



การดัดแปรผิวหน้าของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกรดเพื่อเพิ่มการกระจายตัวในสารละลายไคโตซาน

PREPARATION OF ACID MODIFIED CARBON NANOTUBES FOR IMPROVING OF DISPERSION IN CHITOSAN SOLUTION

ยิ่งชีพ พรหมตันกุล, นิตดา บุรณะบัญชาญติ, กิรจิต ติรรอด

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

บทคัดย่อ

การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของท่อนาโนคาร์บอน (CNT) ในสารละลายไคโตซาน งานวิจัยนี้จึงทำท่อนาโนคาร์บอนให้บริสุทธิ์ (CNT-P) และทำการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันให้กับท่อนาโนคาร์บอนโดยการดัดแปรผิวหน้าของท่อนาโนคาร์บอนให้มีหมู่กรด ด้วยการผสมกับสารละลายผสมของกรดซัลฟูริกชนิดเข้มข้นกับกรดไนตริกชนิดเข้มข้นในอัตราส่วน 3 ต่อ 1 โดยปริมาตร และเปรียบเทียบระหว่างวิธีที่ 1 การรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 110 °C นาน 4 ชั่วโมง กับวิธีที่ 2 การแช่ในอ่างอัลตราโซนิคที่อุณหภูมิ 70 °C นาน 6 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยกรดด้วยวิธีรีฟลักซ์ (CNT-R) กับวิธีอัลตราโซนิค (CNT-S) ตามลำดับ นำท่อนาโนคาร์บอนชนิดต่างๆ ได้แก่ CNT, CNT-P, CNT-R และ CNT-S มาศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเครื่อง SEM, TEM, Raman, XRD, TGA, เครื่องวิเคราะห์ธาตุ C, H, N และ S และวัดค่าการนำไฟฟ้า จากนั้นทดสอบการกระจายตัวของท่อนาโนคาร์บอนในสารละลายไคโตซาน ผลการทดลองพบว่า การเพิ่มหมู่ฟังก์ชันกรดแบบสร้างพันธะโคเวเลนต์กับท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีรีฟลักซ์มีประสิทธิภาพดีกว่าวิธีอัลตราโซนิค แต่ให้ผลผลิตต่ำกว่า อีกทั้งยังได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่าวิธีอัลตราโซนิคอีกด้วย อย่างไรก็ตามพบว่าประสิทธิภาพการกระจายตัวของท่อนาโนคาร์บอนที่ดัดแปรด้วยกรดทั้งสองชนิดในสารละลายไคโตซานเพิ่มขึ้นเหมือนกัน คือ ประมาณสามเท่าเมื่อเทียบกับท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปรผิวหน้าด้วยกรด

คำสำคัญ: ท่อนาโนคาร์บอน, การดัดแปรผิวหน้า, การเติมหมู่ฟังก์ชัน

Abstract

In this study, to improve the dispersion of carbon nanotubes (CNT) in chitosan solution, purification and functionalization of the CNT were carried out. For comparison, the surface modified CNT having acid groups were prepared by mixing with H₂SO₄ conc. : HNO₃ conc. (3:1 v/v) and then, compared between method 1, refluxed for 4 hrs at 110 °C and, method 2, sonicated for 6 hrs at 70 °C to obtain acid modified CNT, CNT-R and CNT-S, respectively. Purified CNT (CNT-P) and acid modified CNT (CNT-R and CNT-S) were characterized by using SEM, TEM, Raman, XRD, TGA,

CHNS-analysis and conductivity measurement. Dispersive efficiency of these carbon nanotubes in chitosan solution were also investigated. The results showed that covalent functionalization of CNT with acid under reflux condition (CNT-R) provide more efficiency than the sonication process (CNT-S), on the other hand, lower yield and also lower conductivity were obtained. However, dispersive efficiency of both acid-modified CNT in chitosan solution was increased around three times when compared with non-modified CNT.

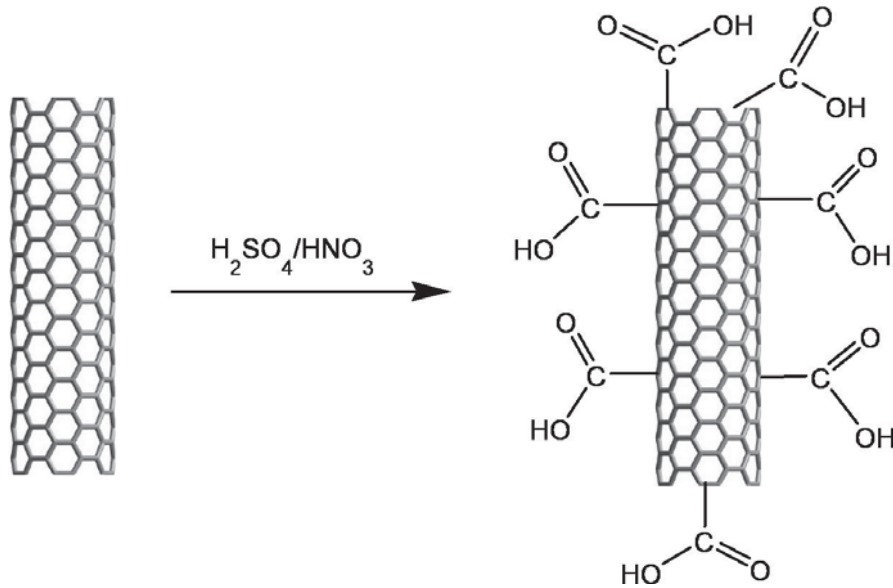
Keywords: Carbon Nanotubes, Surface Modification, Functionalization

บทนำ

ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes, CNT) เป็นวัสดุนาโนที่ได้รับความสนใจมากขึ้นเรื่อยๆ นับตั้งแต่มีการค้นพบโดยศาสตราจารย์ซูมิโอะ อิซึมา ในปี ค.ศ. 1991 [1] เพราะ CNT มีสมบัติหลายประการ เช่น มีความแข็งแรงและเหนียวนำไฟฟ้าได้ดี มีพื้นที่ผิวสูง น้ำหนักเบา ไม่มีพิษ และเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อมนุษย์ จึงมีการนำ CNT ไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ที่หลากหลาย เช่น เซนเซอร์ทางเคมี [2-3] อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ระดับนาโน [4-5] ตัวเก็บไฮโดรเจน [6] จอแสดงผล [7-8] อีกทั้งยังนิยมใช้เป็นวัสดุเสริมแรงและเพิ่มการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์เชิงประกอบ (polymer composites) [9-10] โดยมีการนำ CNT ไปผสมกับพอลิเมอร์ธรรมชาติและพอลิเมอร์สังเคราะห์หลายชนิด เช่น โพลีเอทิลีน [11-12] พอลิเอทิลีน [13-14] เอพ็อกซี [15-17] พอลิไสตีรีน [17] พอลิอิมิด [18] พอลิไวนิลอัลกอฮอล์ [19] วัสดุเชิงประกอบที่เตรียมขึ้นนี้มีศักยภาพในการนำไปใช้ประโยชน์หลายด้าน เช่น ป้องกันไฟฟ้าสถิต เซนเซอร์ทางชีวภาพ และกล้ามเนื้อเทียม เป็นต้น แต่การนำ CNT ไปใช้ทำวัสดุเชิงประกอบมีอุปสรรคสำคัญ คือ การกระจายตัวของ CNT ในพอลิเมอร์และการสร้างแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง CNT กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ [12,15-18] ทั้งนี้เนื่องจาก CNT ไม่มี

หมู่ฟังก์ชันที่จะสร้างแรงดึงดูดกับเมทริกซ์แต่มีแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงระหว่างท่อ CNT ด้วยกันเองที่เกิดจากไพออิเล็กทรอนิกส์ (p-p Interaction) ดังนั้นจึงมีการดัดแปรผิวหน้าของ CNT ด้วยวิธีทางเคมีทั้งชนิดที่เกิดพันธะโควาเลนต์ (Covalent modification) และไม่ใช่พันธะโควาเลนต์ (non-covalent modification) [18, 20-25] เพื่อเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง CNT กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ ซึ่งจะส่งผลให้สมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบดีขึ้น อย่างไรก็ตาม การดัดแปรผิวหน้าอาจทำให้สมบัติด้านอื่นของ CNT ด้อยลง เช่น เกิดการแตกหักของท่อและการนำไฟฟ้าลดลง จึงต้องเลือกวิธีและสภาวะในการดัดแปรให้เหมาะสม

ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการดัดแปรผิวหน้าของ CNT โดยเปรียบเทียบการออกซิไดซ์ด้วยกรดไนตริกผสม กรดซัลฟูริกเข้มข้นสองวิธี คือ วิธีกรรพริกซ์ และวิธีอัลตราโซนิก เพื่อให้มีหมู่กรดที่ผิวหน้าของท่อ CNT ดังภาพที่ 1 ที่จะช่วยในการกระจายตัวของ CNT ในสารละลายโพลีเอทิลีน จากนั้นศึกษาเปรียบเทียบสมบัติของ CNT ที่ผ่านการดัดแปรผิวหน้าด้วยเทคนิค SEM, TEM, Raman, XRD, Elemental analysis (CHNS), TGA และค่าการนำไฟฟ้า และทดสอบการกระจายตัวของ CNT ในสารละลายโพลีเอทิลีนในกรดอะซิติก



ภาพที่ 1 การดัดแปรผิวหน้าของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกรด

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของท่อนาโนคาร์บอนในสารละลายไคโตซาน โดยการดัดแปรผิวหน้าของท่อนาโนคาร์บอนด้วยการทำปฏิกิริยากับกรด

อุปกรณ์และวิธีการดำเนินการวิจัย

1. สารเคมี

ผงท่อนาโนคาร์บอน (CNT) เป็นชนิดผนังหลายชั้น (Multi-walled carbon nanotubes) ที่เตรียมโดยวิธี chemical vapor deposition (CVD) ที่ได้รับความอนุเคราะห์จาก อาจารย์ ดร.พิศิษฐ์ สิงห์ใจ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ [26] ไคโตซานชนิดผง (Chitosan powder, 95% DD MW. ~ 700,000) ซื้อจากบริษัท Seafresh Chitosan (Lab) ประเทศไทย กรดไนตริกชนิดเข้มข้น และกรดซัลฟูริกชนิดเข้มข้น เป็นผลิตภัณฑ์ของบริษัท Merck

2. วิธีการทดลอง

2.2.1 การทำท่อนาโนคาร์บอนให้บริสุทธิ์ (CNT-P)

นำผง CNT ที่ได้มาทำให้มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น โดยการเผาที่อุณหภูมิ 530 °C นาน 3 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ เพื่อกำจัดคาร์บอนอสัญฐาน แล้วนำมาแช่ใน 20% HNO₃ อุณหภูมิ 40 °C ในอ่างน้ำแบบเขย่านาน 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดคะตะลิสต์ที่ปนมาจากขั้นตอนการผลิตล้างด้วยน้ำกลั่นโดยใช้เครื่องหมุนเหวี่ยงความเร็วสูงจนน้ำล้างมีค่า pH เท่ากับ 7 อบที่อุณหภูมิ 100 °C นาน 3 ชั่วโมง จะได้ผงนาโนคาร์บอนที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์แล้ว (CNT-P)

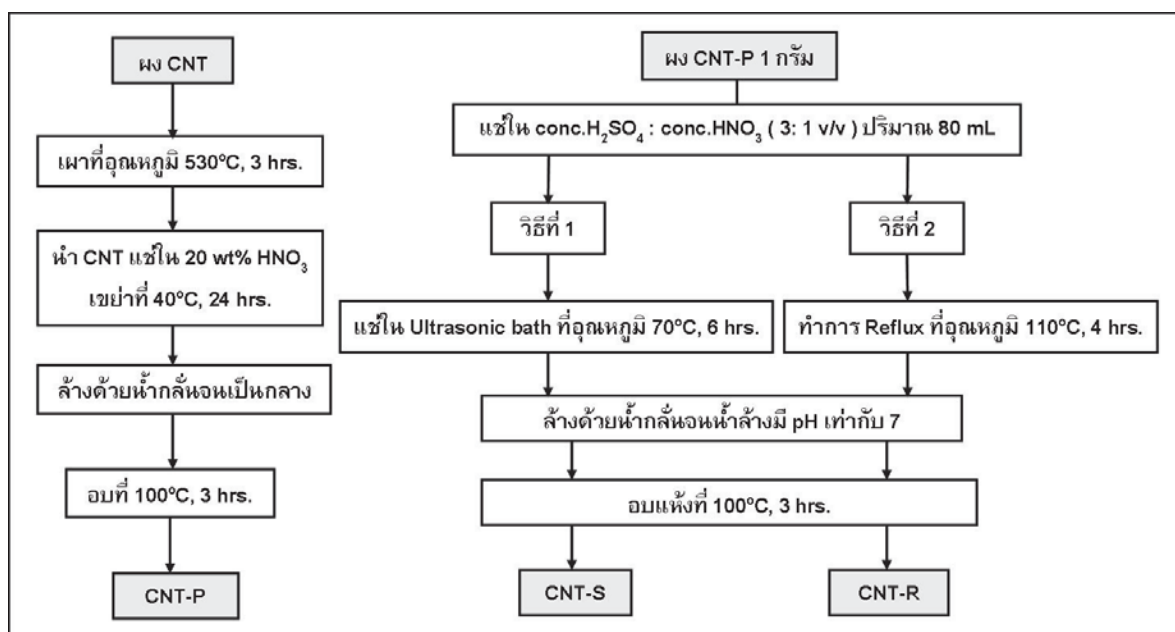
2.2.2 การดัดแปรท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีทางเคมี โดยการออกซิไดซ์ด้วยกรด [18,23,25]

นำผง CNT-P 1 กรัม มาบดด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล (IKA ultra-Turrax Tube Drive) เพื่อให้เกิดจุดขาด (nick point) แล้วนำไปแช่ในกรดซัลฟูริกชนิดเข้มข้นผสมกับกรดไนตริกชนิดเข้มข้นในอัตราส่วน 3:1 โดยปริมาตร ปริมาณ 80 มิลลิลิตร

วิธีที่ 1 นำไปแช่ในอ่างอัลตราโซนิค (Ultrasonic bath, Elma รุ่น Transsonic TP 690)

ที่ควบคุมอุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และวิธีที่ 2 นำไปรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 110 °C ที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการดัดแปรทั้งสองวิธีไปล้างด้วยน้ำกลั่น โดยใช้เครื่องหมุนเหวี่ยง (high speed centrifuge, Hettich Zentrifugen รุ่น Universal 320)

จนกระทั่งน้ำล้างมีฤทธิ์เป็นกลางนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 °C นาน 3 ชั่วโมง จะได้ท่อนาโนคาร์บอนที่ดัดแปรด้วยวิธีอัลตราโซนิค (CNT-S) และวิธีรีฟลักซ์ (CNT-R) ตามลำดับ ขั้นตอนการเตรียม CNT-P, CNT-S และ CNT-R แสดงสรุปในภาพที่ 2



ภาพที่ 2 ขั้นตอนการเตรียม CNT-P, CNT-S และ CNT-R

2.2.3 การวิเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

นำผงท่อนาโนคาร์บอนชนิด CNT, CNT-P, CNT-S และ CNT-R มาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) (JEOL, JSM-6480 LV) โดยทำการเคลือบทองก่อนวิเคราะห์ และกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) (JEOL, JEM-2100) วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่อง Fourier Transform Raman Spectrometer (FT-Raman) วิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (Philip, X-pert) โดยใช้หลอด Cu เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ วิเคราะห์

องค์ประกอบของธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Elemental Analyzer, Perkin-Elmer, PE 2400 Series II CHNS/O Analyzer) วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TA Instruments, TGA 2950) ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C ต่อนาที และวัดค่าการนำไฟฟ้าแบบสี่จุดด้วยอุปกรณ์ four-point probe และเครื่องมัลติมิเตอร์ (Keithley, 2400-C Source Meter, XLINX start up software) โดยการนำผง CNT ไปอัดเป็นเม็ดด้วยเครื่องอัดเม็ด ระบบไฮดรอลิกที่ความดัน 4 metric tons นาน 5 นาที แล้วนำไปวัดค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง

ผลการวิจัย

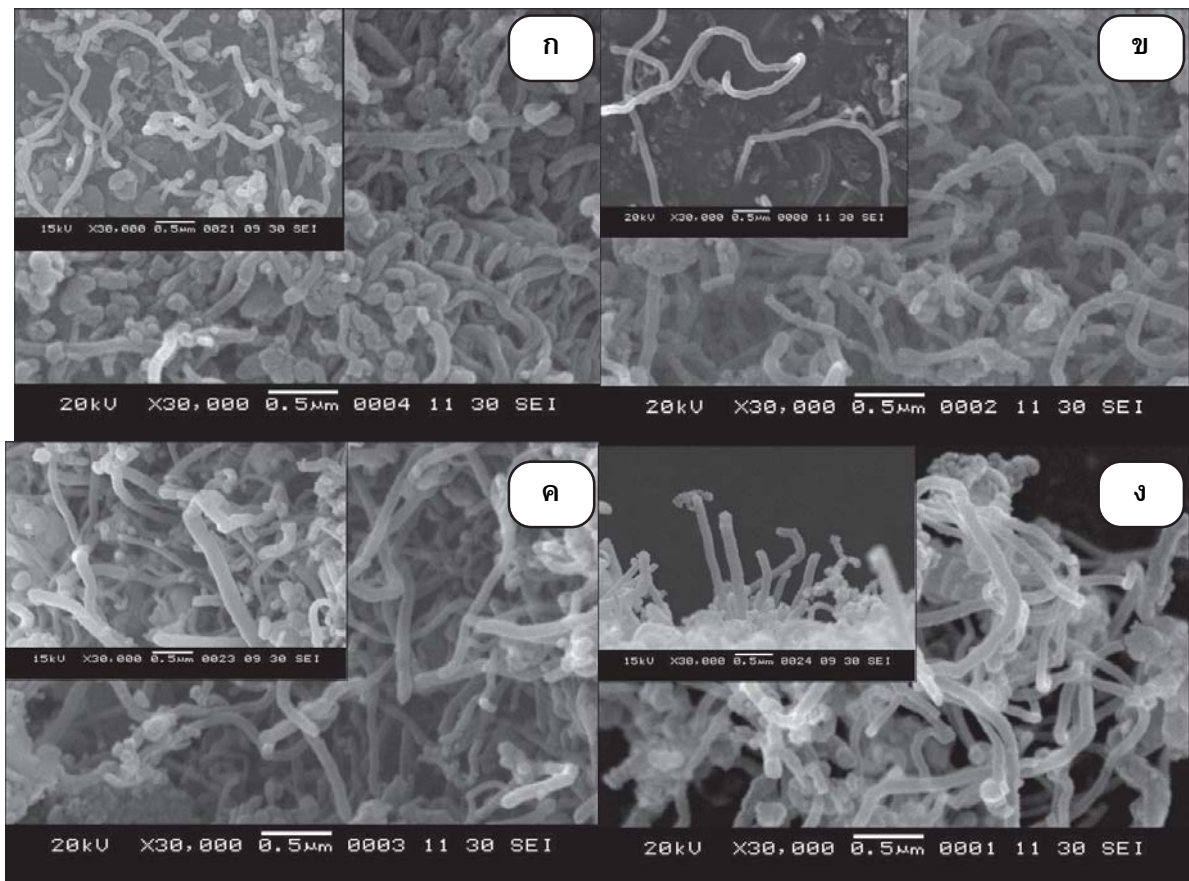
1. ร้อยละผลผลิตของการเตรียม CNT-P, CNT-S และ CNT-R

ท่อนาโนคาร์บอน (CNT) เป็นผงละเอียดมาก สีดำสนิท ขั้นตอนการเตรียม CNT-P โดยการนำไปเผาแล้วนำมาแช่ใน 20% HNO_3 พบว่าสารละลายกรดจะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีเขียวสดที่เกิดจากการละลายของนิกเกิลซึ่งเป็นคะตะลิสต์ในการสังเคราะห์ [26] ปนเปื้อนมากับ CNT ที่ได้รับมา สำหรับการตัดแปรรูปผิวหน้าโดยการออกซิไดซ์ด้วยกรดซัลฟูริกชนิดเข้มข้นผสมกับกรดไนตริกชนิดเข้มข้น (3:1 โดยปริมาตร) พบว่าวิธีรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 110 °C จะทำให้เกิดการออกซิไดซ์ของคาร์บอนโดยเฉพาะอย่างยิ่งคาร์บอนอสัญฐานซึ่งมีความเสถียรต่ำกว่า CNT ทำให้สารละลายกรดเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้มมากเมื่อเทียบกับสารละลายกรดที่ใช้ในวิธีอัลตราโซนิค นอกจากนี้เมื่อทำปฏิกิริยาแล้วยังไม่สามารถแยกตะกอน CNT-S และ CNT-R ออกจากสารละลายกรดโดยการกรองได้ เนื่องจากผงท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดเล็กมากทำให้การกรองช้าเพราะเกิดการอุดตันของกระดาษกรอง และสภาพสารละลายที่มีความเป็นกรดสูงทำให้กระดาษกรองขาด จึงต้องทำการแยกโดยการหมุนเหวี่ยง และล้างด้วยน้ำกลั่นหลายครั้งจนหมดกรด ทำให้มีโอกาสสูญเสียตะกอนได้มาก ร้อยละผลผลิตในการเตรียม CNT-P, CNT-S และ CNT-R ที่คำนวณจากน้ำหนักแห้งหลังอบเทียบกับน้ำหนัก CNT ที่ใช้ในแต่ละขั้นตอน คือ 86.3, 68.5 และ 54.7% ตามลำดับ

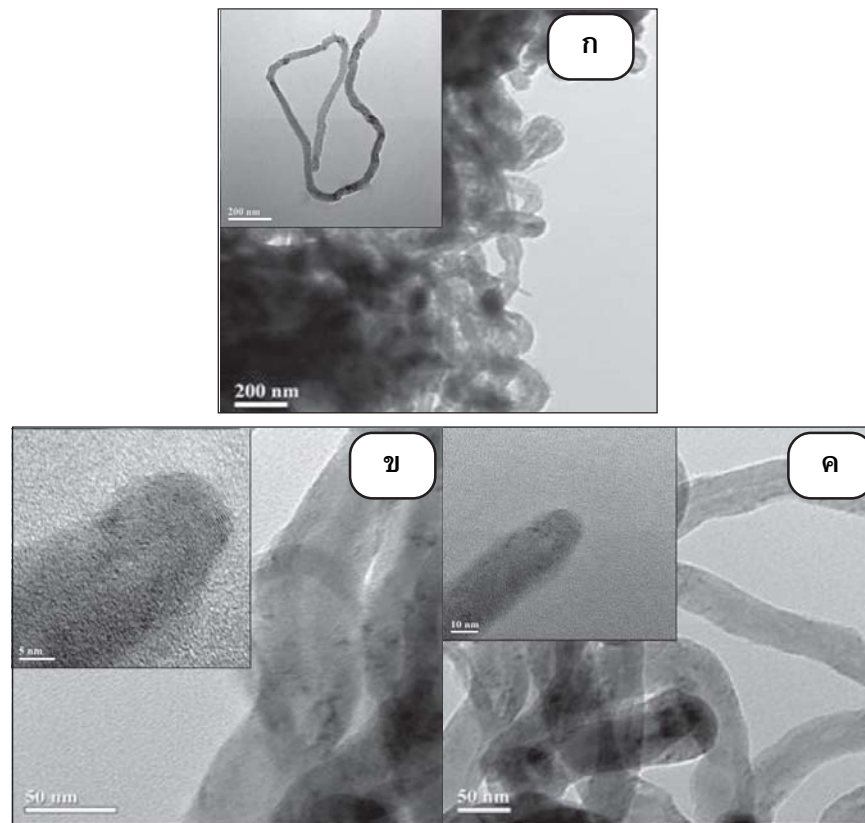
2. ผลการวิเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิค SEM และ TEM

เมื่อนำท่อนาโนคาร์บอนชนิด CNT, CNT-P, CNT-S และ CNT-R มาวิเคราะห์ด้วย

เทคนิค SEM และ TEM ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 3 และ 4 ตามลำดับ พบว่า CNT มีลักษณะเป็นเส้นยาว มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 30-100 นาโนเมตร และมีความยาวหลายไมโครเมตร การที่ CNT มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแตกต่างกันเนื่องจากเป็นชนิดผนังหลายชั้นขนาดจึงขึ้นกับจำนวนชั้นของท่อด้วย ซึ่งลักษณะของผนังหลายชั้นนี้เห็นได้จากภาพถ่าย TEM กำลังขยายสูง (ภาพที่ 4 ข.) นอกจากนี้ยังพบกลุ่มก้อนคาร์บอนที่ไม่ได้มีลักษณะเป็นท่อหรือเป็นคาร์บอนอสัญฐานปนอยู่ด้วย (ภาพที่ 3 ก.) และมีอนุภาคขนาดเล็กฝังอยู่ภายในท่อด้วย (ภาพที่ 4 ก.) คาดว่าเป็นคะตะลิสต์ที่ใช้ในกระบวนการผลิต [26] เมื่อเตรียมเป็น CNT-P, CNT-S และ CNT-R พบว่าลักษณะโดยรวมของท่อนาโนคาร์บอนยังคงเดิม แต่จำนวนคาร์บอนอสัญฐานและการปนเปื้อนของคะตะลิสต์ลดลงอย่างมาก แสดงว่าการตัดแปรรูปผิวหน้าไม่มีผลทำลายโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน



ภาพที่ 3 ภาพถ่าย SEM ของ ก. CNT, ข. CNT-P, ค. CNT-S และ ง. CNT-R



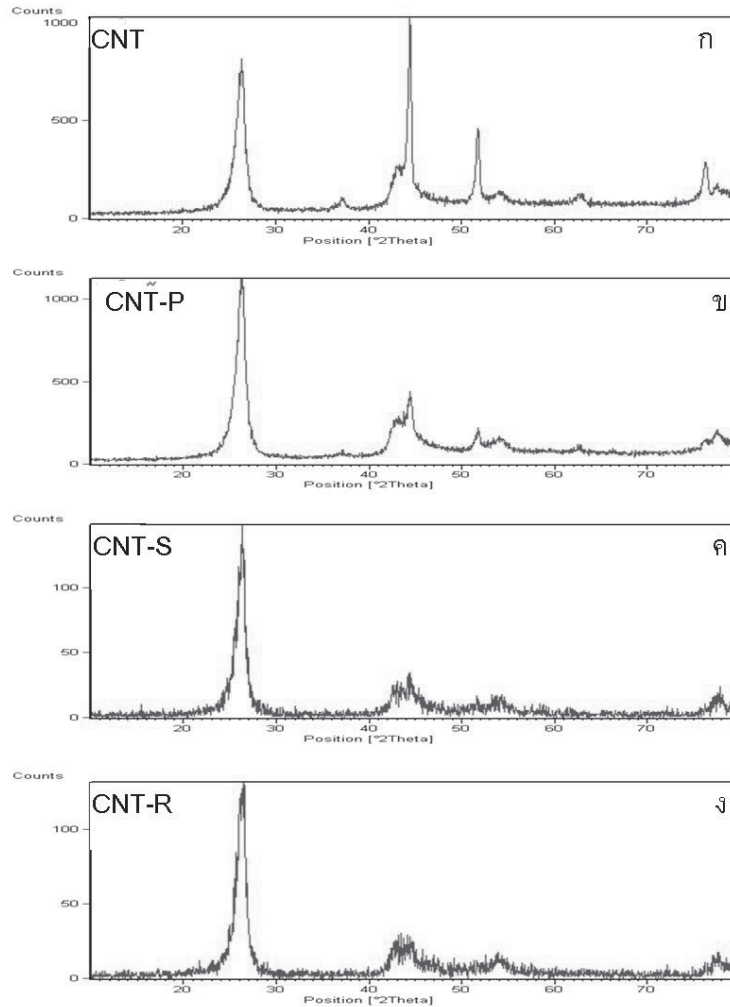
ภาพที่ 4 ภาพถ่าย TEM ของ ก. CNT, ข. CNT-S และ ค. CNT-R

3. ผลการวิเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิค XRD

เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโทแกรมของผง CNT, CNT-P, CNT-S และ CNT-R ในภาพที่ 5 ปรากฏพีคแหลมที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 26.2° อย่างชัดเจนทุกตัวอย่างซึ่งเป็นตำแหน่งที่แสดงลักษณะของผลึกท่อนาโนคาร์บอน [26] ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 44.5° , 51.8° และ 76.4° คาดว่าเป็นพีคของนิกเกิลที่ปนเปื้อนจากกระบวนการผลิต [26]

การเตรียม CNT-P เป็นการกำจัดสารปนเปื้อนและคาร์บอนอสัญฐาน เห็นได้ชัดเจนว่าความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นและพีคของนิกเกิลลดลงอย่างมาก ส่วน XRD pattern ของ CNT-S และ CNT-R แทบไม่ปรากฏพีคของนิกเกิลเหลืออยู่เลย

แต่ค่าความเป็นผลึกที่บ่งชี้จากตำแหน่ง $2\theta = 26.2\theta$ ก็ลดลงอย่างมากเกือบ 10 เท่า ทั้งนี้เกิดจากผลของการตัดแปรที่ผิวหน้าของท่อนาโนคาร์บอนที่คาดว่าจะทำให้มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิก (-COOH) เชื่อมติดอยู่ ส่งผลให้เกิดตำหนิในโครงสร้างทำให้ความเป็นผลึกลดลง



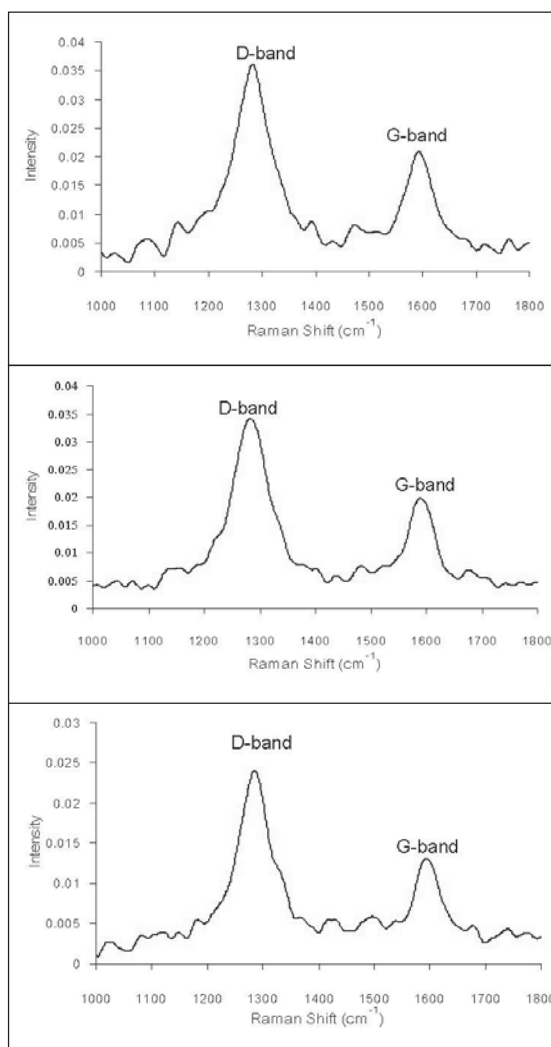
ภาพที่ 5 X-ray diffractograms ของ CNT ชนิดต่างๆ

ก. CNT ข. CNT-P ค. CNT-S ง. CNT-R

**4. ผลการวิเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน
ด้วยเทคนิค FT-Raman Spectroscopy**

การศึกษาโครงสร้างของ CNT-P, CNT-S และ CNT-R ด้วยเทคนิค FT-Raman แสดงในภาพที่ 6 พบว่ารามานสเปกตรัมของ CNT ทุกชนิดจะพบพีคของ D-band ที่แสดงถึงความไม่เป็นระเบียบในโครงสร้าง (disorder peak) ที่ตำแหน่งประมาณ 1283 cm^{-1} และ G-band ที่แสดงโครงสร้างแบบแกรไฟต์ (Graphite peak)

ที่ตำแหน่งประมาณ 1593 cm^{-1} [23,26] การตัดแปรรื้อหน้าทั้ง CNT-S และ CNT-R ทำให้เกิดตำหนิในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนทั้งในส่วน D-band และ G-band ที่พบลักษณะที่ไม่สมมาตรของพีคเกิดขึ้น และเมื่อพิจารณาค่าอัตราส่วนความเข้มที่ตำแหน่ง D-band ต่อ G-band หรือ I_D/I_G พบว่า ของ CNT-R มีค่าสูงสุด (ตารางที่ 1) แสดงว่ามีตำหนิในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนมาก อันเกิดจากการตัดแปรรื้อหน้าด้วยวิธีทางเคมี



ภาพที่ 6 FT-Raman Spectra ของผง CNT ชนิดต่าง ๆ
ก. CNT-P ข. CNT-S ค. CNT-R

ตารางที่ 1 แสดงค่า D-band และ G-band จาก Raman spectrum ของ CNT ชนิดต่างๆ

ชนิดของสาร	D-band (cm ⁻¹)	D-band intensity (I _D)	G-band (cm ⁻¹)	G-band intensity (I _G)	I _D /I _G
CNT-P	1283	0.036072	1593	0.020909	1.72519
CNT-S	1283	0.034165	1589	0.019788	1.72655
CNT-R	1285	0.024056	1593	0.013113	1.83452

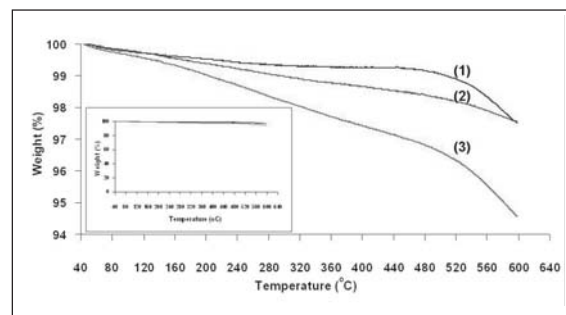
5. ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ

ผลการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ C, H, N และ S ใน CNT-S และ CNT-R ด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ พบว่า CNT-S มี C = 81.10%, H = 0.84%, N = 8.81%, S = 0.27% และ ออกซิเจนและธาตุอื่นๆ = 8.98% ส่วน CNT-R มี C = 70.78%, H = 0.85%, N = 7.90%, S = 0.80% และ ออกซิเจนและธาตุอื่นๆ = 19.67% จึงคาดว่า หมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นที่ผิวหน้าของท่อนาโนคาร์บอนส่วนใหญ่ คือ -COOH นอกจากนี้ยังมี -SO₃H และ -NO₂ ด้วยและวิธีฟลักซ์ (CNT-R) จะเกิดการดัดแปรที่ผิวหน้ามากกว่าวิธีอัลตราโซนิค (CNT-S)

6. ผลการวิเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิค TGA

การวิเคราะห์ผง CNT-P, CNT-S และ CNT-R ด้วยเทคนิค TGA ได้ผลดังภาพที่ 7 พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงมาก กล่าวคือ จนถึงอุณหภูมิ 600 °C มีการสูญเสียน้ำหนักน้อยกว่า 10% (ตามภาพที่ 7) การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกเกิดจากความชื้นในตัวอย่าง CNT-P จะมีการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 520 °C คาดว่าเกิดจากการสลายของคาร์บอนออสัญฐาน และสารปนเปื้อนอื่นๆ จนถึงอุณหภูมิ 600 °C มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 2% เนื่องจาก

CNT-P เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์แล้ว ส่วน CNT-S และ CNT-R จะมีการสูญเสียน้ำหนักอย่างต่อเนื่องตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 150 °C ถึง 600 °C และเห็นชัดเจนว่า CNT-R มีการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุดเกือบ 6% ที่ 600 °C สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-Raman และการวิเคราะห์ธาตุที่แสดงว่าการดัดแปรผิวหน้าด้วยวิธีฟลักซ์ก่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชัน เช่น -COOH ที่ท่อนาโนคาร์บอนมากกว่าวิธีอัลตราโซนิค ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang Z. และคณะ [27] ที่รายงานว่า การวิเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยวิธีทางเคมีด้วยเทคนิค TGA จะมีการสูญเสียน้ำหนักเกือบ 10% ของน้ำหนักทั้งหมด



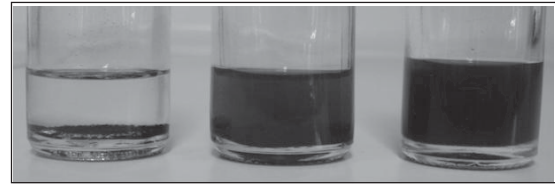
ภาพที่ 7 TGA Thermograms ของ (1) CNT-P, (2) CNT-S และ (3) CNT-R ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/นาที

7. การวัดค่าการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน

ผลการวัดค่าการนำไฟฟ้าของ CNT, CNT-P, CNT-S และ CNT-R ที่อัดเป็นเม็ดกลมบางด้วยเทคนิค four-point probe พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 0.046, 0.058, 0.052 และ 0.046 S.cm⁻¹ ตามลำดับ จะเห็นว่าค่าการนำไฟฟ้าของ CNT ในงานวิจัยนี้ต่างจากที่ Singji P. และคณะ [26] รายงานไว้ ทั้งนี้เนื่องจากวิธีการวัดที่แตกต่างกัน และ CNT ที่ใช้ต่าง batch กัน อย่างไรก็ตามพบว่า เมื่อนำมาทำให้บริสุทธิ์โดยการกำจัดคาร์บอนอสัญฐานและสารปนเปื้อนทำให้ CNT-P มีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น และเมื่อผ่านการดัดแปรผิวหน้าด้วยวิธีทางเคมี พบว่า ค่าการนำไฟฟ้าจะลดลงเล็กน้อย โดย CNT-R จะมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่า CNT-S ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้นทั้งหมด เป็นการยืนยันว่าการดัดแปรด้วยวิธีรีฟลักซ์จะเกิดหมู่ฟังก์ชันที่ผิวหน้าของท่อนาโนคาร์บอน ก่อให้เกิดตำหนิในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลงมากกว่าวิธีอัลตราโซนิก

8. การทดสอบการกระจายตัวของท่อนาโนคาร์บอนในสารละลายไคโตซาน

เมื่อนำท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการดัดแปรผิวหน้า (CNT-S และ CNT-R) และก่อนการดัดแปรผิวหน้า (CNT-P) ทดสอบการกระจายตัวในน้ำ โดยนำไปแช่ในอ่างอัลตราโซนิกนาน 5 นาที จากนั้นตั้งทิ้งไว้พบว่า (ภาพที่ 8) พบว่า CNT-P จะเกิดการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ CNT-S และ CNT-R สามารถกระจายตัวอยู่ในน้ำได้มากกว่า 8 ชั่วโมง แสดงว่า CNT-S และ CNT-R มีสภาพผิวที่ผิวหน้าจึงทำให้กระจายตัวอยู่ในน้ำได้อย่างเสถียร



(a) CNT-P (b) CNT-R (c) CNT-S

ภาพที่ 8 ท่อนาโนคาร์บอนชนิดต่างๆ ได้แก่ (a) CNT-P (b) CNT-R (c) CNT-S ที่กระจายตัวในน้ำ เมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

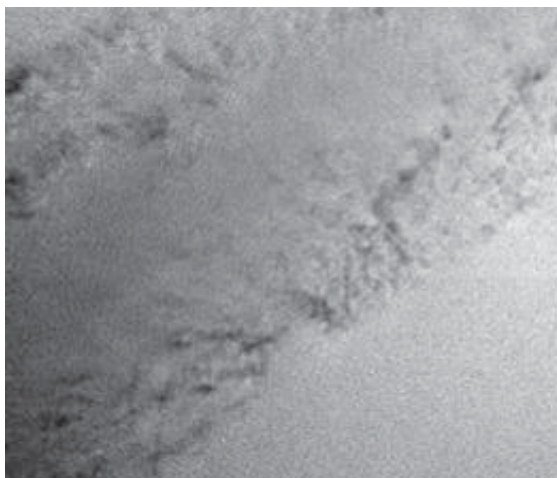
การทดสอบการกระจายตัวของ CNT, CNT-P, CNT-S และ CNT-R ในสารละลาย 2.5% ไคโตซานใน 2% กรดอะซิติก พบว่า การผสม CNT ในปริมาณ 5% โดยน้ำหนักเทียบกับปริมาณไคโตซาน เมื่อผ่านการสั่นสะเทือนด้วย เครื่องอัลตราโซนิกแบบโพรบ (High Intensity Ultrasonic Liquid Processor, Sonic รุ่น VCX750) แล้วนำสารละลายไปส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์พบว่ายังคงมีการจับกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ของ CNT แสดงถึงการกระจายตัวไม่ดี ต่างจากสารละลายไคโตซานที่ผสม CNT-S และ CNT-R ปริมาณ 5, 10 และ 15% ที่ไม่พบกลุ่มก้อนขนาดใหญ่แสดงว่า CNT-S และ CNT-R สามารถกระจายตัวในสารละลาย 2% ไคโตซานในกรดอะซิติกได้ดีแม้จะเตรียมในความเข้มข้นสูงถึง 15% (น้ำหนักของ CNT ต่อน้ำหนักของไคโตซาน) (ภาพที่ 9) และไม่เห็นความแตกต่างระหว่าง CNT-S และ CNT-R แสดงว่าการดัดแปรผิวหน้าของท่อนาโนคาร์บอนช่วยในการกระจายตัวในสารละลายไคโตซานเพิ่มขึ้นเกือบสามเท่า ทั้งนี้เนื่องจากมีหมู่ -COOH ที่ผิวหน้าของท่อนาโนคาร์บอนจะทำให้เกิดแรงดึงดูดกับหมู่ -NH₂ ของไคโตซานได้ และการที่ CNT-S และ CNT-R ไม่ให้ผลที่แตกต่างกันทั้งที่ผลการทดลองข้างต้นแสดงให้เห็นว่า CNT-R เกิดการดัดแปรที่ผิวหน้า

มากกว่า CNT-S ทั้งนี้เนื่องมาจากในกระบวนการตัดแปรรด้วยวิธีอัลตราโซนิกทำให้เกิดการแยกกันของท่อนาโนคาร์บอนได้ดี ซึ่งส่งผลดีต่อการกระจายในสารละลายไคโตซาน



ภาพที่ 9 สารละลายไคโตซานที่ผสมท่อนาโนคาร์บอนชนิด CNT-S 5%, 10% และ 15% (w/w ของ CNT ต่อไคโตซาน)

เมื่อนำสารละลายไคโตซานที่ผสมท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการตัดแปรรผิวหน้าไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM โดยนำสารละลายมาเจือจางด้วยน้ำกลั่นมากๆ จะเห็นว่ายังคงมีไคโตซานเกาะอยู่ที่ผิวหน้าของท่อนาโนคาร์บอนเป็นจำนวนมาก (ภาพที่ 10) เนื่องจากเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกันแบบนอนโควาเลนต์อันเนื่องมาจากหมู่เอมีนของไคโตซานกับหมู่คาร์บอกซิลิกที่ผิวหน้าของท่อนาโนคาร์บอน



ภาพที่ 10 ภาพ TEM ของท่อนาโนคาร์บอน CNT-S ที่กระจายอยู่ในสารละลายไคโตซานแล้วนำมาเจือจางในน้ำกลั่น

สรุปและอภิปรายผล

การนำ CNT ที่ได้จากกระบวนการผลิตแบบ CVD มาเผาและแช่ใน 20% HNO₃ จะช่วยกำจัดคาร์บอนอสัญฐานและการปนเปื้อนจากโลหะที่เป็นคะตะลิสต์ได้เป็นอย่างดี การตัดแปรรผิวหน้าโดยการทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกชนิดเข้มข้นผสมกับกรดไนตริกชนิดเข้มข้น (3:1 โดยปริมาตร) ในสภาวะรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 110 °C นาน 4 ชั่วโมง (CNT-R) แม้ว่าจะทำให้เกิดการตัดแปรรผิวหน้าได้มากกว่าวิธีอัลตราโซนิกที่อุณหภูมิ 70 °C นาน 6 ชั่วโมง (CNT-S) แต่ร้อยละของผลผลิตและค่าการนำไฟฟ้าของ CNT-R ต่ำกว่าของ CNT-S และที่สำคัญ คือ การตัดแปรรผิวหน้าของท่อนาโนคาร์บอนทั้งสองวิธีช่วยให้การกระจายตัวของท่อนาโนคาร์บอนในสารละลายไคโตซานเพิ่มขึ้นเกือบสามเท่า โดยไม่เห็นความแตกต่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนที่ตัดแปรรผิวหน้าด้วยวิธีที่แตกต่างกันนี้ จึงสรุปว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากการตัดแปรรผิวหน้าด้วยวิธีอัลตราโซนิก (CNT-S) เหมาะสมที่จะนำไปใช้ผสมกับไคโตซานเพื่อเตรียมเป็นเส้นใยเชิงประกอบของไคโตซานกับท่อคาร์บอนนาโนต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ผลงานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากเงินทุนวิจัย คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

เอกสารอ้างอิง

- [1] Iijima, S., (1991). Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*. 354: 56-58.
- [2] Collins, P.G., Bradley, K., Ishigami M. and Zettl A. (2000.) Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science*. 287: 1801-1804.
- [3] Kong, J., Franklin, N.R., Zhou, C.W., Chapline, M.G., Peng, S., Cho, K. and Dai, H. (2000). Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*. 287: 622-625.
- [4] Collins, P.G., Zettl, A., Bando, H., Thess, A. and Smalley, R.E. (1997). Nanotube nanodevice. *Science*. 278: 100-102.
- [5] Avouris, P., Hertel, T., Martel, R., Schmidt, T., Shea, H.R. and Walkup, R.E. (1999). Carbon nanotubes: nanomechanics, manipulation, and electronic devices. *Appl. Surf. Sci.* 141: 201-209.
- [6] Lee, S.M. and Lee, Y.H. (2000). Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 76: 2877-2879.
- [7] De Heer, W.A., Chatelain, A. and Ugarte, D. (1995). A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*. 270: 1179-1180.
- [8] Baughman, R.H., Zakhidov, A.A., and Heer W.A. (2002). Carbon nanotubes: the route toward applications. *Science*. 297: 787-792.
- [9] Lau, K.T. and Hui, D. (2002). Effectiveness of using carbon nanotubes as nano-reinforcements for advanced composite structures, *Carbon*. 40: 1605-1606.
- [10] Thostenson, E.T., Ren, T. and Chou, T.W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Comp. Sci. Tech.* 61: 1899-1912.
- [11] Spinks, G.M., Shin, S.R., Wallace, G.G., Whitten, P.G., Kim, I.Y., Kim, S.I. and Kim, S.J. (2006). A novel "dual mode" actuation in chitosan/polyaniline/carbon nanotube fibers. *Sens. Act. B.* 121: 616-621.
- [12] Spinks, G.M., Shin, S.R., Wallace, G.G., Whitten, P.G., Kim, S.I. and Kim, S.J. (2006). Mechanical properties of chitosan/CNT microfibers obtained with improved dispersion. *Sens. Act. B.* 115: 678-684.
- [13] Mottaghitlab, V., Xi, B., Spinks, G.M. and Wallace, G.G. (2006). Polyaniline fibers containing single walled carbon nanotubes: Enhanced performance artificial muscles. *Syn Met.* 156: 796-803.
- [14] Shin, M.K., Kim, Y.J., Kim, S.I., Kim, S.K., Lee, H., Spinks, G.M. and Kim, S.J. (2008). Enhanced conductivity of aligned PANi/PEO/MWNT nanofibers by electrospinning. *Sens. Act. B.* 134: 122-126.

- [15] Kim J.A., Seong, D.G., Kang, T.J., and Youn, J.R. (2006). Effect of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites. *Carbon*. 44: 1898-1905.
- [16] Guo, P., Chen, X., Gao, X., Song, H. and Shen, H. (2007). Fabrication and mechanical properties of well-dispersed multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites. *Comp. Sci. Tech.* 67: 3331-3337.
- [17] Wong, M., Paramsothy, M., Xu, X.J., Ren, Y., Li, S. and Liao, K. (2003). Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface. *Polymer*. 44: 7757-7764.
- [18] Zhu, B.K., Xie, S.H., Xu, Z.K. and Xu, Y.Y. (2006). Preparation and properties of the polyimide/multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) nanocomposites. *Comp. Sci. Tech.* 66: 548-554.
- [19] Miaudet, P., Bartholome, C., Derré A., Maugey, M., Sigaud, G., Zakri, G. and Poulin, P. (2007). Thermo-electrical properties of PVA-nanotube composite fibers. *Polymer*. 48: 4068-4074.
- [20] Chen, Q., Dai, L., Gao, M., Huang, S. and Mau, A. (2001). Plasma activation of carbon nanotubes for chemical modification. *J. Phys. Chem. B*. 105: 618-622.
- [21] Wang, M., Pramoda, K.P. and Goh, S.H. (2006). Enhancement of interfacial adhesion and dynamic mechanical properties of poly(methyl methacrylate)/multi-walled carbon nanotube composites with amine-terminated poly(ethylene oxide). *Carbon*. 44: 613-617.
- [22] Gojny, F.H., Nastalczyk, J., Roslaniec, Z. and Schulte, K. (2003). Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites. *Chem. Phys. Lett.* 370: 820-824.
- [23] Jin, S.H., Park, Y.B. and Yoon, K.H. (2007). Rheological and mechanical properties of surface modified multi-walled carbon nanotube-filled PET composite. *Comp. Sci. Tech.* 67: 3434-3441.
- [24] Ke, G., Guan, W.C., Tang, C.Y., Hu, Z., Guan, W.J., Zeng, D.L. and Deng, F. (2007). Covalent modification of multiwalled carbon nanotubes with a low molecular weight chitosan. *Chin. Chem. Lett.* 18: 361-364.
- [25] Wang, Y., Wu, J. and Wei, F. (2003). A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio. *Carbon*. 41: 2939-2948.
- [26] Singjai, P., Changsarn, S. and Thongtem, S. (2007). Electrical resistivity of bulk multi-walled carbon nanotubes synthesized by an infusion chemical vapor deposition method. *Mater. Sci. Eng A*. 443: 42-46.
- [27] Wang, Z., Liu, Q., Zhu, H., Liu, H., Chen, Y. and Yang, M. (2007). Dispersing multi-walled carbon nanotubes with water-soluble block copolymers and their use as supports for metal nanoparticles. *Carbon*. 45: 285-292.