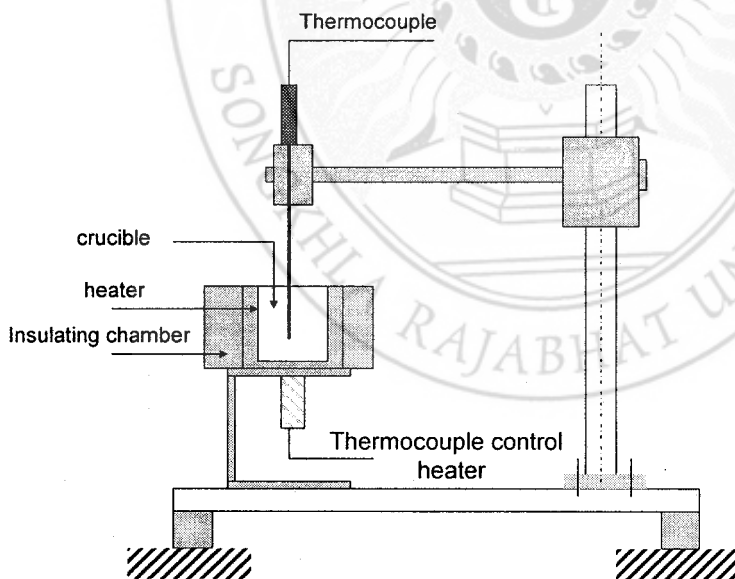


บทที่ 4

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

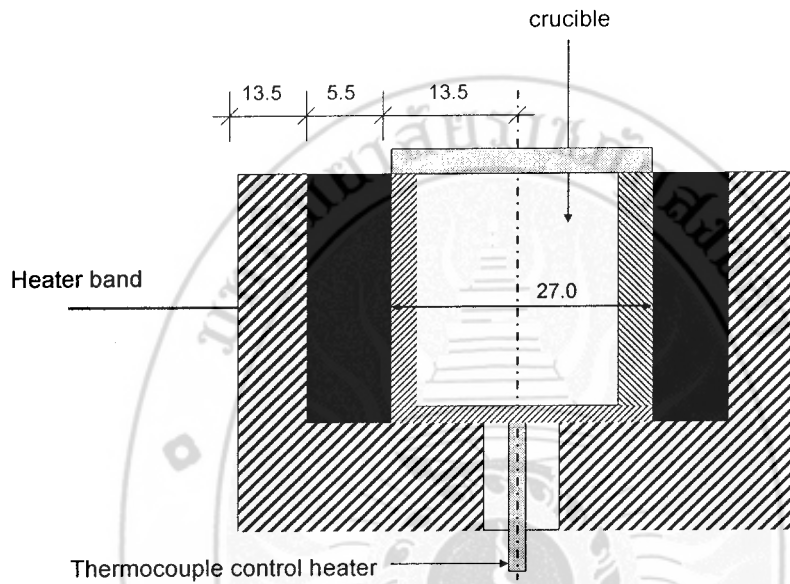
4.1. การออกแบบและการสร้างเครื่องบันทึกอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง

ได้ออกแบบชุดเครื่องมือสำหรับวัดอุณหภูมิของเทอร์โมเซตเรซินขณะเกิดการคงรูป โดยลักษณะของเครื่องมือแสดงดังรูปที่ 4.1 และรูปถ่ายดังรูปที่ 4.2 ลักษณะของเครื่องมือที่จะสร้างมีลักษณะเป็นภาชนะบรรจุเรซินของเหลว (crucible) ที่จะทดสอบการคงรูป มีชุดให้ความร้อน (heater) และควบคุมอุณหภูมิ (thermocouple control heater) ที่สามารถให้อุณหภูมิแก่เรซินนั้น เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการคงรูป และรอบๆภาชนะนั้นเป็นฉนวนความร้อน (insulating chamber) สาเหตุที่ภาชนะบรรจุเรซินนั้นต้องเป็นฉนวนความร้อนก็เพื่อป้องกันการถ่ายเทความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาการคงรูปสู่สิ่งแวดล้อมภายนอกอื่นจะทำให้เกิดความผิดพลาดในการวัดได้ นอกจากนี้ภาชนะบรรจุเรซินนี้จะมีหัววัดอุณหภูมิ (thermocouple) ติดตั้งอยู่ซึ่งจะทำหน้าที่วัดอุณหภูมิของเรซินภายในภาชนะและส่งค่าอุณหภูมิกับเวลาไปเก็บไว้ในคอมพิวเตอร์ตลอดระยะเวลาการทดลอง



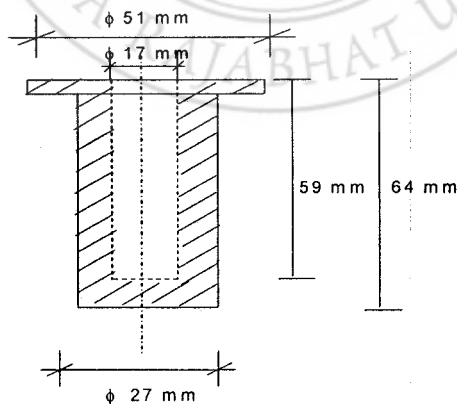
รูปที่ 4.1 แผนภาพลักษณะเครื่องมือบันทึกอุณหภูมิ

การบรรยายลักษณะของเครื่องมือแบ่งได้ 3 ส่วน คือส่วนแรก ภาระให้ความร้อนซึ่งต้องเป็นจำนวนความร้อนด้วยในตัวเพื่อวัดอุณหภูมิที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่สภาวะต่างๆ ได้สอดคล้องกับค่าความร้อนที่คายออกมาจากปฏิกิริยาการคงรูป



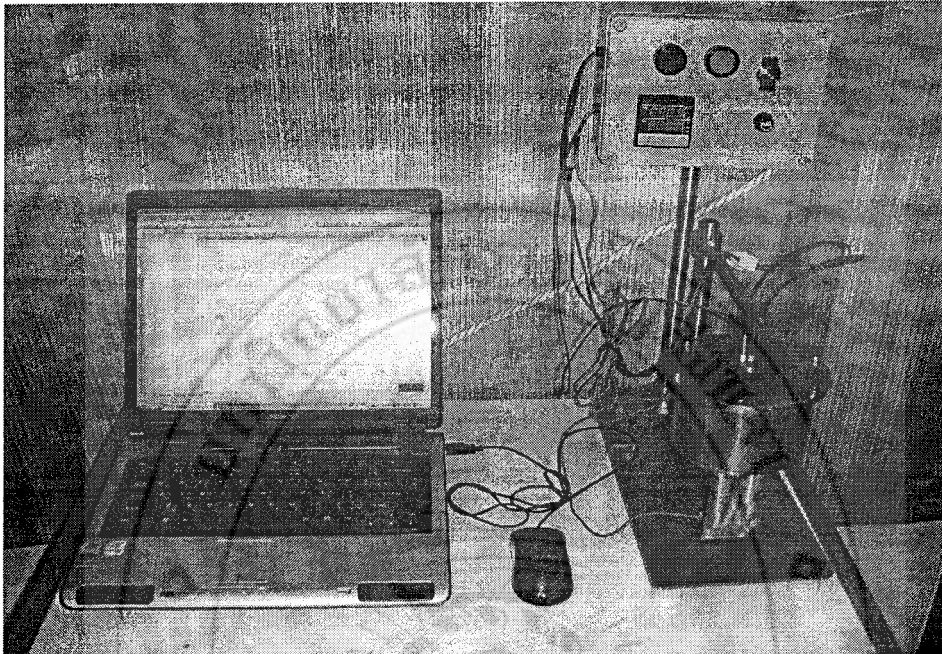
รูปที่ 4.2 แผนภาพแสดงลักษณะภายในของเครื่องบันทึกอุณหภูมิ

ส่วนที่ 2 คือเซลล์สำหรับบรรจุเรซิน ในการทดลองนี้ crucible บรรจุเรซินทำจากวัสดุต่างชนิดกัน ได้แก่ เหล็กกล้าไร้สนิม เทฟลอน และแก้ว ซึ่งจะได้มีการอภิปรายผลของการใช้ crucible ต่างชนิดกันต่อค่าที่วัดได้



รูปที่ 4.3 เซลบรรจุเรซิน

สำหรับส่วนที่ 3 คืออุปกรณ์ในการวัดอุณหภูมิ ซึ่งเป็นเครื่องมือวัดอุณหภูมิแบบ RTD (PT 100) สัญญาณจาก RTD ถูกส่งไปยังหน้าจอของเครื่องวัดอุณหภูมิและช่วงเวลาที่เก็บข้อมูลนั้นสามารถกำหนดเป็นจำนวนครั้งนาทีหรือวินาที



รูปที่ 4.4 รูปถ่ายเครื่องวัดและบันทึกอุณหภูมิที่สร้างขึ้น

4.2 การประเมินประสิทธิภาพการทำงานของชุดเครื่องมือ

เนื่องจากหลักการวัดการคงรูปคือค่าความร้อนที่วัสดุเทอร์โมเซตได้คายออกมาระหว่างกระบวนการคงรูป ดังนั้นประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องมือสามารถพิจารณาได้จากความแม่นยำของการวัดอุณหภูมิ และ ค่าความจุความร้อนของเครื่องมือวัด (C_p) ปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งคือวัสดุที่นำมาสร้างเซลล์บรรจุเรซิน ในงานวิจัยนี้จึงได้มีการตรวจสอบความแม่นยำของการวัดอุณหภูมิและการหาค่าความจุความร้อนของเครื่องมือวัด (C_p) ซึ่งคือแก้วไพเรกซ์

4.1.1 ตรวจสอบความแม่นยำของการวัดอุณหภูมิ

ในการทดลองนี้จะเป็นการผสมกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กับ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ในอัตราส่วนที่เท่ากัน เพื่อทดสอบความถูกต้องของอุณหภูมิของเครื่องแคลอริมิเตอร์ ซึ่งภาชนะที่ทำจากแก้วไพเรกซ์ ในการทดลองจะใช้ความเข้มข้นของกรดกับเบส 2 M ใช้ในปริมาตร 5 ml จะเห็นได้ว่าสำหรับ จากผลการคำนวณทางทฤษฎี ปฏิกิริยาจะคายความร้อนออกมา $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ แต่ในการทดลองจริงปฏิกิริยาจะวัดได้เฉลี่ยจากข้อมูลทั้ง 3 ค่าเท่ากับ $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ จากข้อมูลที่ได้จากการ



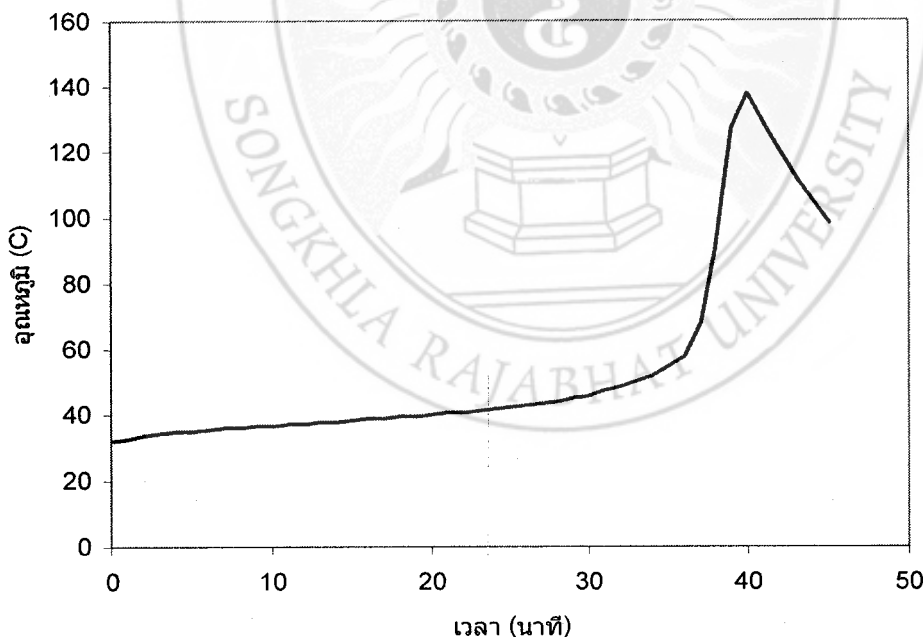
ทดลองสามารถสรุปได้ว่า เครื่องมือวัดมีการถ่ายเทความร้อน จึงทำให้อุณหภูมิที่ได้จากการทดลองจริง ต่ำกว่าอุณหภูมิทางทฤษฎี จึงสามารถบอกได้ว่าในงานวิจัยนี้ เครื่องมือวัดสามารถอ่านค่าอุณหภูมิผิดพลาดได้ 4°C คิดเป็น 8.6 เปอร์เซ็นต์ หรือมีความแม่นยำ 91.4 เปอร์เซ็นต์

4.1.2 การหาค่าความจุความร้อนของเครื่องมือวัด (C_c)

เมื่อนำผลการทดลองที่ได้มาคำนวณตามสูตรดังที่กล่าวมา ซึ่งจากการทดลองในหัวข้อ 3.4.2 สามารถสรุปได้ว่า ค่าความจุความร้อนของเครื่องมือวัด(C_c) มีค่าเท่ากับ $0.0108 \text{ kJ}^{\circ}\text{C}$ สำหรับค่า C_c นี้มีผลต่อค่าความร้อนที่วัดได้ เนื่องจากปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นในเครื่องวัดนั้น ส่วนหนึ่งจะเสียไปหรือได้รับจากตัวเครื่องวัดเองซึ่งสัมพันธ์กับค่า C_c ในการคำนวณค่าความร้อนจากปฏิกิริยาการคงรูปจะต้องนำค่าดังกล่าวนี้ไปรวมด้วย

4.3 ลักษณะของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการคงรูปของอียอกซีเรซิน

ในการทดสอบการคายความร้อนของปฏิกิริยาการคงรูปสามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน คือ ได้ทดสอบโดยใช้สารมอนอียอกซีเรซินซึ่งมีฟังก์ชันนัลลิตีเฉลี่ย เท่ากับ 1 ทั้งนี้ระหว่างการคงรูปจะไม่มีอิทธิพลของความหนืดและการแข็งตัวเข้ามาเกี่ยวข้อง และไม่เกี่ยวข้องกับค่าฟังก์ชันนัลลิตีที่เปลี่ยนแปลงตลอดเวลาระหว่างการคงรูป



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่วัดได้จากเครื่องมือวัดอุณหภูมิระหว่างการคงรูปและเวลา

ลักษณะของความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาแสดงได้ดังรูปที่ 4.5 และสามารถแบ่งได้ 3 ส่วน

๑

๖๖๘. ๑

๑๗ ๑๗ ๓

157643

ก. ช่วงเริ่มปฏิกิริยา (induction period) คือช่วงที่เรซินซึ่งมีอุณหภูมิ T_0 ระยะเวลาตั้งแต่เริ่มต้นจนถึง 37 นาที ซึ่งในขั้นตอนนี้เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาระหว่างอีพอกซีและเอมีน โดยปฏิกิริยานี้ไม่ได้ถูกเร่งดังนั้นอุณหภูมิจึงไม่เพิ่มขึ้น

ข. ช่วงการคงรูปจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิของเรซินเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิสูงสุด 145 C ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นนี้เกี่ยวข้องกับการสลายพันธะอีพอกซีไครด์ในอีพอกซีและแอมมีนของไดเอมีนและการสร้างพันธะใหม่และอัตราการเพิ่มขึ้นของความร้อนเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอัตราเร็วปฏิกิริยา สาเหตุที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วนี้เกิดจากการเร่งตัวเองโดยหมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นผลิตภัณฑ์จากการเปิดวงอีพอกซีไครด์

ค. ช่วงเย็นตัว หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว ตัวอย่างเย็นตัวลงอย่างช้าๆ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอัตราเร็วในการถ่ายเทความร้อนออกจากเครื่องมือ

ตัวอย่างจากผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการคงรูปของอีพอกซีเรซินสามารถอธิบายได้ว่า ในช่วงแรกอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากปฏิกิริยาการคงรูปนั้นเป็นปฏิกิริยาการคายความร้อนและไม่สามารถถ่ายเทความร้อนได้ทัน จนถึงจุดหนึ่งอุณหภูมิจะลดลงอย่างช้าๆ ทั้งนี้อาจเนื่องจากปฏิกิริยาการคงรูปได้เกิดขึ้นสมบูรณ์แล้ว ดังนั้นระยะเวลาการคงรูปคือ 37 นาที

4.4. ค่าเอนทัลปีจากปฏิกิริยาการคงรูปของอีพอกซีเรซิน

จากลักษณะของการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ สามารถให้ข้อมูลได้ 2 อย่าง คือ ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์และจลนพลศาสตร์ โดยข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์นั้นเกี่ยวข้องกับสภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้ายโดยพิจารณาจากอุณหภูมิที่วัดได้ ดังนั้นหากวัดความแตกต่างของอุณหภูมิที่ต่ำที่สุดหรืออุณหภูมิเริ่มต้นและอุณหภูมิที่สูงที่สุด (ΔT_{ad})

เมื่อแทนค่า m คือมวลของ PGE 3 กรัม รวมกับ EDA 0.3 กรัม ซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.3 กรัม หรือคิดเป็น 0.0033 กิโลกรัม n คือ จำนวนโมลของอีพอกซีไครด์ที่ถูกเปิดวงมีค่าเท่ากับ 0.02 mol ΔT_{ad} คือค่าความแตกต่างของอุณหภูมิจากสภาวะเริ่มต้นและอุณหภูมิสูงสุดที่วัดได้ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 117.6 K C_p คือค่าความจุความร้อนจำเพาะของ PGE โดยอาศัยการประมาณจาก DGEBA มีค่าเท่ากับ $1.2 \text{ kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Kim and Kim, 1987; Lee and Neville, 1967) ดังนั้น ΔH มีค่าเท่ากับ 23.28 kJmol^{-1}

ซึ่งน้อยกว่าเอนทัลปีของปฏิกิริยาเดียวกันที่มีผู้รายงานไว้ ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง $90\text{-}110 \text{ kJmol}^{-1}$ (Klute and Viehmann, 1961) เพราะเกิดการสูญเสียเอนทัลปีจากการดูดกลืนของเครื่องมือวัด ดังนั้นจึงได้มีการเพิ่มพจน์ความร้อน ΔH_c เข้าไปในสมการที่ 4.1 ดังนี้

$$n\Delta H = \Delta H_{ad} + \Delta H_c \quad (4.1)$$

ซึ่ง

$$\Delta H_c = C_c \Delta T_{ad} \quad (4.2)$$

$$\Delta H = \frac{mC_p \Delta T_{ad} + C_c \Delta T}{n} \quad (4.3)$$

เมื่อกำหนดให้ C_c คือค่าความจุความร้อนของแคลอรีมิเตอร์ ซึ่งจากหัวข้อ 4.1.2 มีค่าเท่ากับ $0.0108 \text{ kJ}^\circ\text{C}^{-1}$ ทำให้ได้ค่าความร้อนเท่ากับ 86.78 kJmol^{-1} ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับที่มีเอกสารอ้างอิงรายงานก่อนหน้านี้

ผลการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน ขณะที่อุณหภูมิของตัวอย่างเพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยาคายความร้อน ก็มีความร้อนถูกถ่ายเทออกสู่สิ่งแวดล้อมภายนอกที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า จนกว่าอุณหภูมิภายในเซลล์จะเท่ากับอุณหภูมิภายนอก ซึ่งสามารถเขียนสมการได้ดังต่อไปนี้

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

หากพิจารณาว่าระบบหยุดการคายความร้อน ทำให้ ΔH_r มีค่าเป็นศูนย์และพจน์แรกด้านขวามือของสมการมีค่าเป็นศูนย์จะได้ว่า

$$\int_{T_0}^{T_{\max}} V\rho \bar{C}_{pm} \frac{dT}{dt} = \int_{t_1}^{t_{\max}} (T_s - T)dT$$

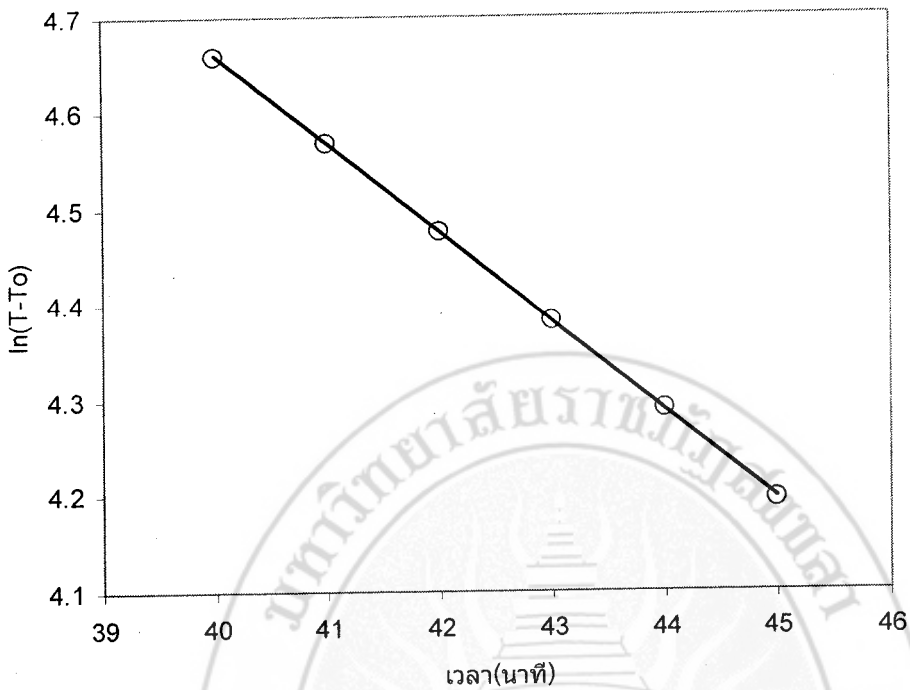
$$\ln(T - T_0) = \ln(T_{\max} - T_0) - U'(t_{\max} - t_1) \quad (4.4)$$

$$U' = \frac{UA}{V\rho C_p} \quad (4.5)$$

หรือ

$$U' = \frac{UA}{mC_p} \quad (4.6)$$

ในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน U' นั้น อาศัยสมการที่ 4.8 โดย U ได้จากค่าความชันของกราฟระหว่างระยะเวลาและ $\ln(T - T_0)$ ซึ่งสามารถแสดงกราฟได้ดังรูปที่ 4.6

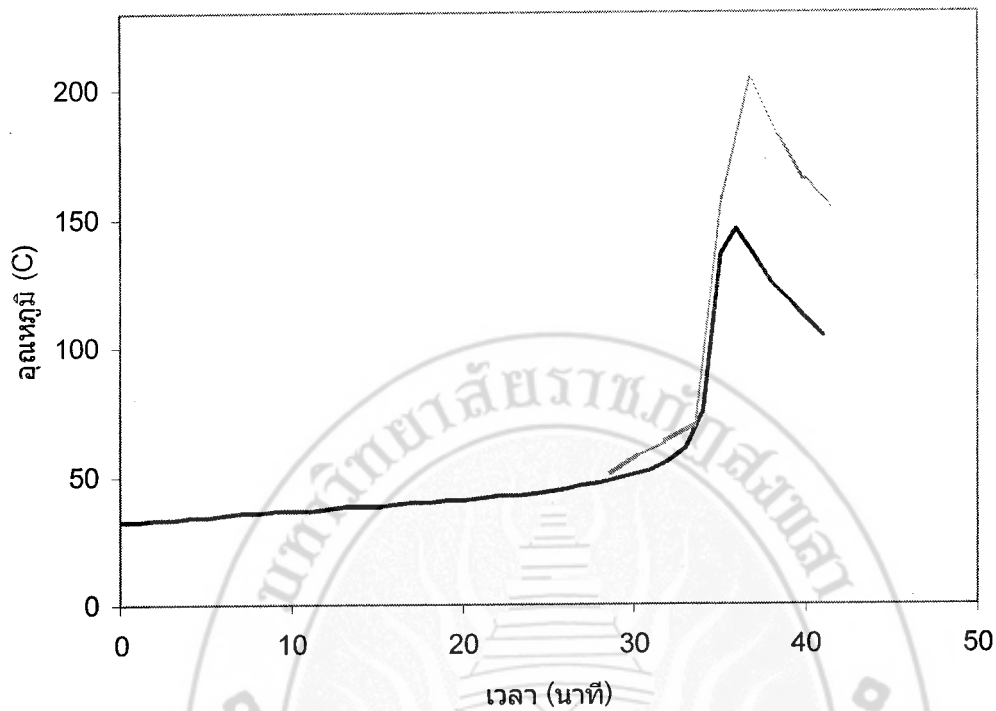


รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(T - T_0)$ และระยะเวลาหลังจากที่คงรูปแล้ว

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.6 เปรียบเทียบกับสมการที่ 4.6 พบว่า ค่าความชันของกราฟระหว่าง $\ln(T - T_0)$ และเวลา หรือช่วงเวลา ($t_{\max} - t_1$) คือ $U' = \frac{UA}{mC_p}$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.092 min^{-1} หรือ 0.00153 s^{-1} เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลในเอกสารอ้างอิงซึ่งมีค่าเท่ากับ $8.216 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Marciano et al., 1982) จะเห็นได้ว่าค่า U' ที่ได้จากงานวิจัยนี้มากกว่าในเอกสารอ้างอิง เนื่องจากประสิทธิภาพในการเก็บความร้อนของฉนวนยังไม่ดีพอ แต่อย่างไรก็ตามค่าดังกล่าวสามารถคำนวณได้และใช้ในการหาค่าความร้อนที่ได้รับจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์ได้

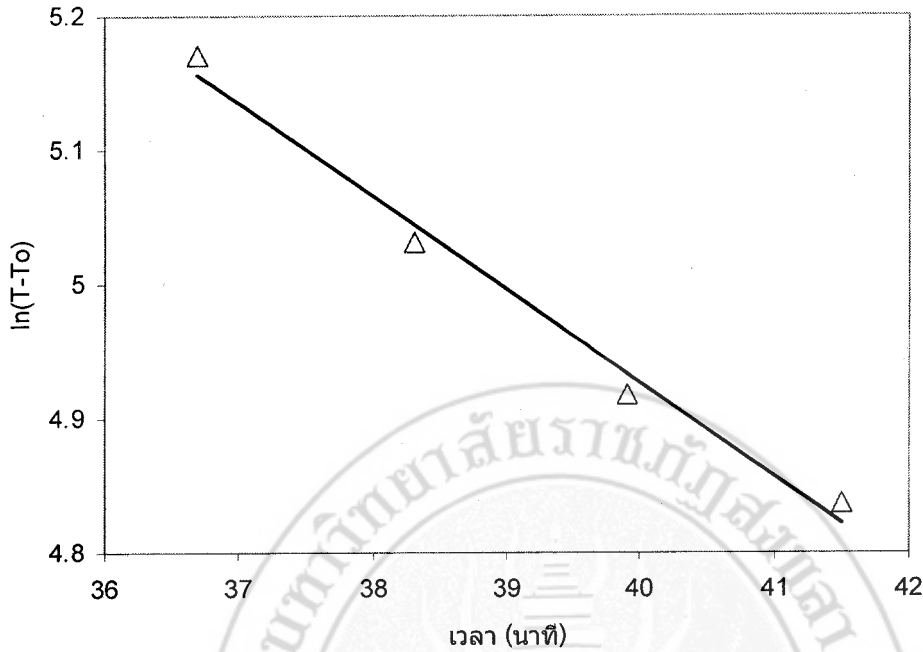
4.5. ผลของปริมาณเรซินต่อค่าเอนทัลปี

เนื่องจากการวัดการคงรูปนั้นเป็นการทดสอบแบบทำลายคือเมื่อทดสอบเสร็จแล้วไม่สามารถนำชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบมาใช้งานต่อได้ ดังนั้นหากใช้ปริมาณสารตั้งต้นในการทดสอบน้อยลงจะเป็นการทำให้ต้นทุนในการสร้างเครื่องมือมากขึ้น ผลของปริมาณเรซินต่อระยะเวลาการคงรูปแสดงได้ดังรูปที่ 4.7 โดยจะเห็นได้ว่าที่ปริมาณเรซินสูงๆจะทำให้มีความแตกต่างของอุณหภูมิสูงสุดกับอุณหภูมิเริ่มต้นมากกว่า ซึ่งอธิบายได้ว่าเมื่อปริมาณเรซินสูงขึ้นทำให้มีการเปิดวงอิมพอกไซต์มากขึ้นและคายความร้อนได้มากขึ้น



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่วัดได้จากเครื่องวัดอุณหภูมิระหว่างการคงรูปและเวลา
เมื่อใช้เรซิน 3 กรัม (สีเข้ม) และ 10 กรัม (สีอ่อน)

เมื่อพิจารณาการถ่ายเทความร้อน โดยวาดความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(T - T_0)$ และเวลาจะ
ได้ผลการทดลองดังรูป 4.8 โดยเปรียบเทียบกับรูปที่ 4.8 เปรียบเทียบกับสมการที่ 4.6 พบว่า ค่า
ความชันของกราฟระหว่าง $\ln(T - T_0)$ และเวลา หรือช่วงเวลา ($t_{\max} - t_1$) คือ $U' = \frac{UA}{mC_p}$ ซึ่งมีค่า
เท่ากับ 0.070 min^{-1} หรือ 0.0012 s^{-1} เห็นได้ว่าค่า U' ที่ได้จากรซิน 10 กรัมมีค่าใกล้เคียงกับ 3 กรัม

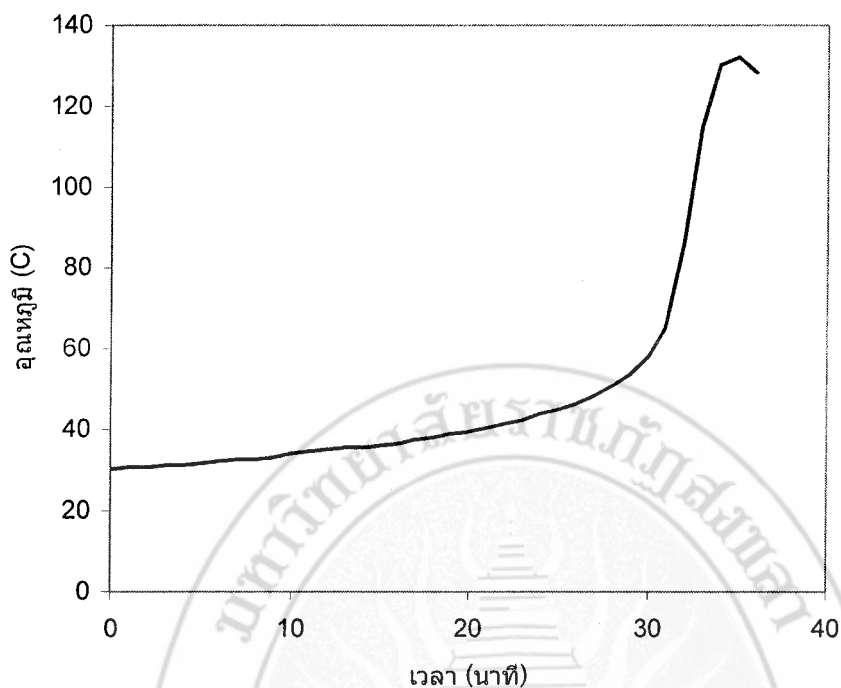


รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(T - T_0)$ และระยะเวลาหลังจากที่คงรูปแล้วเมื่อใช้เรซิน 10 กรัม

4.6 ผลของสารไดออกไซด์ต่อเอนทัลปี

โดยในการทดลองขั้นต่อไปได้ศึกษาการคงรูปของสารไดออกไซด์ ซึ่งเป็นพรีพอลิเมอร์ที่มีฟังก์ชันนัลลิตีเท่ากับ 2 และเป็นอีพอกซีที่ใช้งานในอุตสาหกรรมจริง และได้ผลการทดลองดังรูป 4.8

ผลการศึกษาพฤติกรรมของการคงรูปของอีพอกซีเรซินพบว่า มีพฤติกรรมของการคงรูปซึ่งมีลักษณะคล้ายคลึงกัน โดยพบว่าช่วงระยะเวลาแรกในการเกิดพอลิเมอร์ อุณหภูมิในระหว่างการเชื่อม โยงค่อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจนถึงจุดที่เส้นกราฟมีการเปลี่ยนแปลงค่าความชันอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 4.9 การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของ DGEBA คงรูปด้วย EDA ตลอดระยะเวลาการคงรูป

อุณหภูมิจะค่อยๆเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนกระทั่งถึงจุดสูงสุดของกราฟ ซึ่งแสดงระยะเวลาและอุณหภูมิที่พอลิเมอร์เกิดการเชื่อมโยงเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ (3D-network) อย่างสมบูรณ์ เวลาทั้งหมดที่พอลิเมอร์เกิดการเชื่อมโยงเป็นโครงร่างตาข่ายเรียกว่าระยะเวลาการคงรูป (cure time) จากกราฟสามารถหาความแตกต่างของอุณหภูมิ เริ่มต้นและสูงสุดเท่ากับ 102.1 K การคำนวณดังนี้ เมื่อแทนค่า m คือมวลของ DGEBA 6 กรัม รวมกับ EDA 0.432 กรัม หรือคิดเป็น 0.00643 กิโลกรัม n คือ จำนวน โมลของอีพอกไซด์ที่ถูกเปิดควมมีค่าเท่ากับ 0.0338 mol ΔT_{ad} คือค่าความแตกต่างของอุณหภูมิจากสภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้าย ซึ่งมีค่าเท่ากับ 102.1 K C_p คือค่าความจุความร้อนจำเพาะ DGEBA มีค่าเท่ากับ 1.2 kJkg⁻¹K⁻¹ (Kim and Kim, 1987; Lee and Neville, 1967) ดังนั้น ΔH มีค่าเท่ากับ 23.31 kJmol⁻¹ จากกราฟความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาระหว่างระยะเวลาในการคงรูปกับอุณหภูมิของ epoxy resin : ethylenediamine กับ สารจำลอง จะเห็นได้ว่ากราฟของสารจำลอง สารทำปฏิกิริยาสมบูรณ์ในช่วงที่ใกล้เคียงกัน คือ ใช้เวลาที่ 35 นาที

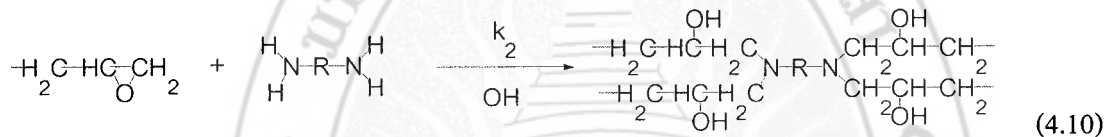
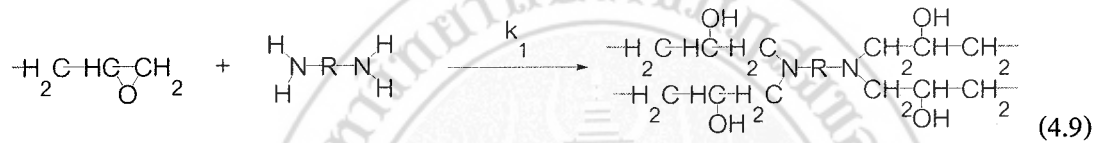
4.7 การศึกษาจลนพลศาสตร์

เนื่องจากการศึกษาจลนพลศาสตร์เป็นการศึกษาถึงอัตราเร็วปฏิกิริยาและสิ่งที่มีผลต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา หากปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาการคงรูปอัตราเร็วปฏิกิริยาที่จะมีความสอดคล้องกับระยะเวลาการคงรูปด้วยเช่นกัน ดังนั้นเพื่อเป็นการเทียบมาตรฐานของเครื่องมือดังกล่าวที่

ใช้จึงได้มีการศึกษาระยะเวลาการคงรูปควบคู่ไปกับการหาค่าเอนทัลปีที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.1 สำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์นั้นก็มีวิธีการศึกษาหลายรูปแบบ เช่นการประมาณค่าที่สถานะคงตัว (steady state approximation) การกำหนดขั้นกำหนดอัตราเร็ว (rate determining step) และอาศัยหลักการของการสร้างโมเดลทางคณิตศาสตร์และการแก้สมการด้วยระเบียบวิธีเชิงตัวเลข (numerical approach) ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

4.7.1 การพัฒนาโมเดล (model development) และกำหนดข้ออนุโลม

จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปของอิมพอกซีเรซินที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 สามารถจำแนกปฏิกิริยาขั้นต้น (elementary reaction) ได้ดังนี้



กำหนดให้ปฏิกิริยาการคงรูปเกิดเป็น 2 รูปแบบพร้อมๆคือใน สมการ 4.9 เกิดการเปิดวงอิมพอกไซด์ เป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในช่วงระยะเวลาดำเนินการคงรูป หลังจากนั้น เมื่อได้ผลิตภัณฑ์ หมู่ OH ในผลิตภัณฑ์จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังสมการ 4.10

4.7.2 ข้ออนุโลม (Assumptions)

1. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาระหว่างหมู่อิมพอกไซด์และอะมิโนไฮโดรเจน (N-H) เท่านั้น
2. กลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นประกอบด้วย กลไกแบบธรรมดาและแบบเร่งตัวเอง
3. ความร้อนที่เกิดขึ้นเกิดจากการสลายพันธะของอิมพอกซีและเอมีน (N-H) และการสร้างพันธะอิมพอกซีที่คงรูปแล้วและอัตราการเพิ่มขึ้นของความร้อนเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอัตราเร็วปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.1 สัญลักษณ์ที่ใช้ในโมเดล

สัญลักษณ์	ความหมาย
α	การดำเนินไปของปฏิกิริยา
T	อุณหภูมิ (เคลวิน)
A_1	Collision factor ของ ปฏิกิริยาแบบธรรมดา
A_2	Collision factor ของ ปฏิกิริยาแบบเร่งตัวเอง
C_p	ค่าความจุความร้อนจำเพาะ
E_{a1}	พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาแบบธรรมดา
E_{a2}	พลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาแบบเร่งตัวเอง
ΔH	เอนทัลปีของการเกิดปฏิกิริยา
ρ	ความหนาแน่น
U'	สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน

4.7.3 โมเดลทางจลนพลศาสตร์เชิงความร้อน

โมเดลซึ่งประกอบด้วยกลุ่มของสมการที่บรรยายการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการ 4.11-4.14

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha) + k_2\alpha(1-\alpha) \quad (4.11)$$

$$k_1 = A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} \quad (4.12)$$

$$k_2 = A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} \quad (4.13)$$

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = \Delta H \frac{d\alpha}{dt} - U'(T - T_0) \quad (4.14)$$

สมการ 4.11 ได้อธิบายถึงอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาของอิพอกซีกับเอมีนซึ่งเป็นปฏิกิริยาแบบธรรมดา (simple reaction) และเร่งตัวเอง (autocatalytic reaction) ซึ่งเกิดจากหมู่ไฮดรอกซีที่เกิดจากผลิตภัณฑ์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนทำให้

อุณหภูมิเพิ่มขึ้นระหว่างปฏิกิริยาดำเนินไป เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้ค่าคงที่ปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย สมการ Arrhenius ดังสมการที่ 4.12 และ สมการ 4.13 เป็นสมการที่บ่งบอกถึงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วในการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ซึ่งมีค่าเท่ากับผลคูณของความร้อนปฏิกิริยากับอัตราเร็วปฏิกิริยาหักลบจากอัตราการถ่ายเทความร้อนออกจากเครื่อง กำหนดให้ค่าคงที่ของสมการมีค่าเป็นดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่ที่ใช้ในโมเดล

ตัวแปร	ค่าคงที่	อ้างอิง
A1	$8.87 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	Riccardi et al.(1984)
A2	$9.90 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	Riccardi et al.(1984)
Cp	$1.2 \text{ kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	Lui et al.(2000)
Ea1/R	6740 K	Riccardi et al.(1984)
Ea2/R	5924 K	Riccardi et al.(1984)
ΔH	55.91 kJmol^{-1}	ผลการทดลองหัวข้อ 4.4
ρ	1.0 kgL^{-1}	Kim D.H. and Kim, S.C.(1987)
U'	0.0015 s^{-1}	ผลการทดลองหัวข้อ 4.4

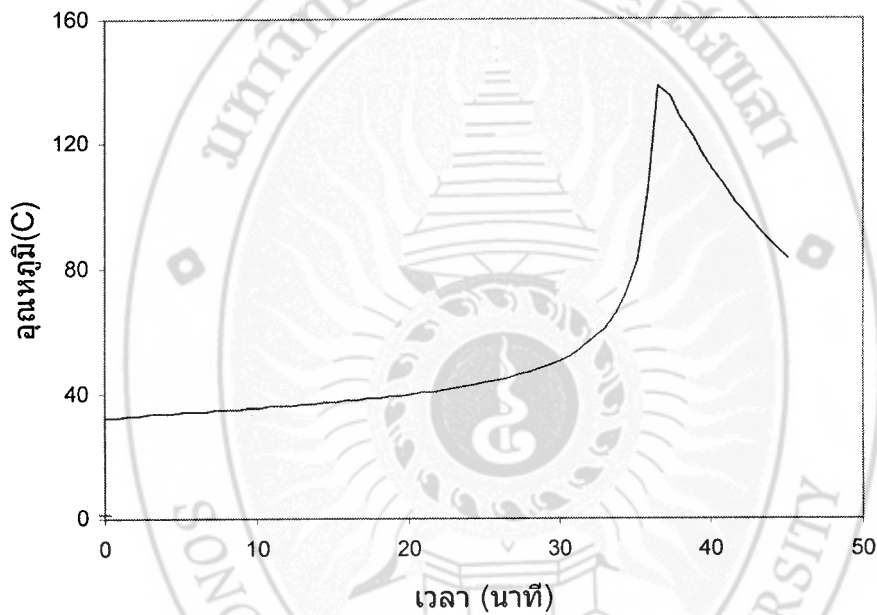
โดยกำหนด $\alpha=0$ และ $T_0=305.3 \text{ K}$

4.7.4 การสร้างสถานการณ์จำลองด้วยคอมพิวเตอร์

สำหรับการสร้างสถานการณ์จำลองดังกล่าวคือการแก้สมการเชิงอนุพันธ์ที่ได้กล่าวมา โดยได้ใช้ อัลกอริทึมของ รุงเง-คุตตา อันดับ 4 (4th order Runge-Kutta) (Chapra and Canale, 1990) ซึ่งเป็นระเบียบวิธีเชิงตัวเลข (Numerical methods) เขียนบนโปรแกรมไมโครซอฟท์ เอกซ์เซล (Microsoft Excel 2003 for Windows) ในการประมวลผลเพื่อแก้สมการ ต้องป้อนค่าเริ่มต้น คืออุณหภูมิเริ่มต้น และกำหนดระยะเวลาที่ต้องการจะทดลอง และผลการแก้สมการคืออุณหภูมิที่ปรากฏกับระยะเวลาที่ทำการทดลอง จากนั้นนำข้อมูลที่ได้เปรียบเทียบกับผลการทดลองจริง

4.7.5 ผลการจำลองสถานการณ์ด้วยคอมพิวเตอร์

จากผลการคำนวณจะได้ลักษณะของกราฟที่มีความคล้ายคลึงกับที่ได้จากการทดลองจริง โดยจะเห็นได้ว่าในช่วงแรก การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ เพิ่มขึ้นได้ช้าซึ่งเกิดจากการคายความร้อนของ อีพอกซีและเอมีน โดย เป็นปฏิกิริยาแบบธรรมดา (simple reaction) จนถึงเวลาที่34 นาที อุณหภูมิจะ เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วซึ่งสอดคล้องกับพันธะที่เกิดขึ้นใหม่ จนถึงอุณหภูมิสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับ หมู่อีพอกไซด์ หลังจากนั้นอุณหภูมิจะลดลงเนื่องจาก ไม่มีหมู่อีพอกไซด์เหลืออยู่และความร้อนจะ เริ่มถ่ายเทออกสู่สิ่งแวดล้อมภายนอก



รูปที่ 4.10 ผลการคำนวณโดยใช้โมเดล

เมื่อทำโมเดลแล้วแนวโน้มมีความคล้ายคลึงกับที่ได้จากการทดลองจริง ซึ่งหมายความว่า กลไกการเกิดการคายความร้อนที่ได้จากเครื่องมือวัดเป็นกลไกหนึ่งซึ่งความถูกต้องภายใต้ข้อ อนุโลมที่ได้กำหนดไว้ข้างต้น