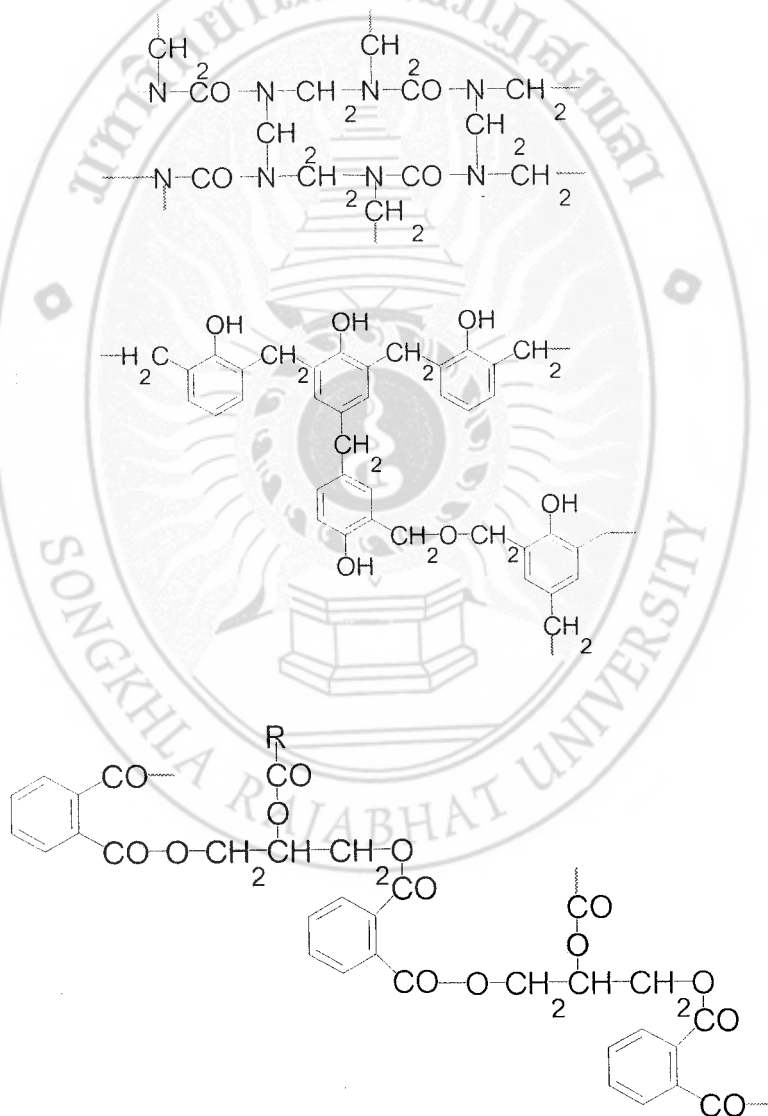


บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. เทอร์โมเซต

เทอร์โมเซตเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นสายโซ่ที่มีการเชื่อมโยงข้าม (crosslink) หรือเป็นโครงข่ายตาข่าย (network) พอลิเมอร์ประเภทนี้ได้แก่ อีพอกซีเรซิน ฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน ยูเรียฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน เป็นต้น

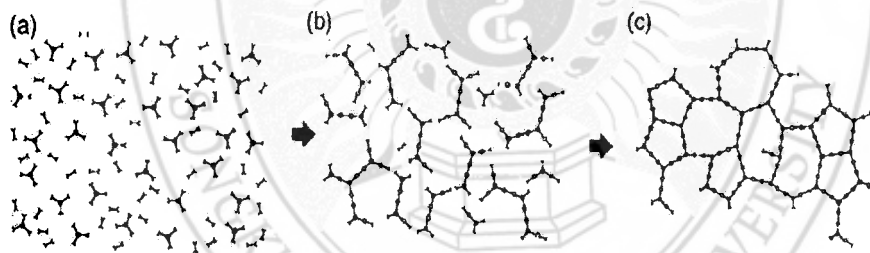


รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเทอร์โมเซต ก. ยูเรียฟอร์มาลดีไฮด์ ข. ฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ ค. อีพอกซีเรซิน

สมบัติของเทอร์โมเซตคือมีความแข็งแรงมาก และไม่ยืดตัว มีสัมประสิทธิ์ของการยืดหยุ่นสูงมากคือ 100,000-500,000 psi มีความต้านทานต่อแรงดึงปานกลางถึงสูง (5,000-12,000 psi) และสามารถยืดได้น้อยมาก (0.5-3%) ซึ่งถ้าได้รับความเค้นจะแตกหักทันทีไม่ไหลเมื่อได้รับความร้อนพร้อมกับแรงกระทำ ไม่ละลายในตัวทำละลาย สมบัติดังกล่าวเกิดจากโครงสร้างที่เป็นร่างตาข่ายที่ได้กล่าวมาแล้ว

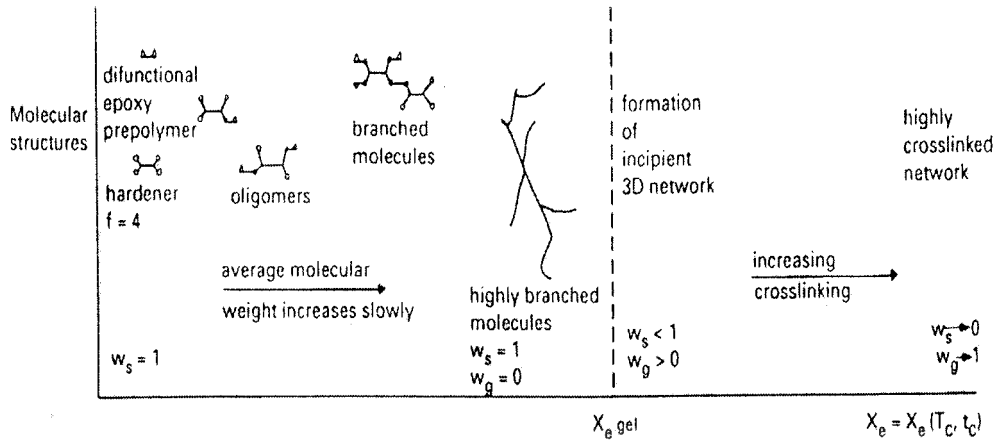
2.2 ปฏิริยาการคงรูปของเทอร์โมเซต

การเชื่อมโยงข้ามนั้นเกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยจะเกิดเป็น 2 ชั้น ในขั้นเริ่มต้นเป็นปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างที่เรียกว่า พรีพอลิเมอร์ (pre-polymer) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ประมาณ 100-500 ปฏิริยาการคงรูปของเทอร์โมเซตจะเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการขึ้นรูปทำให้น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์สูงขึ้น และต่อมาน้ำหนักโมเลกุลจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนสุดท้ายโครงสร้างของผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นโครงร่างตาข่าย การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวแสดงได้ดังรูปที่ 2.2 และสามารถอธิบายได้ดังนี้ในขั้นแรกจะเป็นพรีพอลิเมอร์ หรือ *A-stage(a)* ต่อมาเมื่อปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์เริ่มขึ้นจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นพอลิเมอร์ที่กิ่งก้านสาขา (branched molecules) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น เรียกว่า *B-stage(b)* จากนั้นเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อยๆ จนในที่สุดจะได้โครงร่างตาข่าย (network) ที่สมบูรณ์ เราจะเรียกขั้นตอนนี้ว่า *C-stage(c)*



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเทอร์โมเซตระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วเทอร์โมเซตคือพลาสติกชนิดหนึ่งที่มีปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ควบคู่กับกระบวนการแปรรูป ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างเป็นโครงร่างตาข่าย (network structure) โดยทั่วไปการแปรรูปของเทอร์โมเซตคือการนำมอนอเมอร์ที่มีความไวต่อปฏิกิริยามาผสมกัน ขั้นตอนต่อจากนั้นคือการถ่ายเทของผสมนั้นลงในแม่พิมพ์ ซึ่งก็จะทำให้มอนอเมอร์เกิดปฏิกิริยากันในแม่พิมพ์ เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นและดำเนินไป สถานะของผลิตภัณฑ์จะเปลี่ยนจากของเหลวกลายเป็นของเหลวที่หนืดขึ้นเป็นลำดับและสุดท้ายจะกลายเป็นวัสดุของแข็งซึ่งสามารถใช้งานได้



รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเทอร์โมเซตระหว่างการแปรรูป

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

เหตุผลดังกล่าวนี้เกิดจากโครงสร้างที่มีการเชื่อมโยงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการขึ้นรูป ดังนั้นจึงไม่สามารถนำผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ประเภทนี้กลับมาใช้ใหม่ได้โดยการหลอมเหมือนเทอร์โมพลาสติกได้ ซึ่งถ้าหากกำหนดสถานะคือ ระยะเวลาและอุณหภูมิผลิตจะทำให้เสียรูปและสิ้นเปลืองวัสดุและเวลา ดังนั้นการติดตามระยะเวลากระบวนการผลิตชิ้นงานเทอร์โมเซตจึงมีความสำคัญมากในการกำหนดสมบัติของผลิตภัณฑ์

2.3 การติดตามปฏิกิริยาการคงรูปของเทอร์โมเซต

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วระยะเวลาและอุณหภูมิมีผลต่อสมบัติของเทอร์โมเซต หากระยะเวลาและอุณหภูมิในกระบวนการสั้นก็จะทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่แข็งตัวแต่ถ้าเวลานานไปก็จะทำให้เปลืองเวลาในการผลิต ดังนั้นหากมีวิธีการที่สามารถติดตามการคงรูปได้ก็จะสามารถแก้ปัญหาดังกล่าวได้ วิธีที่ใช้ในการติดตามการดำเนินไปของปฏิกิริยา (extent of reaction) สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี วิธีแรกเป็นการรายงานปริมาณมอนอเมอร์ที่ยังไม่ได้พอลิเมอร์ไรซ์ ซึ่งสามารถทำได้โดยการไทเทรตเทคนิคทางโครมาโตกราฟี และเทคนิคทางสเปกโตรสโคปี (Mertzel and Koenig, 1986; George et al. 1991; Varley, et al., 1995) ในการวิเคราะห์เป็นการบอกถึงปริมาณมอนอเมอร์ที่ยังพอลิเมอร์ไรซ์ไม่หมดสัมพันธ์กับการดำเนินไปของปฏิกิริยาดังนี้

$$\alpha = \frac{E_o - E_{(t_c, T_c)}}{E_o} \quad (2.1)$$

เมื่อ E_0 คือปริมาณของมอนอเมอร์ที่เวลาเริ่มต้น และ $E_{(t_c, T_c)}$ คือปริมาณของมอนอเมอร์ที่วัดได้ ณ เวลา t_c และ อุณหภูมิที่ใช้นั้นรูป เมื่อ α มีค่าอยู่ในช่วง 0 (หมายถึงไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น) จนถึง 1 (คือเกิดโครงร่างตาข่ายหมด) ในการติดตามการเกิดโครงร่างตาข่าย ต้องวัดปริมาณมอนอเมอร์และ แทนค่าลงในสมการ (2.1)

ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี สามารถใช้ประโยชน์สำหรับแยกสารอินเทอร์มีเดียต และผลิตภัณฑ์ไปพร้อมๆกับติดตามการคงรูปแต่ใช้ได้เฉพาะช่วงแรกของปฏิกิริยา (Hagnauer and Dunn, 1982) พื้นที่ใต้พีคเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณสารเคมีหากเราทำการเทียบมาตรฐาน ในการติดตามปฏิกิริยาการคงรูป จะวัดพื้นที่ของพีคของอิพอกซีและ การดำเนินไปของปฏิกิริยานั้นจะได้รับจากสมการ (2.1) อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของเทคนิคเหล่านี้คือจะใช้ได้ในกรณีสารเคมีเหล่านั้นละลายอยู่ในตัวทำละลายที่เหมาะสมเท่านั้น 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 เป็นเทคนิคที่สำคัญที่สุดที่ใช้ในการพิสูจน์โครงสร้างของพอลิเมอร์ โดยหลักการ NMR และ FTIR เป็นเทคนิคทางสเปกโทรสโคปีที่สำคัญที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับธรรมชาติและ โครงสร้างของผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ (Srivastara and Mohan, 1997) NMR อาศัยหลักการของ atomic nuclei ที่มี magnetic moment ซึ่งได้รับอิทธิพลจากสิ่งแวดล้อมทางเคมีที่อยู่รอบๆ นิวเคลียส โดยทั่วไปแล้ว $^{13}\text{C-NMR}$ ได้รับความนิยมในการใช้งานมากกว่า $^1\text{H-NMR}$ เนื่องจาก proton decoupling ซึ่งทำให้พีคของ $^{13}\text{C-NMR}$ เป็น singlet ไม่ซับซ้อนเหมือนโปรตอนซึ่งมาจาก homonuclear spin-spin splitting

ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโคปี (FTIR) ได้ใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณความเข้มข้น เทคนิคนี้เกี่ยวข้องกับ molecular vibration ความเข้มของสัญญาณการดูดกลืนนั้นสัมพันธ์กับความเข้มของสปีซึสที่ดูดกลืนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา เช่น แถบการดูดกลืนหมู่อิพอกไซด์ที่ 915 cm^{-1} (Lin, 1986; Poisson, 1998) ดังนั้นจึงไม่เหมาะสำหรับขั้นตอนสุดท้ายของการเกิดโครงร่างตาข่ายหรือการแข็งตัวในแม่พิมพ์ สเปกโทรสโคปีเป็นเทคนิคที่ดีวิธีหนึ่งแต่ต้องใช้ค่าใช้จ่ายที่สูงในการที่จะนำมาใช้ติดตามการแข็งตัวในแม่พิมพ์

วิธีที่สองคือการวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงระหว่างกระบวนการสมบัติ ทางกายภาพ ได้แก่ความหนืด และ อุณหภูมิ การติดตามปฏิกิริยาโดยใช้ความหนืดนั้นค่อนข้างจะต้องใช้ค่าใช้จ่ายสูงและไม่สามารถติดตามปฏิกิริยาได้เมื่อเทอร์โมเซตไม่สามารถไหลได้ในช่วงสุดท้ายของกระบวนการ

วิธีอ้อม (Indirect method)

เป็นวิธีที่ไม่สัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของสารเคมีแต่เป็นวิธีที่ใช้ติดตามสมบัติทางกายภาพและทางกล เช่นการเปลี่ยนแปลงความร้อนหรือความหนืด วิธีการหนึ่งคือติดตามการคงรูป

โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี(differential scanning calorimetry, DSC) ซึ่งให้ข้อมูลเกี่ยวกับอัตราการคงรูป โดยอาศัยหลักการที่ว่าความร้อนที่ออกมาจากปฏิกิริยานั้นเป็นสัดส่วนกับ extent of reaction ของสารตั้งต้นที่ถูกใช้ไป การดำเนินไปของปฏิกิริยาสามารถแสดงได้

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

ซึ่ง Q_t คือปริมาณของความร้อนที่คายออกมาระหว่างการเกิดปฏิกิริยาและ Q_{tot} คือความร้อนที่คายออกมาทั้งหมด อัตราการคายความร้อนระหว่างการคงรูปวัดนั้นสัมพันธ์กับเวลาและอุณหภูมิ

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

DSC สามารถใช้งานในลักษณะของ isothermal และ non-isothermal (Prime, 1997) เพื่อที่จะได้รับข้อมูลจลนพลศาสตร์ ต้องทำการศึกษา isothermal ในหลายๆอุณหภูมิ ข้อดีของวิธีนี้คือผู้วิจัยทราบค่าคงที่ปฏิกิริยาได้โดยตรง อย่างไรก็ตามการทำ isothermal นั้นต้องใช้เวลามาก อัตราเร็วปฏิกิริยานั้นช้าและเหตุผลอีกประการคือต้องมีการให้ความร้อนเพื่อปรับอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปยังอุณหภูมิที่ต้องการก่อนที่จะเริ่มทดลอง ซึ่งทำให้สถานะไม่เป็น 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)

มีรายงานวิจัยอื่นๆจำนวนมากที่เกี่ยวข้องกับการใช้ DSC ในการศึกษาจลนพลศาสตร์และพฤติกรรมของการคงรูปของเทอร์โมเซต 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) การติดตามปฏิกิริยาโดยวิธีอื่นนั้นรวมถึงการใช้เทคนิคการวัดค่าไดอิเล็กตริก (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)

พลังงานมีหลายรูปแบบ เช่น พลังงานจลน์ พลังงานภายใน พลังงานศักย์ พลังงานความร้อน และงานเป็นต้น กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ กล่าวว่าไว้ว่า พลังงานทุกรูปแบบไม่สูญหาย เมื่อพิจารณาสมดุลพลังงานของปริมาตรควบคุม ภายในเครื่องปฏิกรณ์ 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 (mols⁻¹) อัตราการถ่ายเทพลังงานจากบริเวณแวดล้อม Q (W) สมการข้างบนนี้รวมความร้อนปฏิกิริยา ΔH_r และอัตราเร็วปฏิกิริยา r_A อยู่ในใน ซึ่งจะแสดงให้เห็นชัดเจนต่อไป

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 [Wm⁻²K⁻¹] หมายถึงสัมประสิทธิ์ถ่ายเทความร้อนรวม

A [m²] หมายถึงพื้นที่ผิวถ่ายเทความร้อน

ดังนั้นสมการสมดุลความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะในรูปแบบง่าย ๆ คือ

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

โดยที่

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

ในกรณีที่ความดันคงที่ไม่มีมีการเปลี่ยนแปลงสถานะ

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

โดยที่ C_{pj} [Jmol⁻¹K⁻¹] หมายถึง ความจุความร้อนเชิงโมลที่ความดันคงที่ของสารองค์ประกอบ j

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

$\sum n_j C_{pj}$ หมายถึงความจุความร้อนเชิง โมลของสารองค์ประกอบรวม ขึ้นกับคอนเวอร์ชันและ อุณหภูมิ อย่างไรก็ตาม C_p มีค่าที่อ้างอิงได้เฉพาะมวลสารที่อยู่ในสถานะแก๊ส ส่วน C_p ของ มวลสารในสถานะของเหลวยังไม่สามารถหาค่าที่แน่นอนได้ โดยทั่วไปใช้ค่าความจุความร้อน เชิงมวลโดยเฉลี่ย $\bar{C}_{pm} [Jkg^{-1}K^{-1}]$ 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

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

และ

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

$$\frac{dn_A}{dt} = r_A V, \frac{dn_B}{dt} = -\frac{b}{a} r_A V, \frac{dn_C}{dt} = -\frac{c}{a} r_A V, \frac{dn_D}{dt} = -\frac{d}{a} r_A V \quad (2.14)$$

ได้

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

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

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 อัตราการสะสมพลังงานหรือเอนทาลปี = อัตราการสะสมความร้อน + อัตรา การคายความร้อนเนื่องจากปฏิกิริยา (ΔH_r) น้อยกว่า 0 หรือ ดูดความร้อนจากปฏิกิริยา (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

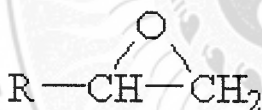
$$V\rho\bar{C}_{pm} \frac{dT}{dt} = (-r_A) V \Delta H_r + UA(T_s - T) \quad (2.19)$$

2.5 อีพอกซีเรซิน

2.5.1 อีพอกซีเรซิน (Epoxy Resins)

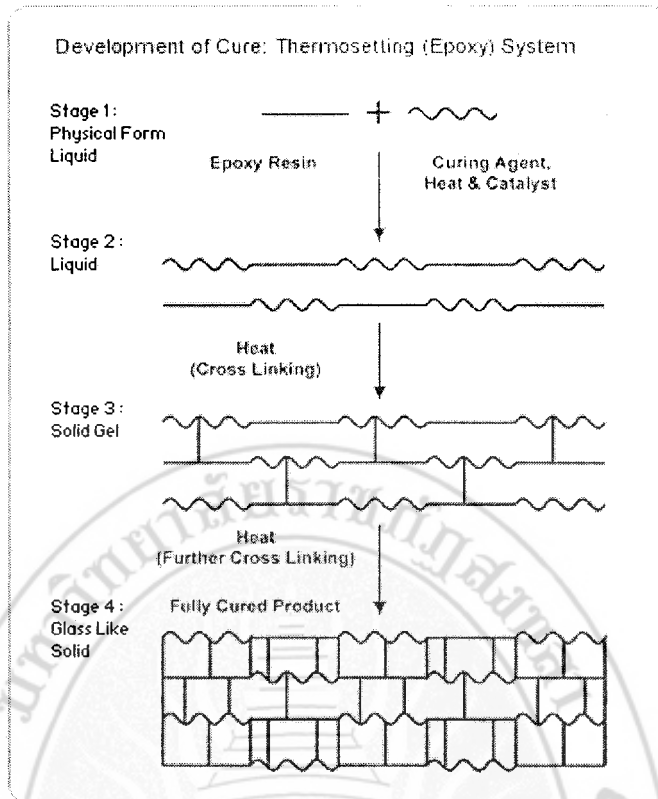
อีพอกซีเรซินจัดเป็นพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมเซต มีสมบัติเด่นทางด้านความแข็งแรงและการทนต่อการคืบตัว ซึ่งเมื่อผ่านการเชื่อมโยงโมเลกุลหรือการบ่ม (curing) แล้วไม่สามารถเปลี่ยนกลับรูปเดิมได้ นั่นคือเรซินถูกทำให้แข็งจนไม่สามารถหลอมเหลวใหม่ได้ ถึงแม้จะเพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่องเรซินก็ไม่สามารถอ่อนตัวได้อีก การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดขึ้นเนื่องจากพอลิเมอร์เกิดเป็นโครงสร้างร่างแหแบบถาวรขึ้น โดยทั่วไปแล้วการบ่มนี้ทำได้โดยอาศัยความร้อนและความดันแต่เรซินบางกลุ่มก็สามารถบ่มที่อุณหภูมิห้องได้โดยไม่ต้องใช้ความดัน การเกิดโครงสร้างที่เป็นร่างแหของเทอร์โมเซตนี้ทำให้โมเลกุลเคลื่อนไหวได้น้อยหรือไม่สามารถเคลื่อนไหวได้ จึงให้สมบัติที่ดีในเรื่องความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูง การไม่ละลายในตัวทำละลาย ความทนทานต่อความร้อน สารเคมี และการคืบตัว

อีพอกซีเรซิน เกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นซึ่งเป็นสารจำพวกอีพอกไซด์ และที่มีหมู่อีพอกไซด์อยู่ในโซ่พอลิเมอร์ก่อนเกิดการเชื่อมโยง หมู่อีพอกไซด์อาจจะอยู่ในรูปของออกซิแรน (oxirane) หรือหมู่ออกซอลีน (thoxyline) แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของหมู่อีพอกไซด์

ดังนั้นอาจให้คำนิยามของอีพอกซีเรซินว่าเป็นพอลิเมอร์เชื่อมโยง โดยการเชื่อมโยงเกิดจากปฏิกิริยาของหมู่อีพอกไซด์กับสารที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยงซึ่งมีด้วยกันหลายประเภทได้แก่ พอลิเอมีน พอลิเอไมด์ พอลิซิลไฟด์ กรด หรือแอซิดแอนไฮไดรด์ ทำให้ได้เรซินที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ กันซึ่งมีลักษณะเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ (3D-network) ดังรูปที่ 2.2 โดยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของอีพอกซีจะเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการขึ้นรูปทำให้น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์สูงขึ้นและโครงสร้างของผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นโครงร่างตาข่าย



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการเกิดโครงร่างตาข่ายแบบ 3 มิติ (3D- network) ของอีพอกซีเรซิน

รูปที่ 2.5 เริ่มจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอีพอกซีเรซินซึ่งเป็นของเหลวและสารเชื่อมโยง (curing agent) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดรูปร่างโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น หลังจากนั้นโมเลกุลจะค่อยๆ มีขนาดใหญ่ขึ้นแต่ขนาดของโมเลกุลโดยเฉลี่ยถือว่ายังคงเล็กอยู่ และเมื่อมีการเชื่อมโยงเพิ่มมากขึ้นขนาดของโมเลกุลก็ค่อยๆ เพิ่มขึ้น เกิดการเชื่อมโยงของสายโซ่พอลิเมอร์เป็นโครงร่างตาข่าย เกิดเป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนขึ้น โดยอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วของการเชื่อมโยงจะเพิ่มขึ้นในกระบวนการเชื่อมโยง จุดวิกฤติของการเกิดเป็นเจลจะเกิดขึ้นเมื่อพอลิเมอร์เกิดการเชื่อมโยงเป็นโครงร่างตาข่ายแบบ 3 มิติโดยสมบูรณ์ ซึ่งก่อนหน้าที่จะเกิดเป็นเจล อีพอกซีเรซินสามารถละลายได้ในตัวทำละลายบางชนิด แต่เมื่อถึงจุดที่เกิดเป็นเจลจะไม่สามารถละลายในตัวทำละลายได้แต่สามารถเกิดการบวมพองได้ เนื่องจากเกิดการดูดซับตัวทำละลายเข้าไป สำหรับอีพอกซีเรซินที่ได้ภายหลังการเชื่อมโยงเป็นของแข็งที่ยืดหยุ่นได้ (elastic solid)

ผลิตภัณฑ์เชิงพาณิชย์ของอีพอกซีพัฒนาโดยสองบริษัท 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

อีพอกซีเรซินส่วนใหญ่ใช้เป็นวัสดุในการเคลือบผิว เพราะมีสมบัติเหนียว ยึดหยุ่นได้ มีความสามารถในการยึดเหนี่ยวหรือเกาะติดวัสดุทั่วไปเป็นอย่างดี และไม่ไวต่อปฏิกิริยา

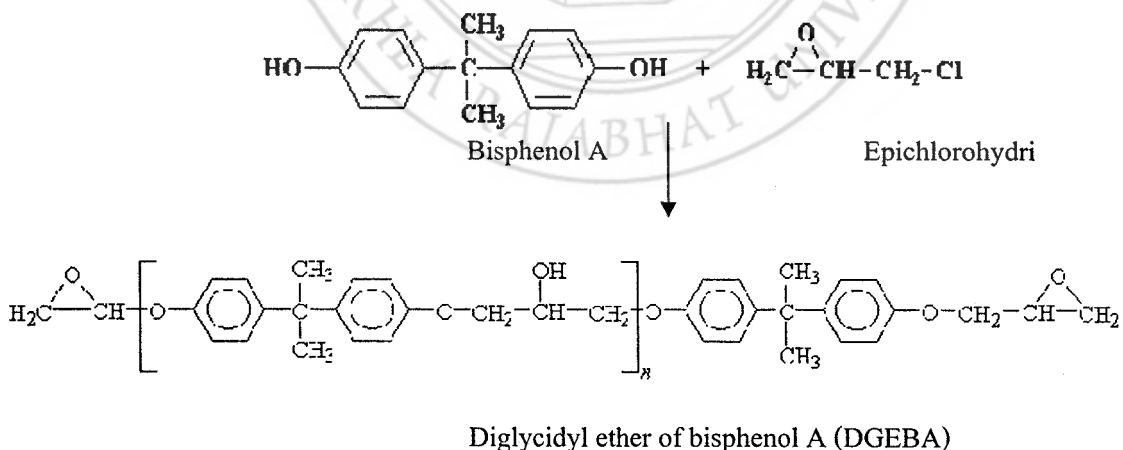
การใช้ประโยชน์อื่นๆของอีพอกซีเรซินได้แก่ ใช้เป็นกาว ซ่อมแซมอุปกรณ์ต่างๆ ใช้เคลือบอุปกรณ์ในโรงงานอุตสาหกรรมเพื่อป้องกันการผุกร่อน ใช้เคลือบผิวของอุปกรณ์ภายในบ้านเรือน และท่อเก็บแก๊ส ใช้ในการเชื่อมส่วนประกอบโลหะ แก้ว และเซรามิก ใช้ในการหล่ออุปกรณ์ที่ทำจากโลหะและเคลือบผิวอุปกรณ์ ใช้ใส่ในส่วนประกอบของอุปกรณ์ไฟฟ้า เส้นใยของท่อ และท่อความดัน ใช้เคลือบผิวของพื้นและผนัง ใช้เป็นวัสดุของแผ่นกำบังนิวตรอน ซีเมนต์ และปูนขาว ใช้เคลือบผิวถนนเพื่อกันลื่น ใช้ทำโฟมแข็ง ใช้เป็นสารในการทำสีของแก้ว เป็นต้น

2.5.3 ชนิดและการเลือกใช้อีพอกซีเรซิน

โดยทั่วไปสามารถแบ่งชนิดของอีพอกซีเรซินได้เป็น 6 ชนิดคือ ไบฟีนอลเอเบสเรซิน (Bisphenol A based resin) กลีซิดิวเอสเทอร์เรซิน (Glycidyl ester resin) กลีซิดิวเอมีนเรซิน (Glycidyl amine resin) กลีซิดิวอีเทอร์โนวาแลกเรซิน (Glycidyl ethers of novolac resin) ไบรอมิเนตเรซิน (Brominated resin) และเรซินชนิดอื่นๆ (Other resins)

ไบฟีนอลเอเบสเรซิน (Bisphenol A based resin)

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



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)

จากโครงสร้างสังเกตว่า DGEBA มีหมู่อิพอกไซค์เป็นหมู่ปลายโซ่ (end group) มีจำนวนหน่วยที่ซ้ำๆกันเท่ากับหน่วย n สำหรับผลิตภัณฑ์ทางการค้ามีค่า n อยู่ในช่วง 0-25 มีค่ามากน้อยเพียงใดขึ้นกับอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น พอลิเมอร์ที่ได้มีค่า n ต่ำ (น้ำหนักโมเลกุลต่ำ) ถ้าอัตราส่วนโดยโมลของ epichlorhydrin : bisphenol A มีค่าสูง และจะมีค่าสูงสุดเมื่อโมล / โมลของสารตั้งต้นทั้งสองเป็น 1:1 ผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อน้ำหนักโมเลกุลของอิพอกซีเรซินที่ได้แสดงดังตารางที่ 2.1

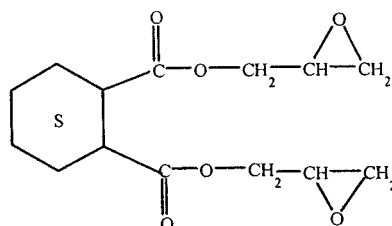
ตารางที่ 2.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลสารตั้งต้นที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของอิพอกซีเรซิน

อัตราส่วนโดยโมลของ Epichlorhydrin:bisphenol A	น้ำหนัก โมเลกุล	จุดอ่อนตัว (°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 และถ้ามีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงจะเป็นของแข็งเปราะ มีจุดหลอมเหลวสูง โดยสำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้อิพอกซีเรซินชนิดนี้

กลีซิดิวเอสเทอร์เรซิน (Glycidyl ester resin)

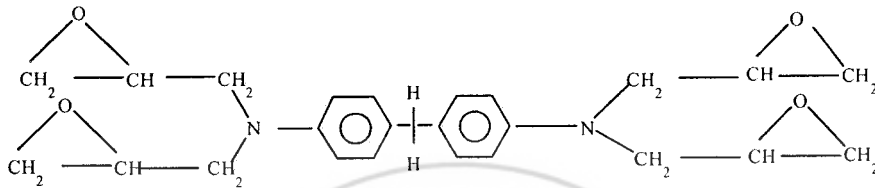
กลีซิดิวเอสเทอร์เรซิน (Glycidyl ester resin) โครงสร้างดังรูปที่ 2.7 สามารถสังเคราะห์โดยการทำปฏิกิริยาของ bisphenol A กับ diacid อิพอกซีเรซินชนิดนี้ใช้กับงานพันมอเตอร์ High Voltage electrical insulator ใช้เตรียมลามิเนตสำหรับชิ้นงานที่ต้องบ่มที่อุณหภูมิสูง ถ้าต้องการทำลามิเนตต้องใช้ร่วมกับแอนไฮโดรจิก เป็นสารเชื่อมโยง



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของ Glycidyl ester resin

กลีซิดิวเอมีนเรซิน (Glycidyl amine resin)

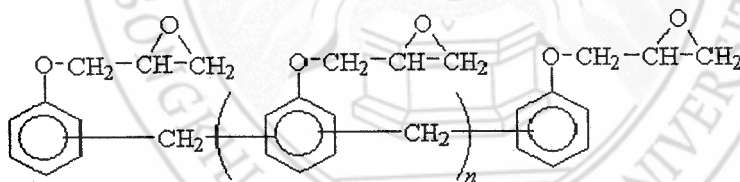
กลีซิดิวเอมีนเรซิน (Glycidyl amine resin) โครงสร้างดังรูปที่ 2.5 สามารถสังเคราะห์ได้โดยการทำปฏิกิริยาของ bisphenol A กับ amine อีพอกซีเรซินชนิดนี้เหมาะสำหรับใช้กับงานที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจะทนต่อความร้อน และงานที่ทนต่อรังสีนิวเคลียร์



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของ Glycidyl amine resin

กลีซิดิวอีเทอร์โนวาแลกเรซิน (Glycidyl ethers of novolac resin)

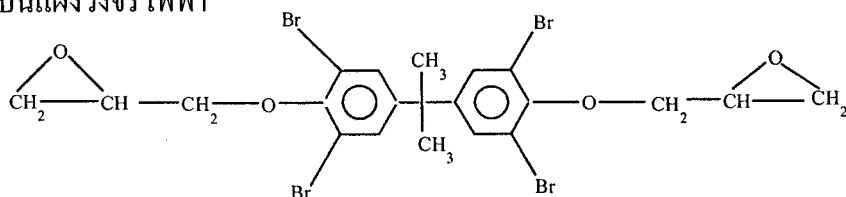
กลีซิดิวอีเทอร์โนวาแลกเรซิน (Glycidyl ethers of novolac resin) โครงสร้างดังรูป 2.6 เป็นอีพอกซีเรซินที่เตรียมจากโนวาแลก ซึ่งโนวาแลกได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างฟีนอล และแอลดีไฮด์ โดยมีอัตราส่วน 1:2:1 ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรด กลีซิดิวอีเทอร์โนวาแลกเรซินสามารถสังเคราะห์ได้โดยการทำปฏิกิริยาของโนวาแลกกับ Epichlorohydrin อีพอกซีเรซินชนิดนี้เหมาะกับงานที่อุณหภูมิสูง ทนต่อสารเคมี (chemical resistance) ทำแผงคอมพิวเตอร์ โดยสารเชื่อมโยงที่ใช้คือ อะโรมาติกไดเอมีน (Aromatic diamine) ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารเชิงซ้อนโบรอนไตรฟลูออไรด์



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของ Glycidyl ethers of novolac resin

โบรมิเนตเตดเรซิน (Brominated resin)

โบรมิเนตเตดเรซิน (Brominated resin) โครงสร้างดังรูป 2.7 เป็นอีพอกซีเรซินที่มีโบรมีนอยู่ในโครงสร้างด้วย curing agent คือ ไดไซยาไมด์เอมีน (dicyandiamide) ใช้กับงานที่ทนไฟ งานเหล็ก ใช้เป็นแผงวงจรไฟฟ้า



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของ Brominated resin

เรซินชนิดอื่นๆ ส่วนใหญ่เป็นเรซินที่สังเคราะห์เพื่อใช้งานเฉพาะด้าน เช่น ใช้กับงานที่เกี่ยวข้องกับอวกาศ (Aerospace application)

การเลือกใช้อีพอกซีเรซิน

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

2.5.4 การเชื่อมโยงอีพอกซีเรซิน (Curing of Epoxy Resins)

กระบวนการเชื่อมโยงเป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่างหมู่อีพอกไซด์ในอีพอกซีเรซิน กับสารเชื่อมโยง (curing agent) หรือเรียกว่า hardener ทำให้เกิดการเชื่อมโยงพันธะเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ ทำให้อีพอกซีเรซินเปลี่ยนสถานะจากของเหลวหนืดเป็นของแข็ง ซึ่งไม่สามารถหลอมเหลวได้ และกลายเป็นวัสดุที่มีความแข็ง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการบ่มเรซินกับ hardener โดยอีพอกซีเรซินจะสามารถบ่มได้อย่างรวดเร็วและง่ายที่อุณหภูมิต่างๆตั้งแต่ 5-150°C ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสารเชื่อมโยงที่ใช้

การเลือกใช้สารเชื่อมโยงสำหรับอีพอกซีเรซินขึ้นอยู่กับกระบวนการและสมบัติของอีพอกซีเรซินที่ต้องการ ที่นิยมใช้โดยทั่วไปได้แก่ amine, polyamides, phenolic resins, anhydrides, isocyanates และ polymercaptans จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงและค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Tg) ของระบบ ขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุลของตัวสารเชื่อมโยง การเลือกเรซินและสารเชื่อมโยงขึ้นอยู่กับนำไปใช้งาน กระบวนการ และสมบัติอื่นที่ต้องการ โดยปริมาณสารสัมพันธ์เคมี ของ epoxy-hardener ส่งผลต่อสมบัติของวัสดุพอลิเมอร์ที่ได้

ชนิดและปริมาณของสารเชื่อมโยง ที่แตกต่างกันส่งผลต่อการควบคุมความหนาแน่นภายในโครงสร้างในระหว่างการเชื่อมโยงพันธะ (cross-link) สำหรับ amine และ phenolic resin เป็น สารเชื่อมโยงที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับการผลิตอีพอกซีเรซิน

ก. สารเชื่อมโยงประเภทเอมีน (Amine based curing agents)

เอมีนเป็นสารเชื่อมโยงที่นิยมใช้กันมากที่สุดสำหรับการเตรียมอีพอกซี โดยอาจเป็นเอมีนชนิดปฐมภูมิหรือทุติยภูมิ อะลิฟาติกหรืออะโรมาติกเอมีน สำหรับเอมีนชนิดตติยภูมิส่วนใหญ่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รู้จักกันดีว่าเป็น accelerators (ตัวเร่ง) สำหรับปฏิกิริยา ซึ่งหากใช้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาในปริมาณที่มากเกินไปก็จะส่งผลให้เกิดการเชื่อมโยงเร็วกว่าปกติ แต่ถ้าใช้ในปริมาณที่พอเหมาะและความร้อนสม่ำเสมอก็จะส่งผลดีต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ที่ได้ ตัวอย่างเช่น

- เอทิลีนไดเอมีน (Ethylene diamine, EDA) นำมาผสมกับอีพอกซีเรซินทำให้เกิดการแข็งตัวได้ เนื่องจากมีกลิ่นฉุนจึงนำมาใช้งานน้อย ใช้กับงานทากวี
- ไตรเอทิลีนเตตระอะมีน (Triethylene tetramine, TETA) ใช้เป็นสารเชื่อมโยง DGEBA ที่อุณหภูมิห้อง ใช้กับงานฉาบผิว หล่อรูป (มีสีเหลืองอ่อน)
- 4,4 ไดอะมีโนไดฟีนิลมีเทน (4,4-Diaminodiphenyl methane, DDM) เป็นสารเชื่อมโยงสำหรับใช้เตรียม prepreg จุดหลอมเหลว 100°C เป็นของแข็งสีขาว แต่ไม่นิยมใช้เนื่องจากเป็นสารก่อมะเร็ง
- 4,4 ไดอะมีโนไดฟีนิลซัลโฟน (4,4-Diaminodiphenyl sulphone, DDS) ใช้ร่วมกับสารประกอบโบรอนไตรฟลูออไรด์ (Boron trifluoride complex) ซึ่งในการเชื่อมโยงใช้อุณหภูมิ $130 - 140^{\circ}\text{C}$ แล้วจึงเติม DDS ลงไปแล้วควนให้เข้ากัน ถ้าต้องใช้ในการเตรียม prepreg ต้องนำเรซินไปละลายพร้อมกับ DDS ในอะซิโตนหรือเมทิลลิตีโตน สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำเอา DGEBA ผสมกับ DDS สามารถใช้กับงานที่อุณหภูมิ 150°C ได้

ข. สารเชื่อมโยงประเภทแอนไฮไดรด์ (Anhydride curing agent)

สารเชื่อมโยงประเภทนี้จะทนต่อความร้อนดีกว่าสารเชื่อมโยงประเภทเอมีน แต่ต้องใช้เอมีนชนิดคัตติวูมิ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น

แบ่งตามสถานะและการใช้งานออกเป็น 3 ประเภท

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

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

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

ค. สารเชื่อมโยงประเภทพอลิเอไมด์ (Polyamide curing agent)

เป็นพอลิเอไมด์ ที่เตรียมจากไดคาร์บอกซิลิกแอซิดกับไดเอมีน ซึ่งเป็นพวกอะลิฟาติกได้เป็นพอลิเอไมด์ เช่นบริษัท Ciba-Geigy ผลิตพอลิเอไมด์ชื่อ Araldite บริษัท Hoechst ผลิตพอลิเอไมด์ชื่อ Beckopex