobic properties of pure silica HMS and NR/HMS nanocomposites. The water adsorption and desorption were measured at 25 °C using a BEL Japan BELSORP-max instrument. The sample was pretreated in a similar manner to the N_2 physisorption measurement. The monolayer adsorbed volume of water (V_m) as obtained from the adsorption data at a P/P_0 of below 0.2. The water contact angle was examined at room temperature using a Ram-éHart Model 200-F1 standard goniometer. Water was dropped onto a powder sample, and the droplet dimensions were analyzed by a Dropimage Standard software. The results are reported as the average of five experiments per sample.

3. Results and discussion

3.1 Rubber content of NR/HMS nanocomposites

The weight loss and DTG curves of different NR/HMS nanocomposites are shown in Figure 1 and the Supplementary Information (SI) Figure S1. All NR/HMS nanocomposites revealed a three-step weight loss. The weight loss observed below 200 °C was due to removal of moisture and small organic molecules. The decomposition of NR molecules was observed in the temperature range of 200–400 °C [23]. Finally, the small weight loss in the range of 450–650 °C was related to the decomposition of carbon residue and the water released from dehydroxylation

of surface silanol groups. The NR content of the nanocomposites synthesized using different amine templates is summarized in Table 1. Increasing the alkyl chain length of the template molecules from C_8 to C_{16} resulting in a slight increase in the amount of NR within the NR/HMS samples, while the silica content of the nanocomposites was gradually decreased from 86.3 to 84.4 wt.% on a dry basis.

At the same molar gel composition, the yield and geometry of silica generated via the sol-gel process were determined by the synthesis solution pH [31,32]. Dissolving each primary amine template in a THF: water solution gave mixtures with a similar pH range (10.8–11.5), which might not significantly influence the nanocomposite composition. Another possible explanation was related to the hydrophobic interaction between the NR molecules and the alkyl chains of the primary amine template. This is because NR is composed of poly(*cis*-1,4-isoprene) molecules with a broad range of molecular weight [33], and those with short chains are highly soluble in THF. Probably, the large C_{14} and C_{16} amines drew the NR molecules into the mesostructured composite via hydrophobic interactions. In support of this, previous work has suggested that the NR matrix was more accessible to amines of a larger size due to hydrophobic effects [34].

3.2 Structural properties and morphology

Figure 2 compares the XRD patterns of the pure silica HMSs and NR/HMS nanocomposites synthesized using different amine molecules. The HMS and NR/HMS series mainly exhibited a wormhole-like hexagonal mesostructure, as evidenced by the (100) diffraction peak appearing in the 2θ range of 1.0–3.0°. For the same amine template, the NR/HMS composites had a less intense and broader peak than the HMS series, since the

presence of polymeric molecules in the synthesis mixture perturbed the self-assembly of surfactant micelles and the silica precursors [14], and lowered the degree of silicate condensation [35]. The materials synthesized with longer alkyl chain templates possessed a better ordered hexagonal arrangement. This was explained by the enhanced degree of hexagonal packing of micelles, since increasing the hydrophobic chain length of the template molecules decreased the packing parameter ($g = V/(a_0l)$, where V is the total volume of hydrophobic area, a_0 is hydrophilic head group area and l is the kinetic surfactant tail length) [29,36]. In addition, HMS- C_{14} and HMS- C_{16} exhibited a weak second diffraction peak at a 2θ value of around $3.0\text{--}4.0^\circ$, which likely corresponded to a lamellar mesophase [37]. In accord, Hu et al. found that using long-chain amines as the templates and a low alcohol/water ratio favored the formation of a flat lamellar micelle [29].

As a result of the increased micelle volume, using the longer amine templates increased the d_{100} and a_0 of the hexagonal mesostructure up to 1.45- and 1.36-fold for the HMSs and NR/HMS composites, respectively, (Table 1). The NR/HMS composites exhibited a slightly larger a_0 than the HMS series when the primary amines of $C_8\text{--}C_{12}$ were used as the templates, while those synthesized with C_{14} and C_{16} amines showed the opposite trend. Previous work indicated that the incorporation of NR molecules into the less condensed silicate framework increased the pore wall thickness (W_T) of the NR/HMS materials [23,38]. Compared to the HMS series synthesized with the same templates, the nanocomposite formation increased the W_T by 12%, 18% and 48% for NR/HMS- C_8 , NR/HMS- C_{10} and NR/HMS- C_{12} , respectively, whereas further increasing the template size to C_{14} and C_{16} amines decreased the W_T increment to 19% and 28%, respectively. Moreover, NR/HMS- C_{14} and NR/HMS- C_{16} had a similar W_T to

NR/HMS- C_8 . This result indicates that the incorporation of NR into the silicate framework of nanocomposites was somewhat restricted in the presence of the C_{14} and C_{16} amine templates.

The extent to which the NR molecules were incorporated into the mesostructured silica was determined by the distribution of non-hydrolyzed ethoxy groups, which act as hydrophobic linkers between the rubber chains and the silica matrix [38]. Pre-swelling the NR sheet in TEOS promoted an intimate contact between the polyisoprene molecules and the ethoxy groups and allowed a high dispersion of the primary amine template into the NR phase. However, the hydrophobic interaction between the polymer molecules and alkyl chains of the surfactant altered the critical micelle concentration of surfactant, as demonstrated by Goddard [39], and so should affect the dispersion of NR in the synthesis mixture during the organic-inorganic self-assembly and in the resulting mesostructured NR/silica nanocomposites.

The TEM images of the pure silica HMSs and NR/HMS composites synthesized using C_{10} , C_{14} and C_{16} amines, as representative samples, are compared in Figure S2 (SI). These materials exhibited uniform, framework-confined mesopores with a wormhole-like structure. The formation of NR/silica composites enhanced the agglomeration of particles. This is not only related to the nondirectional aggregative growth of mesoporous silica particles via the neutral-templated self-assembly route [40], but also to the very small composite particles with a highly defective surface derived from a somewhat lower degree of silicate condensation [41].

The TEM images were analyzed for mesoporous channels distribution and thickness using the ImageJ software (version 1.46). As shown in Figure 3, the grey color represents the silica wall, while the green color highlighted the mesoporous channels. Increasing the template size markedly enlarged the pore channel of the HMSs, but the presence of NR molecules in the NR/HMS composites resulted in a reduced extent of the channel size increment. This result

supported the dependence of D_p on the amine template type, as determined from the N_2 physisorption measurement (Table 1), where changing the template from C_{10} to C_{14} and C_{16} increased the D_p by 39% and 78%, respectively, for the HMS series, and by 28% and 63%, respectively, for the NR/HMS series. One possible explanation is that some NR molecules were entrapped in the mesopores of the nanocomposites. Unfortunately, the rubber phase cannot be directly observed by electron microscopy due to the low atomic weight of C and H, the main elements of NR.

To reveal the rubber phase dispersion in the NR/HMS nanocomposites, OsO_4 staining was applied prior to the TEM analysis. The OsO_4 vapor reacts with the unsaturated carbon-carbon ($C=C$) bonds of *cis* 1,4-isoprene units in NR to form a five-membered ring osmate esters on the polymer chains [42], and so increases the elemental contrast between the stained rubber molecules and silicate framework. As shown in Figure 4, the black spots represent the stained rubber phase, while the mesopores were observed as bright wormhole-like channels. The NR/HMS- C_{10} exhibited a relatively well dispersed NR phase in the mesostructured framework compared to the nanocomposites synthesized with larger amine templates. This could be ascribed to the hydrophobic interaction between the primary amine tails and the NR molecules, which drew the rubber chains into the micelle template, and was promoted by the amines with longer alkyl chains. As a result, the NR chains were partially entrapped in the composite mesopores and/or deposited near the pore mouth. In addition, well-ordered lamellar structures randomly dispersed in NR/HMS- C_{16} (Figure 4C) were ascribed to the crystalline folded-chain lamellae of rubber molecules (<10 nm in length) [43], which were probably induced by the trapped entanglement of rubber chains in the silicate framework. This observation indicated the presence of NR entrapped in the silicate framework, and exposed at the nanocomposite surface and is in

accord with the model of *in situ* generated sol-gel silica particle in ethylene-propylene diene rubber proposed by Miloskovska et al. [35].

The entrapped rubber chain not only interacted with Si–O–Si inside the silica particles, but also penetrated the silica particles and was exposed at the silica surface. From these results, it is clear that the amine templates with different alkyl chain lengths can be used to control the framework wall thickness, the number of accessible pores and the dispersion of rubber molecules, all of which are crucial factors to sustain the release of drug molecules from mesostructured silica carriers [4].

3.3 Textural properties

The N₂ adsorption-desorption isotherms of the HMS and NR/HMS series are shown in Figure 5. The HMS materials displayed type IV isotherms according to the IUPAC classification, which is characteristic of framework-confined mesoporous materials. The pore diameter of the pure silica HMS was systematically controlled by varying the template chain length (Figure 6A), which enhanced the mesopore volume (V_p) (Table 1). Using the shorter alkyl chain amines (C_8 - C_{10}) as templates gave a mesostructured silica with a higher surface area compared to the HMSs synthesized with long-chain surfactants. These results are in accord with the work reported by Tanev and Pinnavaia, who demonstrated tuning of wormhole-like mesopores of HMS, synthesized in ethanol, in the presence of different primary amine templates [36]. However, that the S_{BET} values of the pure silica HMSs obtained in this work were lower than theirs is due to the effect of solvent polarity [44]. Furthermore, increasing the molecular size of the amine template used in the HMS synthesis lengthened the mesoporous channels from 0.46 to 1.18 nm (Table 1).

This was attributed to the enhanced degree of hexagonal micelle packing, which was promoted by the long-chain surfactant templates [29].

The formation of NR/HMS nanocomposites reduced the N_2 adsorbed volume (Figure 5B) and broadened the pore size distribution (Figure 6B), especially for NR/HMS- C_{14} and NR/HMS- C_{16} , which was explained by the presence of partially entrapped rubber chains inside the mesopores, as observed in the TEM images (Figure 4). The enhanced S_{ext} is characteristic of mesostructured NR/HMS materials, related to their smaller particle sizes, since the hydrolysis and condensation of TEOS were impeded in the presence of the rubber phase [34]. The mesoporosity of the NR/HMS nanocomposites was systematically altered by changing the molecular size of the primary amine templates. When compared to the pure silica HMSs synthesized with the same amine, the NR/HMS series possessed a smaller S_{BET} , D_p and V_p as well as the estimated length of mesoporous channels (Table 1). The reduction in D_p was large when the rubber molecules present in the synthesis mixture perturbed the formation of micelle template and self-assembled organic-inorganic mesophase [14]. Moreover, this is presumably related to hydrophobic interactions between the NR chains and the alkyl chains of the amine templates, which induced some rubber molecules into the mesopores of the resulting nanocomposites.

3.4 Surface chemical composition

The chemical composition of the NR and silica present on the surface of NR/HMS nanocomposites was evaluated by XPS analysis. The wide-scan XPS results indicated that these materials consisted of Si, C and O species without the signal of N derived from the amine templates (Figure 7A). Table 2 summarizes the peak assignment and the atomic concentration of

each chemical species. The C1s signal was deconvoluted to five peaks (Figure 7B). The signals at 284 and 284.6 eV were assigned to the C=C and C–C/C–H bonds, respectively, which constituted the rubber backbone [35]. The signals at 285.5, 286.5 and 287.4 eV were attributed to the C–O, C–O–C and C=O bonds, respectively, representing some ester groups originally found in the raw NR sheet [45]. The C content of these nanocomposites slightly increased as the template chain length did, where NR/HMS- C_{10} , NR/HMS- C_{14} and NR/HMS- C_{16} had a C concentration of 12.34, 13.53 and 14.35 at.%, respectively, (Table 2). This trend correlated well with the bulk rubber content determined by the TGA analysis (Table 1). Based on the XPS result, the amount of NR exposed at each composite's surface was estimated to be 7.99, 8.76 and 9.48 wt.% for NR/HMS- C_{10} , NR/HMS- C_{14} and NR/HMS- C_{16} , respectively. Combined with the TGA result, 44.5, 43.1 and 39.2 wt.% of the NR phase in NR/HMS- C_{10} , NR/HMS- C_{14} and NR/HMS- C_{16} composites, respectively, was incorporated into the mesostructured silicate framework and/or entrapped in the mesopores.

Representative O1s XPS spectra of the NR/HMS nanocomposites are shown in Figure 7C. Since the O content of the raw NR sheet was less than 6.5 at.% (Figure S3: SI), the majority of the observed O1s signals belonged to the silicate species. The deconvolution of O1s spectra revealed signals at ca. 531.8, 532.6, 533.5 and 534.6 eV, corresponding to the Si–O–C, Si–O–Si, Si–O–H and H–O–H species, respectively [46,47]. As shown in Table 2, the Si–O–H content (9.72–12.68 at.%) increased with the amine template size. Moreover, the nanocomposites exhibited a high content of Si–O–C moieties (6.51–7.44 at.%). The presence of Si–O–C species is normally observed in sol-gel synthesized silica, and is ascribed to non-hydrolyzed ethoxy groups [35]. The remnant ethoxy groups act as hydrophobic linkers between the incorporated rubber molecules and the mesostructured silica matrix [38]. Compared to HMS- C_{10} , as a

representative siliceous sample, the lower amount of Si–O–C species on the nanocomposite surface was then explained as being due to the non-hydrolyzed ethoxy groups embedded in the rubber phase that incorporated into the silicate framework. Overall, the NR/HMS materials synthesized with different primary amine templates had a similar chemical environment on their surface, but a significant difference in the rubber phase dispersion in their mesostructured framework.

3.5 Hydrophobic properties

Figure 8 compares the water sorption isotherms obtained from the pure silica HMS and NR/HMS materials. The HMS series exhibited type V isotherms (Figure 8A), indicating a weak interaction between the solid surface and the water molecules [48]. Their large type H1 hysteresis loops, as characterized by the steep adsorption and desorption branches, in the P/P_0 range of 0.3–0.8 originated from not only capillary condensation, which was determined by the mesopore size, but also the difference in the contact angles between adsorption and desorption according to the Kelvin equation [49]. Unlike previous works using calcined samples [48,49], the desorption branches closed at the end of the measurement should be attributed to the extractive removal of amine templates, which retained the hydroxylated silica surface. Using larger amine molecules as the template increased the water uptake but decreased the V_m (Table 1) of the mesostructured pure silica samples. This was explained by the increased V_p and decreased S_{BET} , respectively, (Table 1) [50].

On the other hand, the isotherms of the NR/HMS series were not typical for the water sorption onto siliceous mesoporous materials (Figure 8B). A small uptake at a low P/P_0 resembled the adsorption branch of a type V isotherm but the desorption of water molecules was

more facile than those observed for the HMS series. Moreover, the isotherms without a plateau implied that the external surface of the nanocomposites was not fully wetted. This result suggested that the NR/HMS series had similar interior surface properties to the HMS series but with a weaker interaction with water molecules, presumably as a result of the hydrophobicity of NR incorporated into the silicate framework. The nanocomposites synthesized with large templates, mainly C_{14} and C_{16} , not only had an increased water uptake, but also an enhanced affinity for water as deduced from the V_m trend (Table 1). This is related to the rubber phase dispersion, as revealed by the combined TGA and XPS results. Increasing the molecular size of the primary amines decreased the dispersion of rubber incorporated into the silica framework, and so the hydrophobic character derived from the rubber phase was not spread throughout the nanocomposite surface.

The measurement of the water contact angle using the static drop technique is a simple and precise method to access the hydrophilic/hydrophobic properties of materials surface. As illustrated in Figure 9 and Figure S4 (SI), the surface of all the NR/HMS nanocomposites possessed a hydrophobic character (water contact angle $> 90^\circ$), while the pristine HMS with an 18.9° water contact angle was classified as a hydrophilic material. The hydrophobicity increased gradually with decreasing alkyl chain length of the amine templates used in the synthesis. Although this result concurred with the V_m obtained from the water sorption measurement (Table 1), we believed that a high water contact angle should be characterized by the hydrophobic properties of the external surface. According to Gupta and co-workers, the reduction of silanol groups on the external surface via silylation with allyltrimethoxysilane, followed by hydrosilylation to attach a silicone polymer, resulted in an improved hydrophobicity of the functionalized mesoporous silica [51]. However, in this study the XPS analysis indicated that the

Si–O–H species (and so silanol groups) on the external surface of the NR/HMS series were not very different to those on the pure silica HMS (Table 2). Therefore, the hydrophobic environment created by the exposed NR on the surface was the main reason for the enhanced hydrophobicity observed in the water contact angle measurement. In addition, the increased amount of surface silanol groups with increasing template size (Table 2) led to a gradual decrease in the rubber dispersion and the hydrophobic character among the NR/HMS series.

4 .Conclusions

The NR/HMS nanocomposites with diverse mesoporosity and hydrophobicity were successfully synthesized via an *in situ* sol-gel process in the presence of C_8 – C_{16} primary amines as templates. The effect of the type of amine template on the mesostructure and textural properties of the resulting NR/HMS nanocomposites were similar to those of the pure silica HMS series despite the fact that the presence of NR lowered the structural ordering and degree of silicate framework condensation. Increasing the molecular size of the amine template molecules increased the rubber content in the NR/HMS series but deteriorated the dispersion of the rubber phase in the nanocomposites. The NR/HMS materials synthesized with shorter amine templates exhibited a more hydrophobic surface than those obtained using longer amine molecules. The hydrophobic interaction between rubber molecules and the alkyl chains of the primary amine template was probably a crucial factor that determined the content and dispersion of the rubber phase, and so the hydrophobic character, in the NR/HMS nanocomposites. The present work offers a simple but efficient approach to develop a wide variety of rubber/silica nanocomposites with tunable mesoporosity and hydrophobicity, which will find applications in catalysis, adsorption and drug delivery.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial supports from the co-funding of the Thailand Research Fund (TRF) and Chulalongkorn University through project no. RSA5880017, and the co-funding of TRF and Maejo University through the Royal Golden Jubilee Advanced Program under Grant no. RAP60K0014. The technical support from the Center of Excellence in Catalysis for Bioenergy and Renewable Chemicals (CBRC) and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETROMAT), Chulalongkorn University is also acknowledged.

References

- [1] H. Song, J.-A. You, B. Li, C. Chen, J. Huang, J. Zhang, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 406–417.
- [2] C. Chen, W.-J. Son, K.-S. You, J.-W. Ahn, W.-S. Ahn, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 46–52.
- [3] B. Rác, Á. Molnár, P. Forgo, M. Mohai, I. Bertóti, *J. Mol. Catal. A* 244 (2006) 46–57.
- [4] S. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.* 117 (2009) 1–9.
- [5] D.D. Asouhidou, K.S. Triantafyllidis, N.K. Lazaridis, K.A. Matis, *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 346 (2009) 83–90.
- [6] N. Suriyanon, P. Punyapalakul, C. Ngamcharussrivichai, *Chem. Eng. J.* 214 (2013) 208–218.
- [7] N.V. Jadhav, P.R. Vavia, *AAPS PharmSciTech.* 18 (2017) 2764–2773.
- [8] D.W. Lee, B.R. Yoo, *J. Ind. Eng. Chem.* 38 (2016) 1–12.
- [9] E. Da'na, *Microporous Mesoporous Mater.* 247 (2017) 145–157.

- [10] M. Imamoglu, D. Pérez-Quintanilla, I. Sierra, *Microporous Mesoporous Mater.* 229 (2016) 90–97.
- [11] A. Heydari-Gorji, A. Sayari, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 72–79.
- [12] M. Fujiwara, K. Shiokawa, Y. Zhu, *J. Mol. Catal.* 264 (2007) 153–161.
- [13] K. Zhang, Y. Zhang, Q.-W. Hou, E.-H. Yuan, J.-G. Jiang, B. Albela, M.-Y. He, L. Bonneviot, *Microporous Mesoporous Mater.* 143 (2011) 401–405.
- [14] A. Trouve, I. Batonneau-Gener, S. Valange, M. Bonne, S. Mignard, *J. Hazard Mater.* 201–202 (2012) 107–114.
- [15] Q.-H. Yang, Z.-H. Ma, J.-Z. Ma, J. Nie, *Microporous Mesoporous Mater.* 172 (2013) 51–60.
- [16] T. Kamegawa, A. Mizuno, H. Yamashita, *Catal. Today* 243 (2015) 153–157.
- [17] M. Park, S.S. Park, M. Selvaraj, D. Zhao, C.-S. Ha, *Microporous Mesoporous Mater.* 124 (2009) 76–83.
- [18] S.Z. Qiao, C.Z. Yu, W. Xing, Q.H. Hu, H. Djojoputro, G.Q. Lu, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6172–6176.
- [19] N. Carlsson, H. Gustafsson, C. Thorn, L. Olsson, K. Holmberg, B. Akerman, *Adv. Colloid Interface Sci.* 205 (2014) 339–360.
- [20] S. Nanaki, P.I. Siafaka, D. Zachariadou, M. Nerantzaki, D.J. Giliopoulos, K.S. Triantafyllidis, M. Kostoglou, E. Nikolakaki, D.N. Bikiaris, *Eur. J. Pharm. Sci.* 99 (2017) 32–44.
- [21] J.Y. Choi, T. Ramasamy, S.Y. Kim, J. Kim, S.K. Ku, Y.S. Youn, J.R. Kim, J.H. Jeong, H.G. Choi, C.S. Yong, J.O. Kim, *Acta Biomater.* 39 (2016) 94–105.

- [22] L. Huang, M. Liu, L. Mao, D. Xu, Q. Wan, G. Zeng, Y. Shi, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei, *Appl. Surf. Sci.* 412 (2017) 571–577.
- [23] S. Nuntang, S. Poompradub, S. Butnark, T. Yokoi, T. Tatsumi, C. Ngamcharussrivichai, *Chem. Phys.* 143 (2014) 1199–1208.
- [24] S. Nuntang, S. Poompradub, S. Butnark, T. Yokoi, T. Tatsumi, C. Ngamcharussrivichai, *Mater. Chem. Phys.* 147 (2014) 583–593.
- [25] B. Sun, G. Zhou, H. Zhang, *Prog. Solid State Chem.* 44 (2016) 1–19.
- [26] A.S. Cattaneo, C. Ferrara, D.C. Villa, S. Angioni, C. Milanese, D. Capsoni, S. Grandi, P. Mustarelli, V. Allodi, G. Mariotto, S. Brutti, E. Quartarone, *Microporous Mesoporous Mater.* 219 (2016) 219–229.
- [27] T. Yokoi, Y. Kubota, T. Tatsumi, *Appl. Catal. A* 421–422 (2012) 14–37.
- [28] M. Sevilla, S. Alvarez, A.B. Fuertes, *Microporous Mesoporous Mater.* 74 (2004) 49–58.
- [29] J. Hu, W. Shan, W. Zhang, Y. Zhang, Y. Tang, *Microporous Mesoporous Mater.* 129 (2010) 210–219.
- [30] L. Du, H. Song, S. Liao, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9365–9370.
- [31] L. Chu, M.I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, *Microporous Mesoporous Mater.* 8 (1997) 207–213.
- [32] L.P. Singh, S.K. Bhattacharyya, R. Kumar, G. Mishra, U. Sharma, G. Singh, S. Ahalawat, *Adv. Colloid Interface Sci.* 214C (2014) 17–37.
- [33] O. Chaikumpollert, K. Sae-Heng, O. Wakisaka, A. Mase, Y. Yamamoto, S. Kawahara, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 1989–1995.
- [34] Y. Ikeda, S. Poompradub, Y. Morita, S. Kohjiya, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 45 (2008) 299–306.

- [35] E. Miloskovska, C. Friedrichs, D. Hristova-Bogaerds, O. Persenair, M. van Duin, M.R. Hansen, G. de With, *Macromolecules* 48 (2015) 1093–1103.
- [36] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2068–2079.
- [37] C.P. Canlas, T.J. Pinnavaia, *RSC Adv.* 2 (2012) 7449–7455.
- [38] S. Nuntang, S. Yousatit, S. Chaowamalee, T. Yokoi, T. Tatsumi, C. Ngamcharussrivichai, *Microporous Mesoporous Mater.* 259 (2018) 79–88.
- [39] E.D. Goddard, *Colloid Surf.* 19 (1986) 255–300.
- [40] R.I. Nooney, D. Thirunavukkarasu, Y. Chen, R. Josephs, A.E. Ostafin, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4721–4728.
- [41] P. Krasucka, J. Goworek, A. Kierys, *Adsorption* 22 (2016) 663–671.
- [42] C.K. Riew, R.W. Smith, *J. Polym. Sci. A* 9 (1971) 2739–2744.
- [43] H. Takeshita, T. Shiomi, K. Takenaka, F. Arai, *Polymer* 54 (2013) 4776–4789.
- [44] T.R. Pauly, Y. Liu, T.J. Pinnavaia, S.J.L. Billinge, T.P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8835–8842.
- [45] T. Xu, Z. Jia, L. Wu, Y. Chen, Y. Luo, D. Jia, Z. Peng, *Appl. Surf. Sci.* 423 (2017) 43–52.
- [46] M.C. Hsiao, C.C. Ma, J.C. Chiang, K.K. Ho, T.Y. Chou, X. Xie, C.H. Tsai, L.H. Chang, C.K. Hsieh, *Nanoscale* 5 (2013) 5863–5871.
- [47] G.A. Arolkar, S.M. Jacob, K.N. Pandiyaraj, V.R. Kelkar-Mane, R.R. Deshmukh, *RSC Adv.* 6 (2016) 16779–16789.
- [48] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [49] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, K. Kuroda, *J. Colloid Interface Sci.* 180 (1996) 623–624.

- [50] T.L. Rodrigues Mota, A.P. Marques de Oliveira, E.H.M. Nunes, M. Houmard, *Microporous Mesoporous Mater.* 253 (2017) 177–182.
- [51] S. Gupta, P.C. Ramamurthy, G. Madras, *Polym. Chem.* 2 (2011) 2643–2650.

Table 1 Physicochemical properties of the pure silica HMS materials and NR/HMS nanocomposites

Sample ^a	NR content ^b (wt.%)	S_{BET}^c (m ² g ⁻¹)	S_{ext}^d (m ² g ⁻¹)	D_p^e (nm)	V_t^f (cm ³ g ⁻¹)	V_p^g (cm ³ g ⁻¹)	d_{100}^h (nm)	a_0^i (nm)	W_T^j (nm)	L_M^k (nm)	V_m^l (cm ³ g ⁻¹)
HMS- C_8	<i>n.d.</i>	760	192	2.04	1.27	0.35	3.84	4.43	2.39	0.46	76.3
HMS- C_{10}	<i>n.d.</i>	781	91	2.49	1.12	0.58	4.24	4.90	2.41	0.74	67.9
HMS- C_{12}	<i>n.d.</i>	692	91	2.89	1.03	0.59	4.33	5.00	2.11	0.85	66.7
HMS- C_{14}	<i>n.d.</i>	677	129	3.46	1.40	0.73	4.90	5.66	2.20	1.08	63.6
HMS- C_{16}	<i>n.d.</i>	635	364	4.43	2.35	0.75	5.57	6.43	2.00	1.18	62.2
NR/HMS- C_8	13.7	737	174	1.99	1.25	0.21	3.95	4.56	2.63	0.28	45.3
NR/HMS- C_{10}	14.4	638	228	2.19	1.34	0.27	4.29	4.95	2.78	0.42	47.9
NR/HMS- C_{12}	14.5	661	300	2.23	1.43	0.32	4.59	5.30	3.08	0.48	49.2
NR/HMS- C_{14}	15.4	668	218	2.82	1.04	0.48	4.69	5.42	2.61	0.72	50.1
NR/HMS- C_{16}	15.6	575	267	3.58	1.14	0.49	5.37	6.20	2.66	0.85	56.4

^a Extracted samples^b Determined by thermogravimetry analysis^c BET surface area^d External surface area derived from *t*-plot curves^e Pore diameter, calculated by the BJH method^f Total pore volume, determined by the volume adsorbed at $P/P_0 = 0.99$ ^g Mesopore volume^h d_{100} from XRD analysisⁱ Repeat distance (a_0) between pore centers of the hexagonal structure, calculated as $a_0 = 2d_{100} / 3^{1/2}$.^j Framework wall thickness, calculated as $W_T = a_0 - D_p$.^k Lengths of mesoporous channels, calculated as $L_M = V_p / S_{\text{BET}}$.^l Monolayer adsorption volume at STP determined from H₂O adsorption-desorption measurement.

Table 2 Chemical composition on the surface of representative HMS and NR/HMS nanocomposites

Atomic orbital	Bond type	HMS- <i>C</i> ₁₀		NR/HMS- <i>C</i> ₁₀		NR/HMS- <i>C</i> ₁₄		NR/HMS- <i>C</i> ₁₆	
		B.E. (eV)	Conc. ^a (%)	B.E. (eV)	Conc. ^a (%)	B.E. (eV)	Conc. ^a (%)	B.E. (eV)	Conc. ^a (%)
C1s	C=C	-	-	284.0	2.03	283.9	1.83	284.1	2.13
	C-C/ C-H	284.6	2.25	284.6	6.76	284.6	7.87	284.6	8.47
	C-O	285.4	0.45	285.5	2.05	285.5	2.04	285.4	2.42
	C-O-C	-	-	286.5	0.93	286.5	1.03	286.6	1.02
	C=O	-	-	287.4	0.57	287.4	0.76	287.7	0.31
Si2p	Si-O	103.1	49.2	102.4	44.19	102.5	44.33	102.4	41.06
O1s	C=O/ Si-O-C	532.4	8.83	531.8	7.44	532.0	6.51	532.2	7.29
	C-O/ Si-O-Si	533.1	25.5	532.6	24.05	532.6	21.59	532.6	20.64
	O-H ^b / Si-O-H	533.9	10.6	533.5	9.72	533.2	11.16	533.2	12.68
	O-H ^c	534.7	3.16	534.6	2.29	534.1	2.88	534.0	3.97

^a Atomic concentration^b Non carbonyl oxygen in carboxyl group^c As water

Figure captions

Figure 1. Weight loss (TG) and DTG curves of representative as-synthesized samples: (A) NR/HMS- C_8 and (B) NR/HMS- C_{16} nanocomposites.

Figure 2. XRD patterns of the)A (pure silica HMS and)B (NR/HMS nanocomposites. All of the samples were extracted first to remove the amine template prior to the analysis.

Figure 3. TEM images of)A(HMS- C_{10} ,)B(HMS- C_{14} ,)C(HMS- C_{16} ,)D(NR/HMS- C_{10} ,)E(NR/HMS- C_{14} and)F(NR/HMS- C_{16} a atmagnification of 200000 $\times$. The TEM images were analyzed by ImageJ software. The bright green color represents the mesoporous channels and the grey color represents the silica wall.

Figure 4 .TEM images of)A(NR/HMS- C_{10} ,)B(NR/HMS- C_{14} and)C(NR/HMS- C_{16} a at magnification of 400000 $\times$. The samples were stained using 1 wt.% OsO₄ aqueous solution.

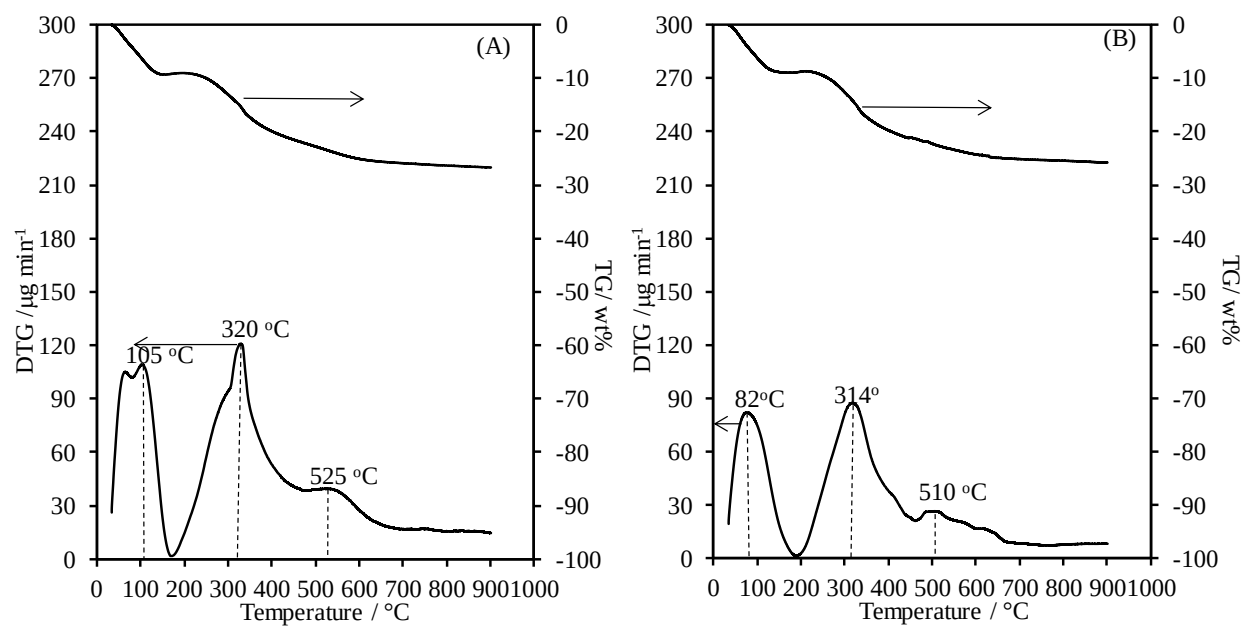
Figure 5 .N₂ adsorption-desorption isotherms of the)A (pure silica HMS materials and)B (NR/HMS nanocomposites.

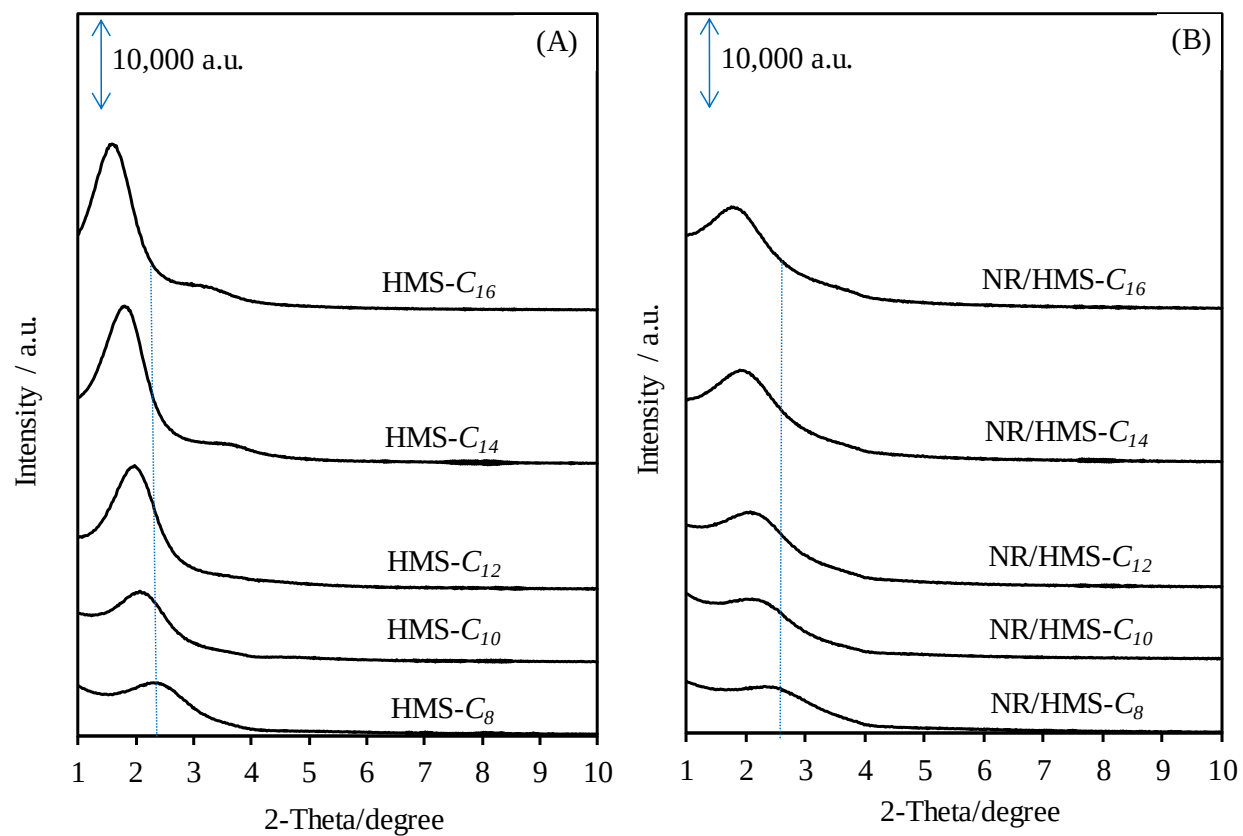
Figure 6 .BJH pore size distribution of the)A (pure silica HMS materials and)B (NR/HMS nanocomposites.

Figure 7. XPS spectra of NR/HMS- C_{10} , NR/HMS- C_{14} and NR/HMS- C_{16} ; showing the) A (wide scan spectra and (B, C) high-resolution)B (C_{1s} and)C(Si_{2p} regions.

Figure 8 .H₂O adsorption-desorption isotherms of the)A (pure silica HMS materials and)B(NR/HMS nanocomposites.

Figure 9. Water contact angles of representative NR/HMS samples: (A) NR/HMS- C_{10} ,)B(NR/HMS- C_{14} and)C(NR/HMS- C_{16} .

**Figure 1**

**Figure 2**

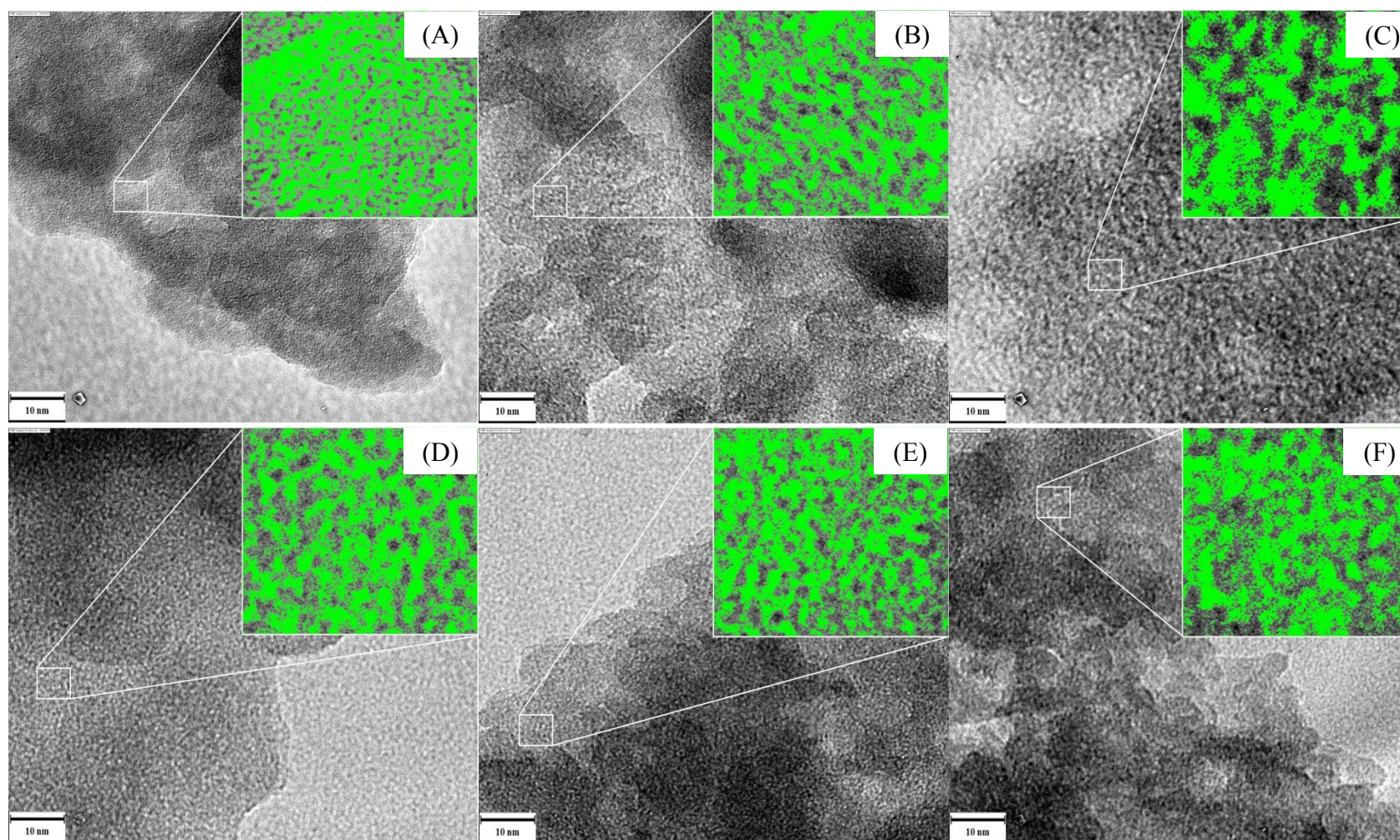
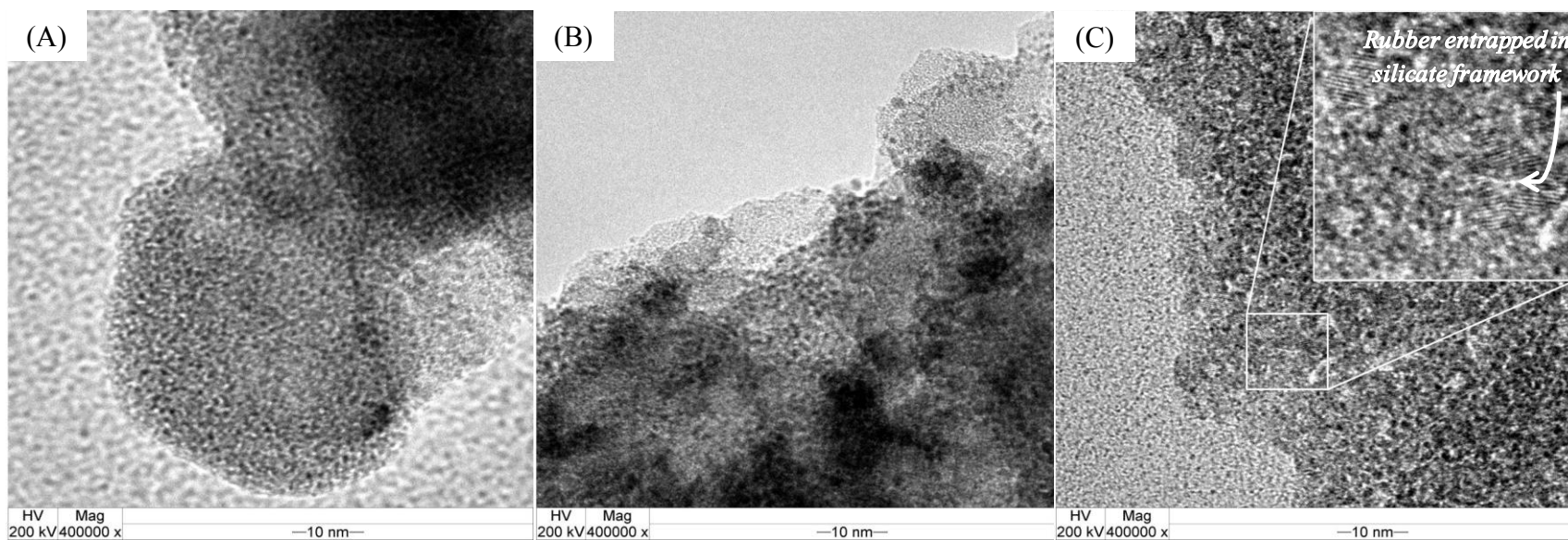
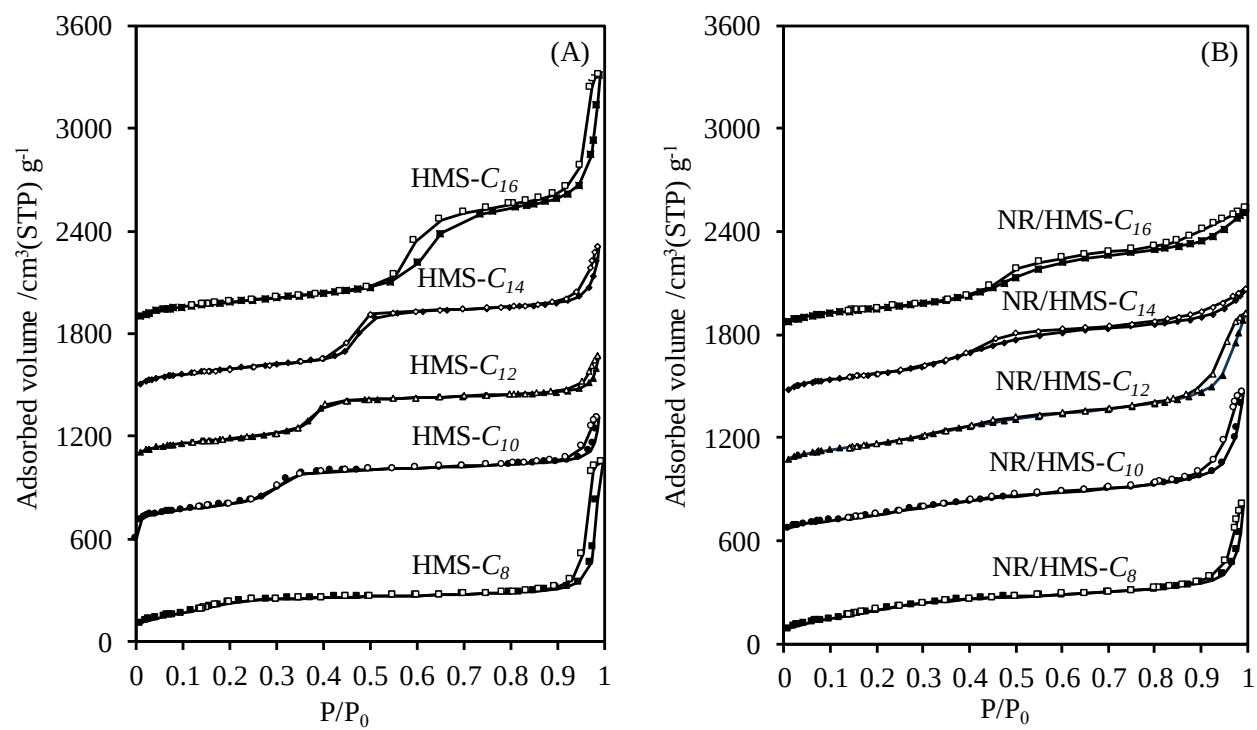


Figure 3

**Figure 4**

**Figure 5**

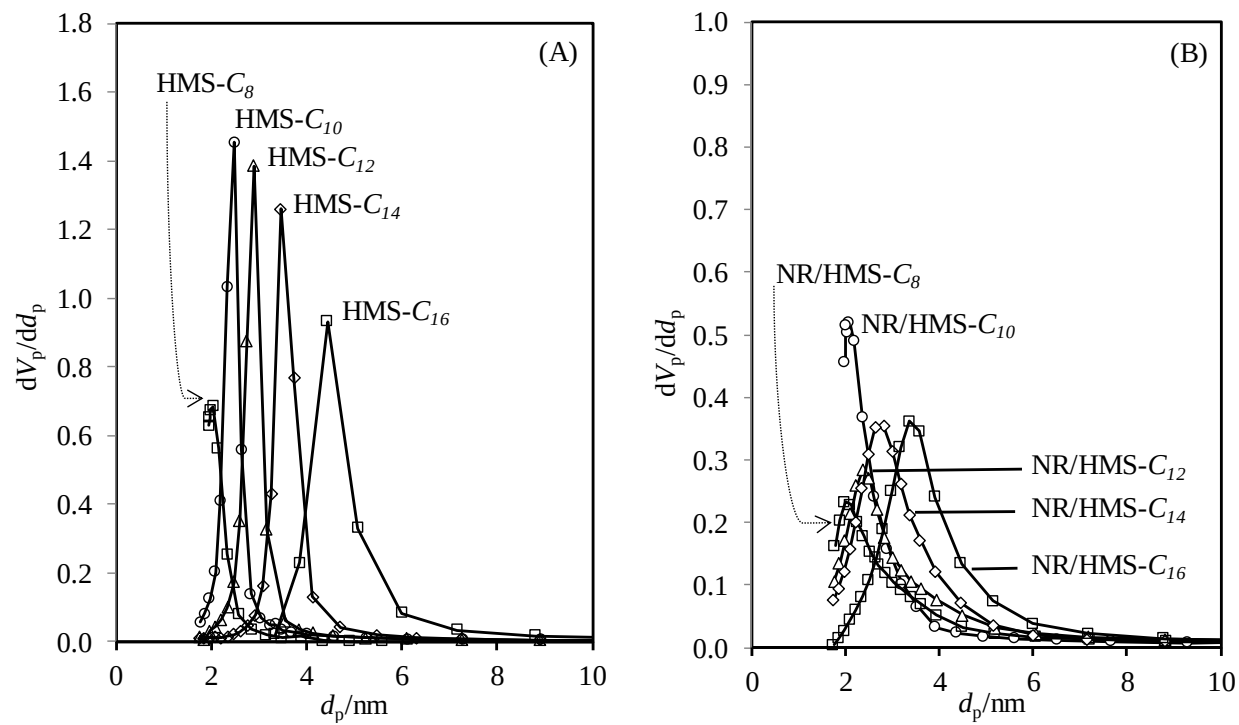


Figure 6

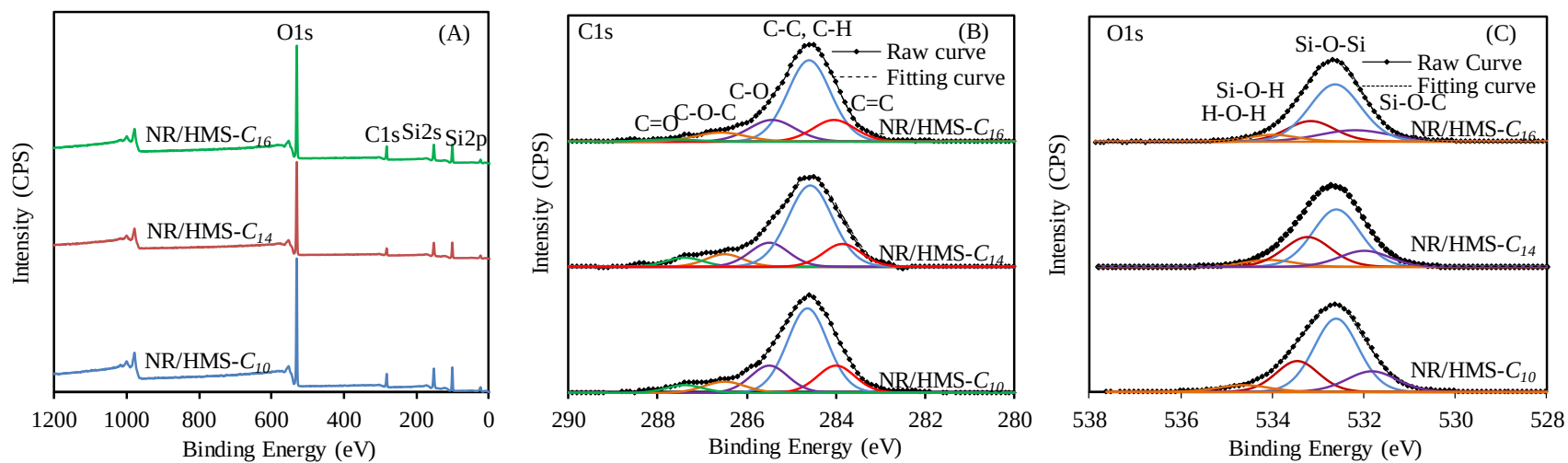
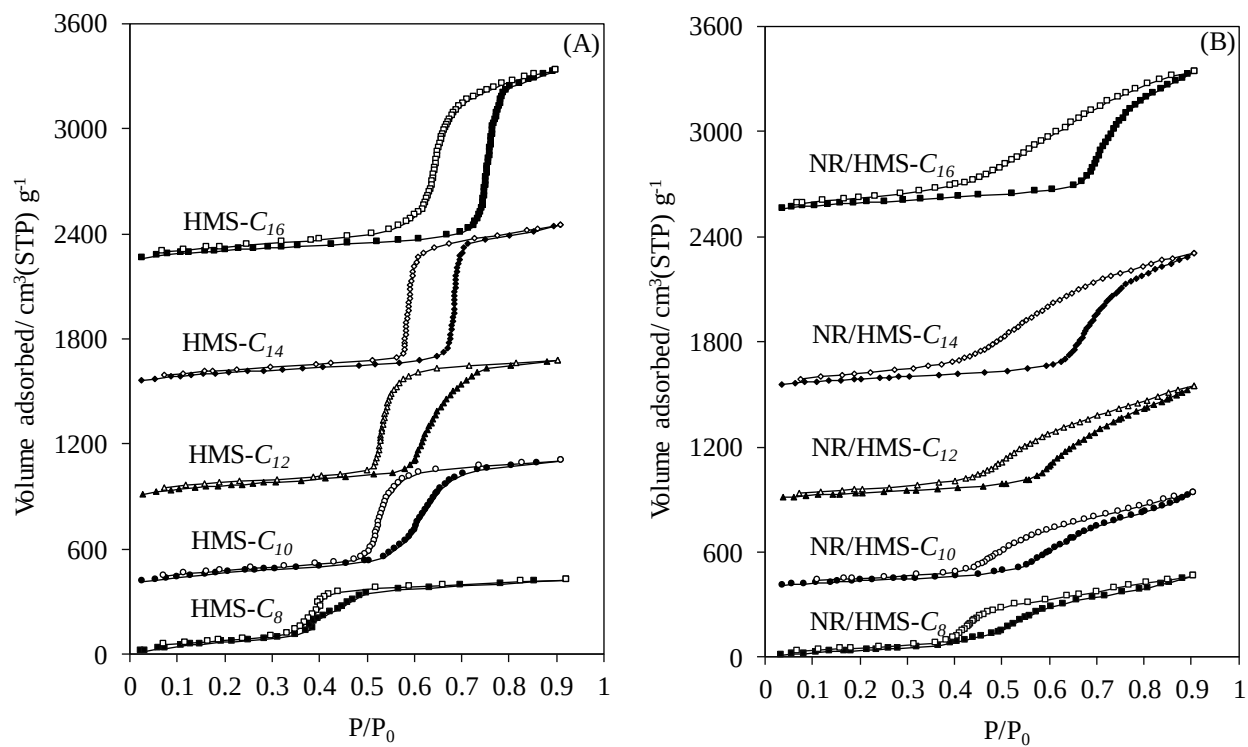


Figure 7

**Figure 8**

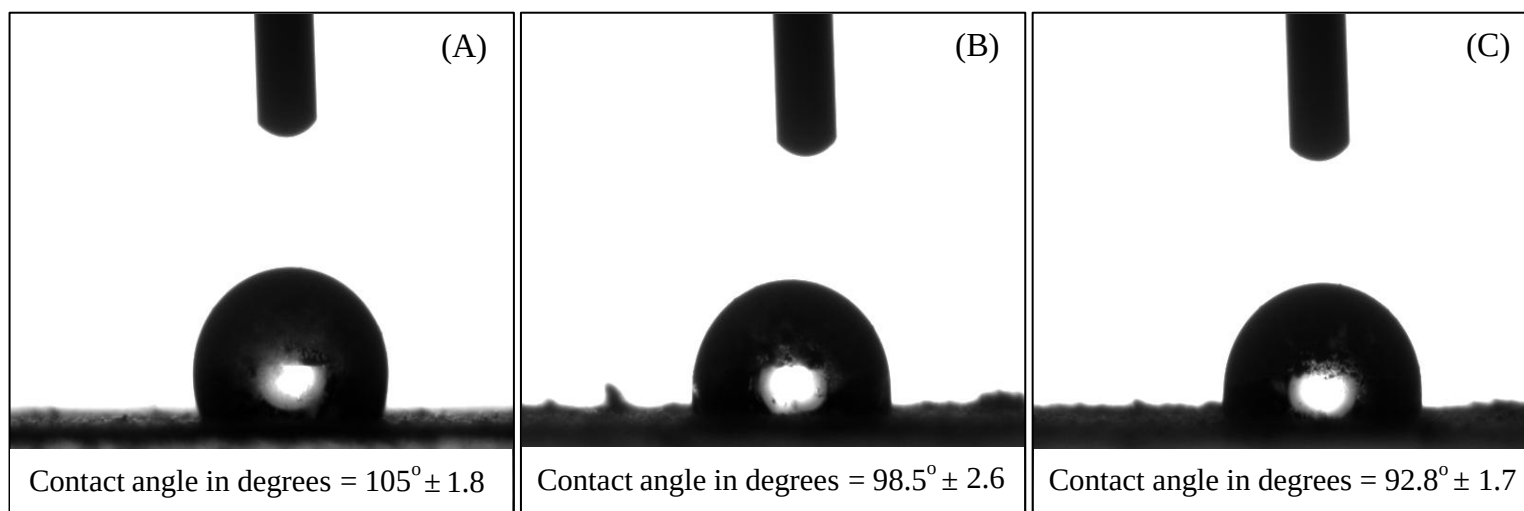


Figure 9

Supplementary Material

[Click here to download Supplementary Material: SI-Tuning mesoporosity of NR-HMS nanocomposites.docx](#)