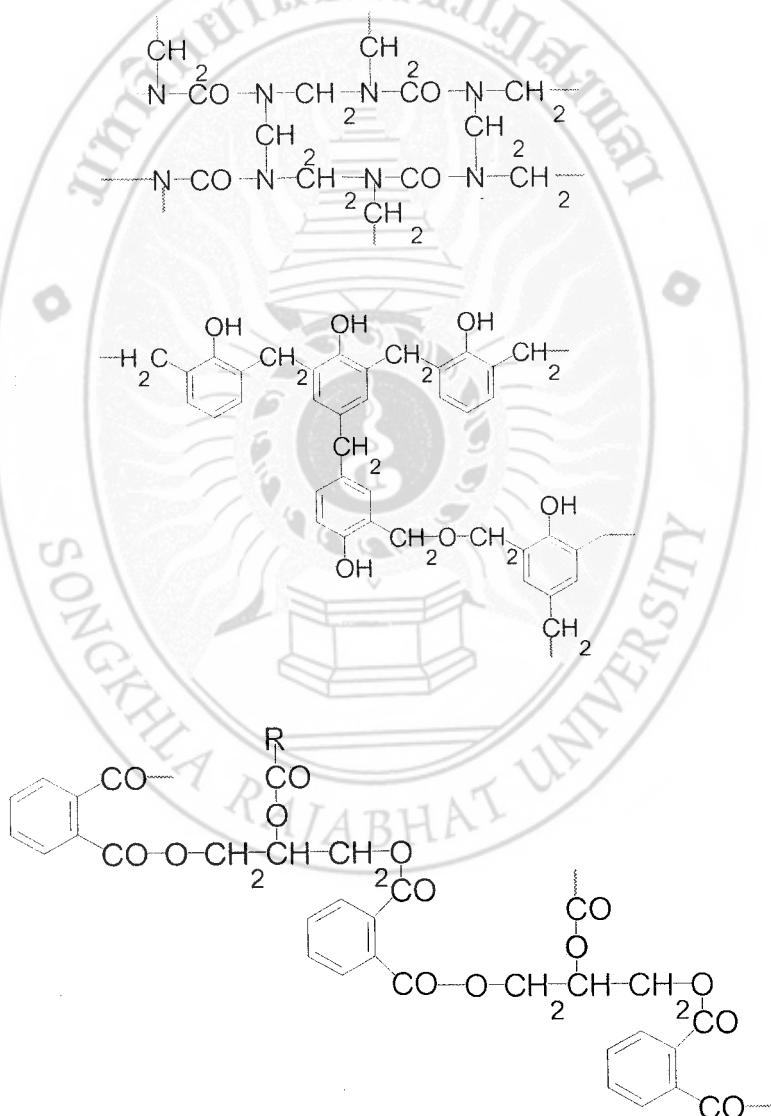


บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. เทอร์โมเซต

เทอร์โมเซตเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นสายโซ่ที่มีการเชื่อมโยงข้าม (crosslink) หรือเป็นโครงสร้างตาข่าย (network) พอลิเมอร์ประเภทนี้ได้แก่ อิพอกซีเรซิน พีโนลฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน ยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน เป็นต้น

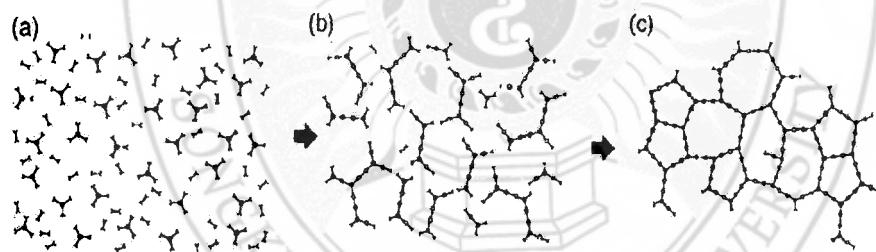


รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเทอร์โมเซต ก. ยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ ข. พีโนลฟอร์มัลดีไฮด์ ค. พอลิเอสเทอร์

สมบัติของเทอร์โมเซตคือมีความแข็งมาก และไม่ยึดตัว มีสัมประสิทธิ์ของการยึดหยุ่นสูงมากคือ 100,000-500,000 psi มีความต้านทานต่อแรงดึงดันกลางถึงสูง (5,000-12,000 psi) และสามารถยึดได้น้อยมาก (0.5-3%) ซึ่งถ้าได้รับความเคี้ยวจะแตกหักทันทีไม่ให้ล้มเมื่อได้รับความร้อนพร้อมกับแรงกระทำ ไม่ละลายในตัวทำละลาย สมบัติดังกล่าวเกิดจากโครงสร้างที่เป็นร่างๆา่ายที่ได้แก้ล่าวนมาแล้ว

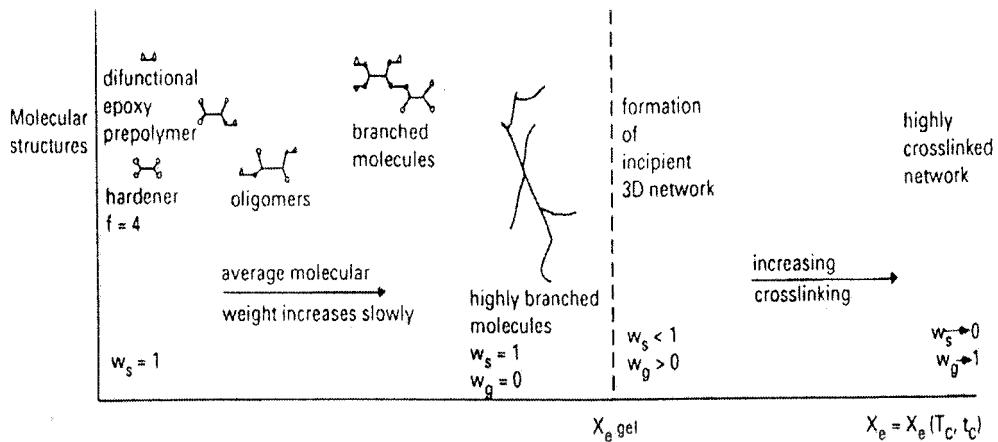
2.2 ปฏิกิริยาการคงรูปของเทอร์โมเซต

การเขื่อมโยงขั้มน้ำนันเกิดจากปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันโดยจะเกิดเป็น 2 ขั้น ในขั้นเริ่มต้น เป็นปฏิกิริยาของมอนอยเมอร์ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างที่เรียกว่า พريพอลิเมอร์ (pre-polymer) ซึ่งเป็น พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ประมาณ 100-500 ปฏิกิริยาคงรูปของเทอร์โมเซตจะเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการขึ้นรูปทำให้น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์สูงขึ้น และต่อมา水หนักโมเลกุลจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนสุดท้ายโครงสร้างของผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นโครงร่างๆา่าย การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวแสดงได้ดังรูปที่ 2.2 และสามารถอธิบายได้ดังนี้ในขั้นแรกจะเป็นพรีพอลิเมอร์ หรือ A-stage(a) ต่อมามีปฎิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์ริ่นขึ้นจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นพอลิเมอร์ที่กิ่งก้านสาขา (branched molecules) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น เรียกว่า B-stage(b) จากนั้นเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อยๆ จนในที่สุดจะได้โครงร่างๆา่าย (network) ที่สมบูรณ์ เราจะเรียกขั้นตอนนี้ว่า C-stage(c)



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเทอร์โมเซตระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วเทอร์โมเซตคือพลาสติกชนิดหนึ่งที่มีปฏิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์ควบคู่กับกระบวนการแปรรูป ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างเป็นโครงร่างๆา่าย (network structure) โดยทั่วไปการแปรรูปเทอร์โมเซตคือการนำมอนอยเมอร์ที่มีความไวต่อปฏิกิริยามาผสมกัน ขั้นตอนต่อจากนั้นคือการถ่ายเทของพลาสติกนั้นลงในแม่พิมพ์ ซึ่งก็จะทำให้มอนอยเมอร์เกิดปฏิกิริยากันในแม่พิมพ์ เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นและดำเนินไป สถานะของผลิตภัณฑ์จะเปลี่ยนจากของเหลวกลายเป็นของเหลวที่หนืดขึ้นเป็นลำดับและสุดท้ายจะกลายเป็นวัสดุคงแข็งซึ่งสามารถใช้งานได้



รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเทอร์โมเซตกระหว่างการแปรรูป

กระบวนการแปรรูปเทอร์โมเซต ได้แก่ การหล่อเป็นรูป (casting) การอัดขึ้นรูป (compression moulding) การทำลามิเนต (lamination)

เหตุผลดังกล่าวนี้เกิดจากโครงสร้างที่มีการเชื่อมโยงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการขึ้นรูป ดังนั้นจึงไม่สามารถนำผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ประเภทนี้กลับมาใช้ใหม่ได้โดยการหลอมเหมือนเทอร์โมพลาสติกได้ ซึ่งถ้าหากกำหนดสภาพว่าจะคือ ระยะเวลาและอุณหภูมิพิเศษใดๆ ก็ตามจะทำให้เสียรูปและสิ้นเปลืองวัสดุและเวลา ดังนั้นการติดตามระยะเวลากระบวนการผลิตชิ้นงานเทอร์โมเซตจึงมีความสำคัญมากในการกำหนดสมบัติของผลิตภัณฑ์

2.3 การติดตามปัจจัยการคงรูปของเทอร์โมเซต

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วระยะเวลาและอุณหภูมิมีผลต่อสมบัติของเทอร์โมเซต หากระยะเวลาและอุณหภูมิในกระบวนการสั่นก็จะทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่แข็งตัวแต่ล้าวelanan ไปก็จะทำให้เปลืองเวลาในการผลิต ดังนั้นหากมีวิธีการที่สามารถติดตามการคงรูปได้ก็จะสามารถแก้ปัญหาดังกล่าวได้ วิธีที่ใช้ในการติดตามการดำเนินไปของปฏิกิริยา (extent of reaction) สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี วิธีแรกเป็นการรายงานปริมาณอนอเมอร์ที่ยังไม่ได้พอลิเมอไรซ์ ซึ่งสามารถทำได้โดยการ ไหเกรต เทคนิกทาง โกรมาโทรกราฟี และเทคนิกทางสเปคโทรสโคปี (Mertzel and Koenig, 1986; George et al. 1991; Varley, et al., 1995) ในการวิเคราะห์เป็นการบอกถึงปริมาณอนอเมอร์ที่ยังพอลิเมอไรซ์ไม่หมดสัมพันธ์กับการดำเนินไปของปฏิกิริยาดังนี้

$$\alpha = \frac{E_o - E_{(tc, Tc)}}{E_o} \quad (2.1)$$

เมื่อ E_0 คือปริมาณของอนอมอร์ที่เวลาเริ่มต้น และ $E_{(t_c, T_c)}$ คือปริมาณของอนอมอร์ที่วัดได้ณ เวลา t_c และ อุณหภูมิที่ใช้ขึ้นรูป เมื่อ α มีค่าอยู่ในช่วง 0 (หมายถึง ไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น) จนถึง 1 (คือเกิดโครงสร้างต่างๆ ขึ้น) ในการติดตามการเกิดโครงสร้างต่างๆ ที่ต้องวัดปริมาณอนอมอร์และแทนค่าลงในสมการ (2.1)

ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครงสร้างทางเคมี สามารถใช้ประโยชน์สำหรับแยกสารอินเทอร์มิเดียต และผลิตภัณฑ์ไปพร้อมๆ กับติดตามการคงรูปแต่ใช้ได้เฉพาะช่วงแรกๆ ของปฏิกิริยา (Hagnauer and Dunn, 1982) พื้นที่ได้พิสูจน์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณสารเคมี หากเราทำการเทียบมาตรฐาน ในการติดตามปฏิกิริยาการคงรูป จะวัดพื้นที่ของพิเศษของอิพอกซ์และ การคำนินไปของปฏิกิริยานี้จะได้รับจากสมการ (2.1) อย่างไรก็ตาม ข้อจำกัดของเทคนิคเหล่านี้คือจะใช้ได้ในกรณีสารเคมีเหล่านี้ละลายอยู่ในตัวทำละลายที่เหมาะสมเท่านั้น เทคนิคที่นิยมใช้คือ HPLC (Byrne et al. 1983; Mijovic and Andjelic, 1995) and GPC (Gel Permeation Chromatography) หรือ SEC (Size-exclusion Chromatography) (Lachenal, 1996; Poisson, 1996)

เทคนิคสเปกโทรสโคปี เป็นเทคนิคที่สำคัญที่สุดที่ใช้ในการพิสูจน์โครงสร้างของโพลิเมอร์ โดยหลักการ NMR และ FTIR เป็นเทคนิคทางสเปกโทรสโคปีที่สำคัญที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับ ธรรมชาติและ โครงสร้างของผลิตภัณฑ์โพลิเมอร์ (Sriavastra and Mohan, 1997) NMR อาศัย หลักการของ atomic nuclei ที่มี magnetic moment ซึ่งได้รับอิทธิพลจากสิ่งแวดล้อมทางเคมีที่อยู่รอบๆ นิวเคลียส โดยทั่วไปแล้ว $^{13}\text{C-NMR}$ ได้รับความนิยมในการใช้งานมากกว่า $^1\text{H-NMR}$ เนื่องจาก proton decoupling ซึ่งทำให้พิเศษของ $^{13}\text{C-NMR}$ เป็น singlet ไม่ซับซ้อนเหมือนโปรตอนซึ่ง มาจาก homonuclear spin-spin splitting

ฟูเรียร์รานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโคปี (FTIR) ได้ใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ความเข้มข้น เทคนิกนี้เกี่ยวข้องกับ molecular vibration ความเข้มของสัญญาณการดูดกลืนนั้น สัมพันธ์กับความเข้มข้นของสปีชีส์ที่ดูดกลืนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา เช่น แอบการดูดกลืนหมู่อิพอกไซด์ที่ 915 cm^{-1} (Lin, 1986; Poisson, 1998) ดังนั้นจึงไม่เหมาะสมสำหรับขั้นตอนสุดท้ายของการเกิดโครงสร้างต่างๆ หรือการแข็งตัวในแม่พิมพ์ สเปกโทรสโคปีเป็นเทคนิคที่ดีที่สุดแต่ต้องใช้ค่าใช้จ่ายที่สูงในการที่จะนำมาใช้ติดตามการแข็งตัวในแม่พิมพ์

วิธีที่สองคือการวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงระหว่างกระบวนการ สมบัติ ทางกายภาพ ได้แก่ ความหนืด และ อุณหภูมิ การติดตามปฏิกิริยาโดยใช้ความหนืดนี้ ค่อนข้างจะต้องใช้ค่าใช้จ่ายสูงและไม่สามารถติดตามปฏิกิริยาได้เมื่อเทอร์โมเซตไม่สามารถไหลดได้ ในช่วงสุดท้ายของการกระบวนการ

วิธีอ้อม (Indirect method)

เป็นวิธีที่ไม่สัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของสารเคมีแต่เป็นวิธีที่ใช้ติดตามสมบัติทางกายภาพและทางกล เช่น การเปลี่ยนแปลงความร้อนหรือความหนืด วิธีการหนึ่งคือติดตามการคงรูป

โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลแสกนนิ่งแคลอริเมทรี(differential scanning calorimetry, DSC) ซึ่งให้ข้อมูลเกี่ยวกับอัตราการคงรูป โดยอาศัยหลักการที่ว่าความร้อนที่ออกมายากปฏิกิริยานั้นเป็นสัดส่วนกับ extent of reaction ของสารตั้งต้นที่ถูกใช้ไป การคำนวณไปของปฏิกิริยาสามารถแสดงได้

$$\alpha = \frac{Q_t}{Q_{\text{tot}}} \quad (2.2)$$

ซึ่ง Q_t คือปริมาณของความร้อนที่คายออกมาระหว่างการเกิดปฏิกิริยาและ Q_{tot} คือความร้อนที่คายออกมายังหมด อัตราการคายความร้อนระหว่างการคงรูปวัดนั้นสัมพันธ์กับเวลาและอุณหภูมิ

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{Q_{\text{tot}}} \frac{dQ_t}{dt} \quad (2.3)$$

DSC สามารถใช้งานในลักษณะของ isothermal และ non-isothermal (Prime, 1997) เพื่อที่จะได้รับข้อมูลของผลศาสตร์ ต้องทำการศึกษา isothermal ในหลายๆ อุณหภูมิ ข้อดีของวิธีนี้คือผู้วิจัยทราบค่าคงที่ปฏิกิริยาได้โดยตรง อย่างไรก็ตามการทำ isothermal นั้นต้องใช้เวลาหากอัตราเร็วปฏิกิริยานั้นช้าและเหตุผลอีกประการคือต้องมีการให้ความร้อนเพื่อปรับอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปยังอุณหภูมิที่ต้องการก่อนที่จะเริ่มทดลอง ซึ่งทำให้สภาวะไม่เป็น isothermal ในช่วงแรก (Leroy and Dupuy, 2001)

Non-isothermal อัตราเร็วปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับอัตราเร็วในการให้ความร้อน ซึ่งการที่จะได้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์นั้นต้องทราบความสัมพันธ์ระหว่างการดำเนินไปของปฏิกิริยา-เวลา-อุณหภูมิ การทดลองแบบ non-isothermal นี้ให้ข้อมูลค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy, E_a) และค่าความถี่ของการชน (collision factor, A) ซึ่งเทียบได้กับการทดลองแบบ isothermal หลายๆ ครั้ง และที่สำคัญไม่ต้องมีการปรับอุณหภูมิในช่วงแรกเหมือน isothermal ดังนั้นจึงไม่มีปัญหาเหมือนกับ isothermal (Kiran, 1993)

มีรายงานวิจัยอื่นๆ จำนวนมากที่เกี่ยวข้องกับการใช้ DSC ในการศึกษาจลนพลศาสตร์และพฤติกรรมการคงรูปของเทอร์โมเซต เช่น bis-(2,3-epoxy propyl)-1,3-benzenedicarboxylate + hexahydrophthalate anhydride + benzyl dimethylamine (Khanna and Chanda, 1993), DGEBA + ethylene diamine (EDA) Riccardi et al., 2001) การติดตามปฏิกิริยาโดยวิธีอั้มนั่นรวมถึงการใช้เทคนิคการวัดค่าไคอิเลคทริก (dielectric measurement) (Lane, 1989; Marand et al., 1992) และการศึกษาสมบัติเชิงการไหล (rheological measurement) (Aronhime and Gillham, 1986; Gillham and Enns, 1984)

2.4 หลักการของเครื่องวัดอุณหภูมิและการประยุกต์ใช้ในการวัดการคงรูป

โดยทั่วไปหลักการสมดุลความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์ (วิโรจน์, 2544)

พลังงานมีหดราบแบบ เช่น พลังงานจัน พลังงานภายใน พลังงานศักย์ พลังงานความร้อน และงานเป็นต้น ก្នុងอุปกรณ์ที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ กล่าวไว้ว่า พลังงานทุกรูปแบบไม่สูญหาย เมื่อพิจารณาสมดุลพลังงานของปริมาตรความคุณภาพในเครื่องปฏิกรณ์ คือ

$$\frac{d(\sum n_j H_j)}{dt} = (\sum F_j H_j)_{in} - (\sum F_j H_j)_{out} + Q \quad (2.4)$$

อัตราการไหลเชิงโมล F_j (mol s^{-1}) อัตราการถ่ายเทพลังงานจากบริเวณแวดล้อม Q (W) สมการข้างบนนี้รวมความร้อนปฏิกิริยา ΔH_r และอัตราเร็วปฏิกิริยา r_A อยู่ภายใน ซึ่งจะแสดงให้ชัดเจนต่อไป

หากเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบกะจะไม่มีมวลสารไหลเข้าออกเครื่องปฏิกรณ์ในเวลาทำปฏิกิริยา ดังนั้น $(\sum F_j H_j)_{in} - (\sum F_j H_j)_{out}$ ในสมการเป็น 0 และให้ Q คืออัตราการถ่ายเทพลังงานจากบริเวณแวดล้อมกับเครื่องปฏิกรณ์ สามารถคำนวณได้จากสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนรวม U พื้นที่ผิวถ่ายเทความร้อน A และอุณหภูมิผนังเครื่องปฏิกรณ์แบบกะคือ T_s ดังนี้

$$Q = UA(T_s - T) \quad (2.5)$$

โดยที่ $U[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$ หมายถึงสัมประสิทธิ์ถ่ายเทความร้อนรวม

$A[\text{m}^2]$ หมายถึงพื้นที่ผิวถ่ายเทความร้อน

ดังนั้นสมการสมดุลความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะในรูปแบบง่ายๆ คือ

$$\frac{d(\sum n_j H_j)}{dt} = UA(T_s - T) \quad (2.6)$$

โดยที่

$$\frac{d(\sum n_j H_j)}{dt} = \sum \frac{d(n_j H_j)}{dt} = \sum n_j \frac{dH_j}{dt} + \sum \frac{dn_j}{dt} H_j \quad (2.7)$$

ในกรณีที่ความดันคงที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงสถานะ

$$\frac{dH_j}{dt} = \left(\frac{\partial H_j}{\partial T} \right) \frac{dT}{dt} = C_{pj} \frac{dT}{dt} \quad (2.8)$$

โดยที่ C_{pj} [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] หมายถึง ความจุความร้อนเชิงโมลที่ความดันคงที่ของสารองค์ประกอบ j

$$\sum n_j \frac{dH_j}{dt} = \left(\sum n_j C_j \right) \frac{dT}{dt} \quad (2.9)$$

$\sum n_j C_{pj}$ หมายถึงความจุความร้อนเชิงโมลของสารองค์ประกอบรวม ขึ้นกับค่าอัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ อย่างไรก็ตาม C_p มีค่าที่อ้างอิงได้เฉพาะมวลสารที่อยู่ในสถานะแก๊ส ส่วน C_p ของมวลสารในสถานะของเหลวยังไม่สามารถหาค่าที่แน่นอนได้ โดยทั่วไปใช้ค่าความจุความร้อนเชิงมวลโดยเฉลี่ย $\bar{C}_{pm} [Jkg^{-1}K^{-1}]$ แทน ถ้าให้ปริมาตรของสารองค์ประกอบผสมเป็น $V[m^3]$ และความหนาแน่นเป็น $\rho [kgm^{-3}]$

$$\sum n_j C_{pj} = V \rho \bar{C}_{pm} \quad (2.10)$$

ดังนั้นสมการ ...เขียนใหม่ได้เป็น

$$\sum n_j \frac{dH_j}{dt} = V \rho \bar{C}_{pm} \frac{dT}{dt} \quad (2.11)$$

จากสมการสมดุลมวล

$$\frac{dn_j}{dt} = r_j V \quad (2.12)$$

แล้ว $r = -\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = \frac{r_c}{c} = \frac{r_D}{d}$ (2.13)

$$\frac{dn_A}{dt} = r_A V, \frac{dn_b}{dt} = -\frac{b}{a} r_A V, \frac{dn_c}{dt} = \frac{c}{a} r_A V, \frac{dn_d}{dt} = -\frac{d}{a} r_A V \quad (2.14)$$

ได้

$$\sum \frac{dn_j}{dt} H_j = r_A V \left(H_A + \frac{b}{a} H_B - \frac{c}{a} H_c - \frac{d}{a} H_D \right) \quad (2.15)$$

$$= r_A V (-\Delta H_r) \text{ หรือ } = -r_A V (\Delta H_r) \quad (2.16)$$

แทนค่าสมการ 2.11 และ 2.15 ลงในสมการ 2.7

$$\frac{d \sum n_i H_i}{dt} = V \rho \bar{C}_{pm} \frac{dT}{dt} + (-r_A) V \Delta H_r \quad (2.17)$$

ซึ่งมีความหมายว่า อัตราการสะสมพลังงานหรืออ่อนตัว = อัตราการสะสมความร้อน+อัตราการขายความร้อนเนื่องจากปฏิกิริยา (ΔH_r) น้อยกว่า 0 หรือ ดูความร้อนจากปฏิกิริยา (ΔH_r) มากกว่า 0 แทนค่าสมการ 2.17 ลงในสมการ 2.6 ได้

$$V \rho \bar{C}_{pm} \frac{dT}{dt} + (-r_A) V \Delta H_r = UA(T_s - T) \quad (2.18)$$

หรือ

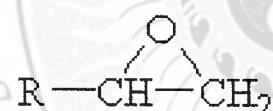
$$V \rho \bar{C}_{pm} \frac{dT}{dt} = (-r_A) V \Delta H_r + UA(T_s - T) \quad (2.19)$$

2.5 อิพอกซีเรซิน

2.5.1 อิพอกซีเรซิน (Epoxy Resins)

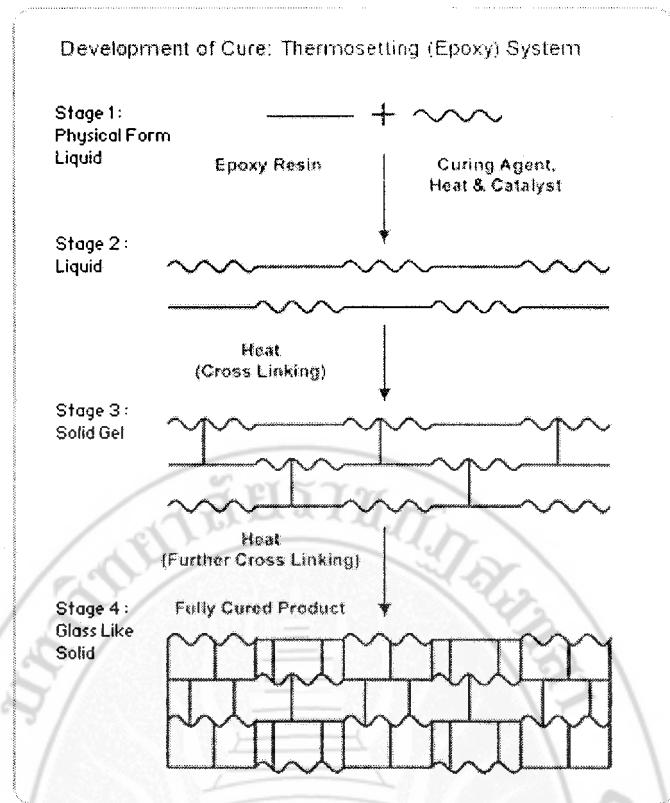
อิพอกซีเรซินจัดเป็นพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมเซ็ต มีสมบัติเด่นทางด้านความแข็งแรง และการทนต่อการคีบตัว ซึ่งเมื่อผ่านการเชื่อมโยงโมเลกุลหรือการบ่ม (curing) แล้วไม่สามารถเปลี่ยนกลับรูปเดิมได้ นั่นคือเรซินถูกทำให้แข็งจนไม่สามารถหลอมเหลวใหม่ได้ ถึงแม้จะเพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่องเรซินก็ไม่สามารถอ่อนตัวได้อีก การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดขึ้นเนื่องจากพอลิเมอร์เกิดเป็นโครงสร้างร่างแท้แบบถาวรขึ้น โดยทั่วไปแล้วการบ่มนี้ทำได้โดยอาศัยความร้อนและความดันแต่เรซินบางกลุ่มก็สามารถบ่มที่อุณหภูมิห้องได้โดยไม่ต้องใช้ความดัน การเกิดโครงสร้างที่เป็นร่างแท้ของเทอร์โมเซ็ตนี้ทำให้โมเลกุลเคลื่อนไหวได้น้อยหรือไม่สามารถเคลื่อนไหวได้ จึงให้สมบัติที่ดีในเรื่องความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูง การไม่ละลายในตัวทำละลาย ความทนทานต่อความร้อน สารเคมี และการคีบตัว

อิพอกซีเรซิน เกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นซึ่งเป็นสารจำพวกอีพอกไซด์ และที่มีหมู่อิพอกไซด์อยู่ในโซ่อพอลิเมอร์ก่อนเกิดการเชื่อมโยง หมู่อิพอกไซด์อาจจะอยู่ในรูปของออกซิเรน (oxirane) หรือหมู่ออกซิลีน (thoxyline) แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของหมู่อิพอกไซด์

ดังนั้นอาจให้คำนิยามของอิพอกซีเรซินว่า เป็นพอลิเมอร์เชื่อมโยง โดยการเชื่อมโยงเกิดจากปฏิกิริยาของหมู่อิพอกซีกับสารที่ทำให้เกิดการเรื่อมโยงซึ่งมีด้วยกันหลายประเภท譬如ไตรฟอสฟิต โพลิเอทิลีน โพลิชัลไฟฟ์ กรด หรือแอดซิคแอนไฮไดรค์ ทำให้ได้เรซินที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ กันซึ่งมีลักษณะเป็นโครงสร้างตาข่าย 3 มิติ (3D-network) ดังรูปที่ 2.2 โดยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของอิพอกซีจะเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการขึ้นรูปทำให้น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์สูงขึ้นและโครงสร้างของผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นโครงสร้างตาข่าย



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการเกิดโครงร่างตามข่ายแบบ 3 มิติ (3D- network) ของอิพอกซีเรซิน

รูปที่ 2.5 เริ่มจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอิพอกซีเรซินซึ่งเป็นของเหลวและสารเชื่อมโยง (curing agent) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดรูปร่างโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น หลังจากนั้น โมเลกุลจะค่อยๆ มีขนาดใหญ่ขึ้นแต่ขนาดของโมเลกุลโดยเฉลี่ยถือว่ายังคงเดิมอยู่ และเมื่อมีการเชื่อมโยงเพิ่มมากขึ้นขนาดของโมเลกุลค่อยๆ เพิ่มขึ้น เกิดการเชื่อมโยงของสายโซ่อโลเมอร์เป็นโครงร่างตามข่าย เกิดเป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนขึ้น โดยอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วของการเชื่อมโยงจะเพิ่มขึ้นในกระบวนการเชื่อมโยง จุดวิกฤตของการเกิดเป็นเจลจะเกิดขึ้นเมื่อพอลิเมอร์เกิดการเชื่อมโยงเป็นโครงร่างตามข่ายแบบ 3 มิติโดยสมบูรณ์ ซึ่งก่อนหน้าที่จะเกิดเป็นเจล อิพอกซีเรซินสามารถถลายน้ำได้ในตัวทำละลายบางชนิด แต่เมื่อถึงจุดที่เกิดเป็นเจลจะไม่สามารถถลายน้ำในตัวทำละลายได้แต่สามารถเกิดการบวนพองได้ เนื่องจากเกิดการดูดซับตัวทำละลายเข้าไป สำหรับอิพอกซีเรซินที่ได้ภายในลักษณะของแข็งที่ยืดหยุ่นได้ (elastic solid)

ผลิตภัณฑ์เชิงพาณิชย์ของอิพอกซีพัฒนาโดยสองบริษัท คือ Ciba AG (ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ จดลิขสิทธิ์ในปี ค.ศ. 1943) และบริษัท Devoc and Raynold Co.Ltd (สหรัฐอเมริกา จดลิขสิทธิ์ในปี ค.ศ. 1950) ถึงแม้พอลิเมอร์นี้จะมีราคาค่อนข้างแพง แต่มีการใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม

2.5.2 สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์

อิพอกซีเรซินส่วนใหญ่ใช้เป็นวัสดุในการเคลือบผิว เพราะมีสมบัติเหนียว ยึดหยุ่นได้ มีความสามารถในการยึดเหนียวหรือเกาะติดวัสดุที่ไปเป็นอย่างดี และไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา

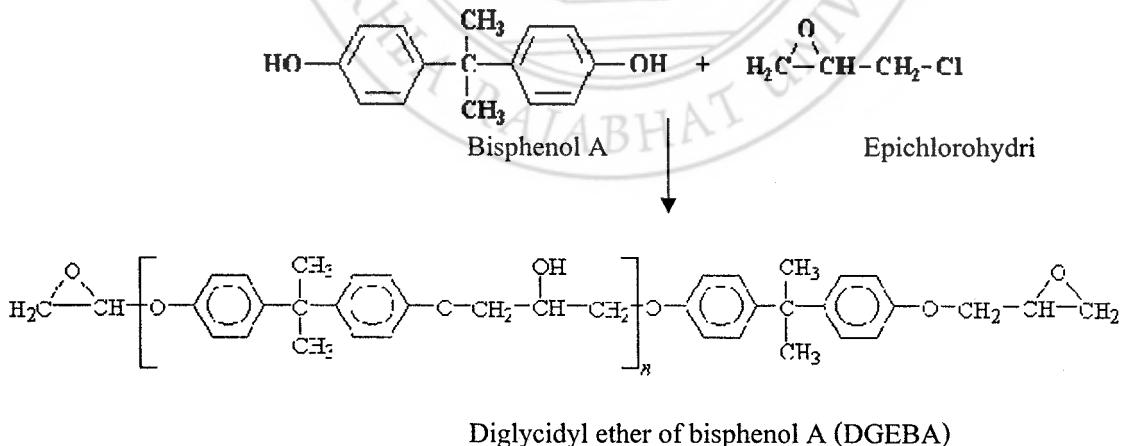
การใช้ประโยชน์อื่นๆ ของอิพอกซีเรซินได้แก่ ใช้เป็นกาว ช่อมแซมอุปกรณ์ต่างๆ ใช้เคลือบอุปกรณ์ในโรงงานอุตสาหกรรมเพื่อป้องกันการผุกร่อน ใช้เคลือบผิวของอุปกรณ์ภายในบ้านเรือน และท่อเก็บแก๊ส ใช้ในการเชื่อมส่วนประกอบโลหะ แก้ว และเซรามิก ใช้ในการหล่ออุปกรณ์ที่ทำจากโลหะและเคลือบผิวอุปกรณ์ ใช้สำหรับส่วนประกอบของอุปกรณ์ไฟฟ้า เส้นใยของท่อ และท่อความดัน ใช้เคลือบผิวของพื้นและผนัง ใช้เป็นวัสดุของแผ่นกำแพง นิวตรอน ซีเมนต์ และปูนขาว ใช้เคลือบผิวถนนเพื่อกันลื่น ใช้ทำโฟมแข็ง ใช้เป็นสารในการทำสีของแก้ว เป็นต้น

2.5.3 ชนิดและการเลือกใช้อิพอกซีเรซิน

โดยทั่วไปสามารถแบ่งชนิดของอิพอกซีเรซินได้เป็น 6 ชนิดคือ ไบฟีโนอลเอสเตเรซิน (Bisphenol A based resin) กลีซิเดิลิโอดิเอสเทอร์เรซิน (Glycidyl ester resin) กลีซิเดิลิอะมีนเรซิน (Glycidyl amine resin) กลีซิเดิลิอีเทอร์โนโวลาเครซิน (Glycidyl ethers of novolac resin) ไบร์มีเนทเตดเรซิน (Brominated resin) และเรซินชนิดอื่นๆ (Other resins)

ไบฟีโนอลเอสเตเรซิน (Bisphenol A based resin)

Bisphenol A based resin หรือ Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA) มีปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดังรูปที่ 2.3 เป็นตัวอย่างของอิพอกซีเรซินทางการค้าซึ่งสามารถสังเคราะห์โดยการทำปฏิกิริยาของ bisphenol A กับ epichlorohydrin ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)

จากโครงสร้างสังเกตว่า DGEBA มีหมู่อีพอกไซด์เป็นหมู่ปลายโซ่ (end group) มีจำนวนหน่วยที่ซ้ำกันเท่ากับหน่วยที่สำหรับผลิตภัณฑ์ทางการค้ามีค่า n อยู่ในช่วง 0-25 มีค่ามากน้อยเพียงใดขึ้นกับอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น พอลิเมอร์ที่ได้มีค่า n ต่ำ (น้ำหนักโมเลกุลต่ำ) ถ้าอัตราส่วนโดยโมลของ epichlorhydrin : bisphenol A มีค่าสูง และจะมีค่าสูงสุดเมื่อโมล / โมลของสารตั้งต้นทั้งสองเป็น 1:1 ผลของอัตราส่วนของสารตั้งตันต่อน้ำหนักโมเลกุลของอิพอกซีเรซินที่ได้แสดงดังตารางที่ 2.1

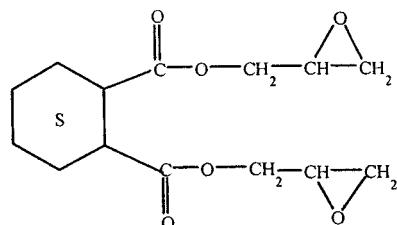
ตารางที่ 2.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลสารตั้งตันที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของอิพอกซีเรซิน

อัตราส่วนโดยโมลของ Epichlorhydrin:bisphenol A	น้ำหนักโมเลกุล	จุดอุ่นตัว (°C)
10.0 : 1	370	9
2.0 : 1	451	43
1.4 : 1	791	84
1.33 : 1	802	90
1.25 : 1	1133	100
1.2 : 1	1420	112

สถานะของพอลิเมอร์ขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยถ้ามีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่ำ พอลิเมอร์มีสถานะเป็นของเหลวหนืด และถ้ามีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงจะเป็นของแข็งประจำ มีจุดหลอมเหลวสูง โดยสำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้อิพอกซีเรซินชนิดนี้

กลีซิດิวอสเทอร์เรซิน (Glycidyl ester resin)

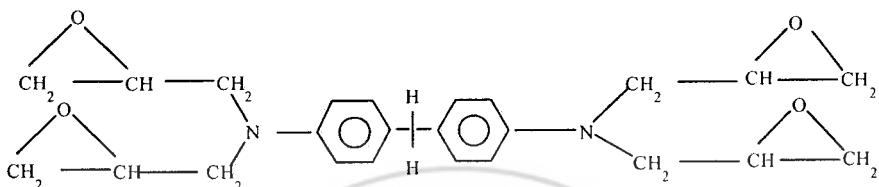
กลีซิດิวอสเทอร์เรซิน (Glycidyl ester resin) โครงสร้างดังรูปที่ 2.7 สามารถสังเคราะห์โดยการทำปฏิกิริยาของ bisphenol A กับ diacid อิพอกซีเรซินชนิดนี้ใช้กับงานพัฒนาเตอร์ High Voltage electrical insulator ใช้เตรียมความต้านทานที่ต้องบ่มที่อุณหภูมิสูง ถ้าต้องการทำความต้านทานที่ร่วมกับแอนไซโตร์ เป็นสารเชื่อมโยง



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของ Glycidyl ester resin

กลีซิเดิวอเม็นเรซิน (Glycidyl amine resin)

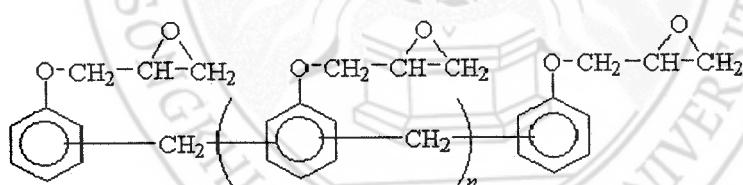
กลีซิเดิวอเม็นเรซิน (Glycidyl amine resin) โครงสร้างดังรูปที่ 2.5 สามารถสังเคราะห์โดยการทำปฏิกิริยาของ bisphenol A กับ amine อิพอกซีเรซินชนิดนี้เหมาะสมสำหรับใช้กับงานที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจะทนต่อความร้อน และงานที่ทนต่อรังสีนิวเคลียร์



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของ Glycidyl amine resin

กลีซิเดิวอีเทอร์โนว่าแลคเรซิน (Glycidyl ethers of novolac resin)

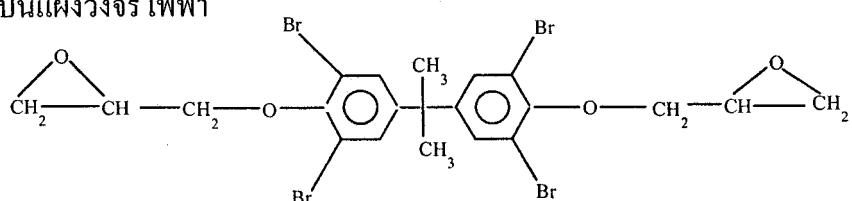
กลีซิเดิวอีเทอร์โนว่าแลคเรซิน (Glycidyl ethers of novolac resin) โครงสร้างดังรูป 2.6 เป็นอิพอกซีเรซินที่เตรียมจากโนว่าแลค ซึ่งโนว่าแลคได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างฟีโนอล และแอลกิลไนโตรฟลูอิด โดยมีอัตราส่วน 1:2:1 ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรด กลีซิเดิวอีเทอร์โนว่าแลคเรซินสามารถสังเคราะห์โดยการทำปฏิกิริยาของโนว่าแลคกับ Epichlorohydrin อิพอกซีเรซินชนิดนี้เหมาะสมกับงานที่อุณหภูมิสูง ทนต่อสารเคมี (chemical resistance) ทำแพนคอมพิวเตอร์ โดยสารเชื่อมโยงที่ใช้คืออะโรมาติกไดเอmine (Aromatic diamine) ตัวเร่งปฏิกิริยาคือสารเชิงชั้อนบอรอนไตรฟลูอิโรมี



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของ Glycidyl ethers of novolac resin

ไบรมิเนทเตดเรซิน (Brominated resin)

ไบรมิเนทเตดเรซิน (Brominated resin) โครงสร้างดังรูป 2.7 เป็นอิพอกซีเรซินที่มีไบรมีนอยู่ในโครงสร้างด้วย curing agent คือ ไดไซยาไนต์เอมีน (dicyandiamide) ใช้กับงานที่ทนไฟ งานเหล็ก ใช้เป็นแพรงจารไฟฟ้า



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของ Brominated resin

เรซินชนิดอื่นๆ ส่วนใหญ่เป็นเรซินที่สังเคราะห์เพื่อใช้งานเฉพาะด้าน เช่น ใช้กับงานที่เกี่ยวข้องกับอวกาศ (Aerospace application)

การเลือกใช้อิพอกซีเรซิน

- งานทั่วไปใช้ DGEBA ที่มีค่า Epoxy Molar Mass (EMM) 185 - 195
- งาน Prepreg (การเอาเส้นใย芳าผ่านไปในเรซินเพื่อพร้อมที่จะทำเป็นผลิตภัณฑ์) ใช้ DGEBA ที่มี EMM ที่ 400 - 500
- งานทนไฟใช้ Brominated resin
- งานอุณหภูมิสูง ทนสารเคมี ใช้ epoxy novolac resin
- งานที่ทนต่อภูมิอากาศใช้ Glycidyl ester resin

2.5.4 การเชื่อมโยงอิพอกซีเรซิน (Curing of Epoxy Resins)

กระบวนการเชื่อมโยงเป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่างหมู่อิพอกไซด์ในอิพอกซีเรซิน กับสารเชื่อมโยง (curing agent) หรือเรียกว่า hardener ทำให้เกิดการเชื่อมโยงพันธะเป็นโครงสร้างตาข่าย 3 มิติ ทำให้อิพอกซีเรซินเปลี่ยนสถานะจากของเหลวหนืดเป็นของแข็ง ซึ่งไม่สามารถหลอมเหลวได้ และถาวรสากลยเป็นวัสดุที่มีความแข็ง ดังนั้นจึงจำเป็นที่ต้องทำการบ่มเรซินกับ hardener โดยอิพอกซีเรซินจะสามารถบ่มได้อย่างรวดเร็วและง่ายที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 5-150°C ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสารเชื่อมโยงที่ใช้

การเลือกใช้สารเชื่อมโยงสำหรับอิพอกซีเรซินขึ้นอยู่กับกระบวนการและสมบัติของอิพอกซีเรซินที่ต้องการ ที่นิยมใช้โดยทั่วไปได้แก่ amine, polyamides, phenolic resins, anhydrides, isocyanates และ polymercaptans จนพลาสติร์ของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงและค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Tg) ของระบบ ขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุลของตัวสารเชื่อมโยง การเลือกเรซิน และสารเชื่อมโยงขึ้นอยู่กับการนำไปใช้งาน กระบวนการ และสมบัติอื่นที่ต้องการ โดยปริมาณสารสัมพันธ์เคมี ของ epoxy-hardener ส่งผลต่อสมบัติของวัสดุพอลิเมอร์ที่ได้

ชนิดและปริมาณของสารเชื่อมโยง ที่แตกต่างกันส่งผลต่อการควบคุมความหนาแน่น ภายในโครงสร้างในระหว่างการเชื่อมโยงพันธะ (cross-link) สำหรับ amine และ phenolic resin เป็นสารเชื่อมโยงที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับการผลิตอิพอกซีเรซิน

ก. สารเชื่อมโยงประเภทเอมีน (Amine based curing agents)

เอมีนเป็นสารเชื่อมโยงที่นิยมใช้กันมากที่สุดสำหรับการเตรียมอิพอกซี โดยอาจเป็นเอมีนชนิดปูนภูมิหรือทุติยภูมิ อะลิฟาติกหรืออะโรมาติกเอมีน สำหรับเอมีนชนิดติบภูมิส่วนใหญ่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รู้จักกันดีว่าเป็น accelerators (ตัวเร่ง) สำหรับปฏิกิริยา ซึ่งหากใช้ตัวเร่ง

ปฏิกริยาในปริมาณที่มากเกินไปก็จะส่งผลให้เกิดการเชื่อมโดยเร็วกว่าปกติ แต่ถ้าใช้ในปริมาณที่พอเหมาะสมและความร้อนสนับสนุนก็จะส่งผลดีต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ที่ได้ ตัวอย่างเช่น - เอธิลลีนไดอะมีน (Ethylene diamine, EDA) นำมาผสมกับอิพอกซีเรซินทำให้เกิดการแข็งตัวได้เนื่องจากมีกลิ่นคุนจึงนำมาใช้งานน้อย ใช้กับงานพาราฟิว - ไตรเอทธิลลีนเตรทครามีน (Triethylene tetramine, TETA) ใช้เป็นสารเชื่อมโดย DGEBA ที่อุณหภูมิห้อง ใช้กับงานฉาบผิว หล่อรูป (มีสีเหลืองอ่อน) - 4,4 ไดอะมิโนไดฟินิลเมธาน (4,4-Diaminodiphenyl methane, DDM) เป็นสารเชื่อมโดยสำหรับใช้เตรียม prepreg จุดหลอมเหลว 100 °C เป็นของแข็งลีขขาว แต่ไม่นิยมใช้เนื่องจากเป็นสารก่อมะเร็ง - 4,4 ไดอะมิโนไดฟินิลซัลโฟน (4,4-Diaminodiphenyl sulphone, DDS) ใช้ร่วมกับสารประกอบใน硼อนไตรฟลูออไรด์ (Boron trifluoride complex) ซึ่งในการเชื่อมโดยใช้อุณหภูมิ 130 – 140 °C แล้วจึงเดิน DDS ลงไปแล้วคนให้เข้ากัน ถ้าต้องใช้ในการเตรียม prepreg ต้องนำเรซินไปละลายพร้อมกับ DDS ในอะซิโ陶นหรือเมทธิลีโคน สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำเอา DGEBA ผสมกับ DDS สามารถใช้กับงานที่อุณหภูมิ 150 °C ได้

บ. สารเชื่อมโดยประเกตแอนไฮไดรด์ (Anhydride curing agent)

สารเชื่อมโดยประเกตนี้จะทนต่อความร้อนดีกว่าสารเชื่อมโดยประเกตเอมีน แต่ต้องใช้อุบัติภัย เป็นตัวเร่งปฏิกริยาเพื่อให้เกิดปฏิกริยาได้เร็วขึ้น

แบ่งตามสถานะและการใช้งานออกเป็น 3 ประเภท

- ของเหลว (liquid) ได้แก่ Methyl tetrahydrophthalic anhydride (MTHPA), Nadic methyl anhydride (NMA) ส่วนใหญ่ใช้งาน prepreg งานไฟฟ้า และ filament winding application (การเอาเส้นใยชุบเป็นเส้นและพับเป็นชิ้นงาน)

- ของแข็งที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ (low melting solid) ได้แก่ Hexahydrophthalic anhydride จุดหลอมเหลว 35 °C ใช้กับงานหล่อ (casting)

- ของแข็งที่มีจุดหลอมเหลวสูง (High melting solid) ได้แก่ Trimellitic anhydride จุดหลอมเหลว 160 °C สามารถละลายได้ในเรซิน 125 °C ใช้ทำผลิตภัณฑ์ที่ทนต่ออุณหภูมิสูง เช่น powder coating และงาน prepreg ตัวอย่างของสารตัวเร่งที่จะใช้กับสารเชื่อมโดยประเกตแอนไฮไดรด์ ได้แก่ Benzyl dimethylamine (BDMA), N-Butylimidazole (BLDZ)

ค. สารเชื่อมโดยประเกตพอลิเอโไมด์ (Polyamide curing agent)

เป็นพอลิเอโไมด์ ที่เตรียมจากไดคาร์บอซิลิกแอซิดกับไดอะมีน ซึ่งเป็นพากอะลิฟติกได้เป็นพอลิเอโไมด์ เช่นบริษัท Ciba-Geigy ผลิตพอลิเอโไมด์ชื่อ Araldite บริษัท Hoechst ผลิตพอลิเอโไมด์ชื่อ Beckopex