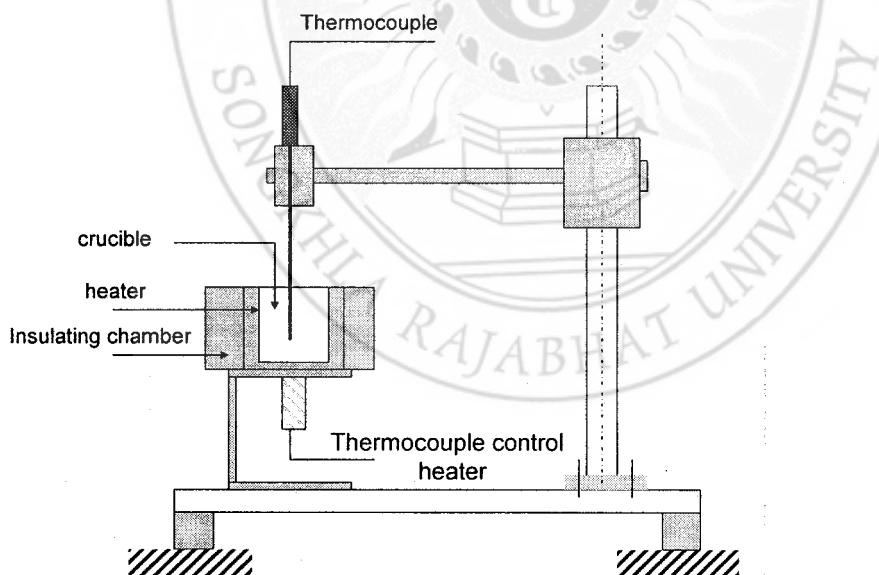


## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

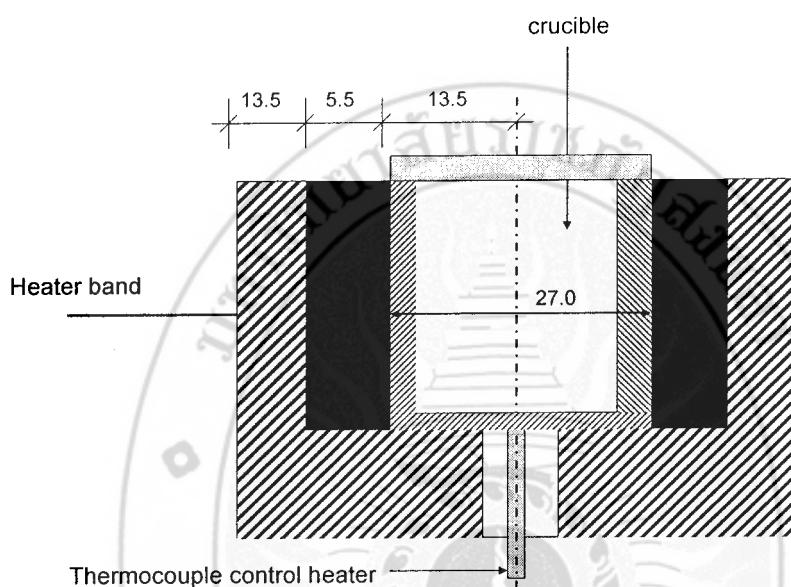
#### 4.1. การออกแบบและการสร้างเครื่องมือบันทึกอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง

ได้ออกแบบชุดเครื่องมือสำหรับวัดอุณหภูมิของเทอร์โมเซตรเซนขณะเกิดการคงรูป โดยลักษณะของเครื่องมือแสดงดังรูปที่ 4.1 และรูปถ่ายดังรูปที่ 4.2 ลักษณะของเครื่องมือที่จะสร้างมีลักษณะเป็นภาชนะบรรจุเรซินของเหลว (crucible) ที่จะทดสอบการคงรูป มีชุดให้ความร้อน (heater) และควบคุมอุณหภูมิ (thermocouple control heater) ที่สามารถให้อุณหภูมิแก่เรซินนั้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาคงรูป และรอบๆ ภาชนะนั้นเป็นผนวนความร้อน (insulating chamber) สาเหตุที่ภาชนะบรรจุเรซินนั้นต้องเป็นผนวนความร้อนก็เพื่อป้องกันการถ่ายเทความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาคงรูปสู่สิ่งแวดล้อมภายนอกอันจะทำให้เกิดความผิดพลาดในการวัด ได้ นอกจากนั้นภาชนะบรรจุเรซินนี้จะมีหัววัดอุณหภูมิ (thermocouple) ติดตั้งอยู่ซึ่งจะทำหน้าที่วัดอุณหภูมิของเรซินภายในภาชนะและส่งค่าอุณหภูมิกับเวลาไปเก็บไว้ในคอมพิวเตอร์ตลอดระยะเวลาการทดลอง



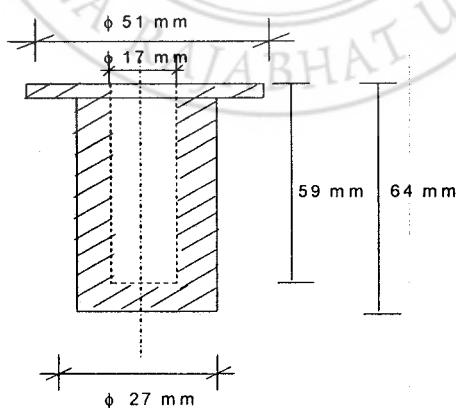
รูปที่ 4.1 แผนภาพลักษณะเครื่องมือบันทึกอุณหภูมิ

การบรรยายลักษณะของเครื่องมือแบ่งได้ 3 ส่วน คือส่วนแรก ภาชนะให้ความร้อนซึ่งต้องเป็นจำนวนความร้อนด้วยในตัวเพื่อวัดอุณหภูมิที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่สภาวะต่างๆ ได้สอดคล้องกับค่าความร้อนที่คำยอกมาจากปฏิกิริยาการคงรูป



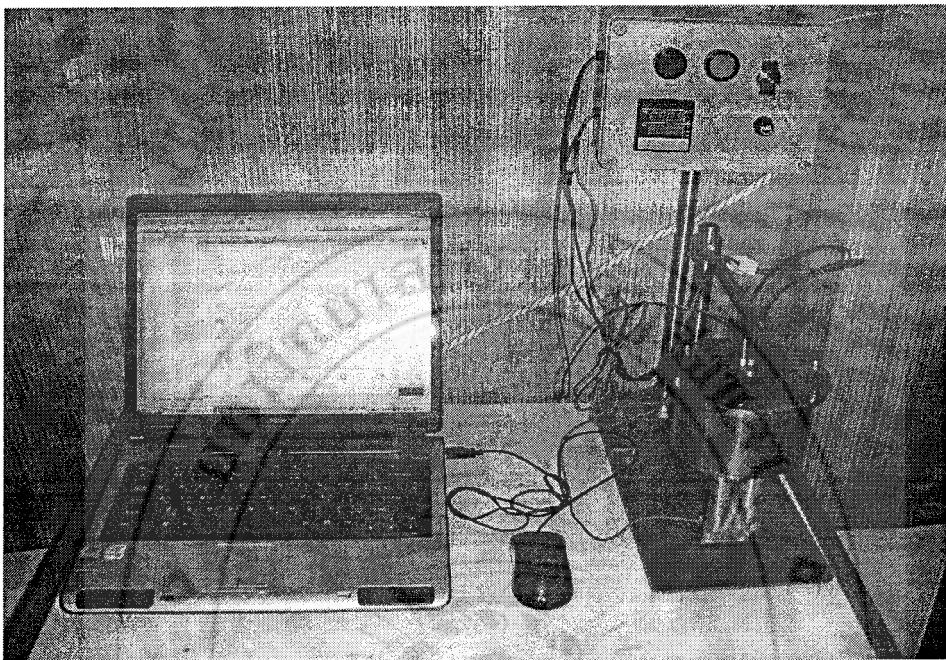
รูปที่ 4.2 แผนภาพแสดงลักษณะภายในของบันทึกอุณหภูมิ

ส่วนที่ 2 คือเซลล์สำหรับบรรจุเรซิน ในการทดลองนี้ crucible บรรจุเรซินทำจากวัสดุต่างชนิดกันได้แก่ เหล็กกล้าไร้สนิม เทฟлон 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

เนื่องจากหลักการวัดการคงรูปคือค่าความร้อนที่วัสดุเทอร์โมเซตได้ภายในอุณหภูมิ กระบวนการคงรูป ดังนั้นประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องมือสามารถพิจารณาได้จากการแม่นยำของการวัดอุณหภูมิ และ ค่าความจุความร้อนของเครื่องมือวัด ( $C_v$ ) ปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่ง คือวัสดุที่นำมาสร้างเซลล์บรรจุเรซิโนน ในงานวิชยนี้จึงได้มีการตรวจสอบความแม่นยำของการวัด อุณหภูมิและการหาค่าความจุความร้อนของเครื่องมือวัด ( $C_v$ ) ซึ่งคือเก้าไฟเรกซ์

##### 4.1.1 ตรวจสอบความแม่นยำของการวัดอุณหภูมิ

ในการทดลองนี้จะเป็นการผสมกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ในอัตราส่วนที่เท่ากัน เพื่อทดสอบความถูกต้องของอุณหภูมิของเครื่องแคลอริเมเตอร์ ซึ่งภาระที่ทำจากเก้าไฟเรกซ์ ในการทดลองจะใช้ความเข้มข้นของกรดกับเบส 2 M ใช้ในปริมาตร 5 ml จะเห็นได้ว่าสำหรับ จากผลการคำนวณทางทฤษฎี ปฏิกิริยาจะคายความร้อนออกมาก 46 °C แต่ในการทดลองจริงปฏิกิริยาจะลดลงได้เฉลี่ยจากข้อมูลทั้ง 3 ค่าเท่ากับ 42 °C จากข้อมูลที่ได้จากการ



ทดลองสามารถสรุปได้ว่า เครื่องมือวัดมีการถ่ายเทความร้อน จึงทำให้อุณหภูมิที่ได้จากการทดลองจริง ต่ำกว่าอุณหภูมิทางทฤษฎี จึงสามารถบอกได้ว่าในงานวิจัยนี้ เครื่องมือวัดสามารถอ่านค่าอุณหภูมิผิดพลาดได้  $4^{\circ}\text{C}$  คิดเป็น 8.6 เปอร์เซ็นต์ หรือมีความแม่นยำ 91.4 เปอร์เซ็นต์

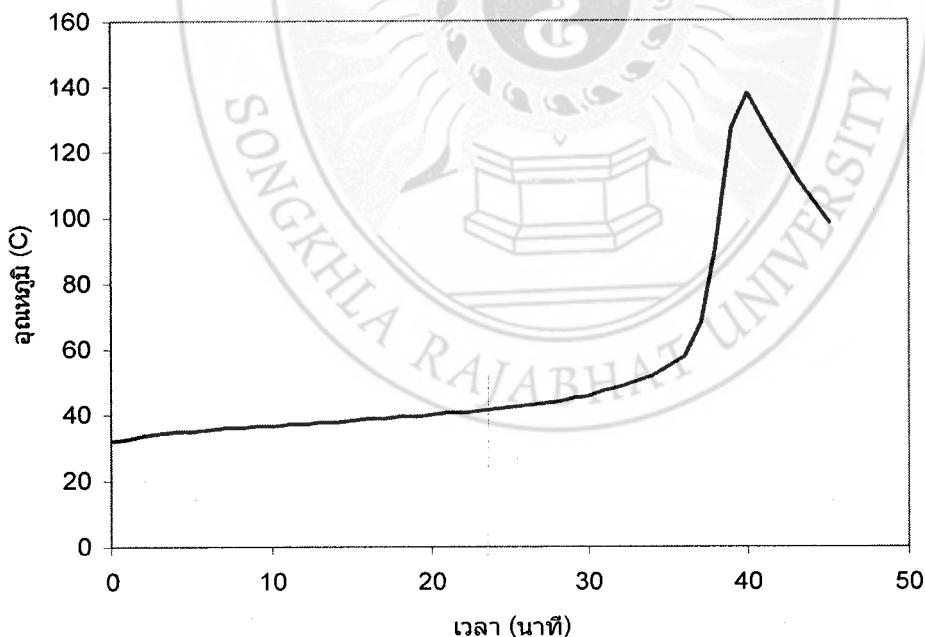
#### 4.1.2 การหาค่าความจุความร้อนของเครื่องมือวัด ( $C_v$ )

เมื่อนำผลการทดลองที่ได้มาคำนวณตามสูตรดังที่กล่าวมา ซึ่งจากการทดลองในหัวข้อ

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

#### 4.3 ลักษณะของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการคงรูปของอิพอกซีเรชิน

ในการทดสอบการถ่ายความร้อนของปฏิกิริยาการคงรูปสามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน คือ ได้ทดสอบโดยใช้สารมอนอิพอกไซด์ซึ่งมีฟังก์ชันนัลลิตี้เคลื่บเท่ากับ 1 ทั้งนี้ระหว่างการคงรูปจะไม่มีอิทธิพลของความหนืดและการแข็งตัวเข้ามาเกี่ยวข้อง และไม่เกี่ยวข้องกับค่าฟังก์ชันนัลลิตี้ที่เปลี่ยนแปลงตลอดเวลาระหว่างการคงรูป



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่วัดได้จากเครื่องวัดอุณหภูมิระหว่างการคงรูปและเวลา

ลักษณะของความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาแสดงได้ดังรูปที่ 4.5 และสามารถแบ่ง

ได้ 3 ส่วน

๑

๖๘๖.๙

๗๗ ๑๑ ก

157643

ก. ช่วงเริ่มปฏิกิริยา (induction period) คือช่วงที่เรซินซึ่งมีอุณหภูมิ  $T_u$  ระยะเวลาตั้งแต่ เริ่มต้นจนถึง 37 นาที ซึ่งในขั้นตอนนี้เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาระหว่างอิพอกซ์และเอมีน โดยปฏิกิริยานี้ ไม่ได้ถูกเร่งดังนั้น อุณหภูมิจึงไม่เพิ่มขึ้น

ข. ช่วงการคงรูปจะเห็นได้ว่า อุณหภูมิของเรซินเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิสูงสุด 145 C ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นนี้เกี่ยวข้องกับการสลายพันธะอิพอกซ์ในอิพอกซ์ และแอมมิโนของไคลอเม็นและ การสร้างพันธะใหม่ และอัตราการเพิ่มขึ้นของความร้อนเป็นสัดส่วน โดยตรงกับอัตราเริ่มปฏิกิริยา สาเหตุที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วนั้นเกิดจากการเร่งตัวเองโดย หมู่ไออกซิลที่เป็นผลิตภัณฑ์จากการเปิดวงอิพอกซ์

ค. ช่วงเย็นตัว หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว ตัวอย่างเย็นตัวลงอย่างช้าๆ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ อัตราเริ่วในการถ่ายเทความร้อนออกจากเครื่องมือ

ตัวอย่างจากผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการคงรูปของอิพอกซ์เรซินสามารถ อธิบายได้ว่า ในช่วงแรกอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากปฏิกิริยาการคงรูปนี้เป็นปฏิกิริยา การถ่ายความร้อนและไม่สามารถถ่ายเทความร้อนได้ทัน จนถึงจุดหนึ่งอุณหภูมิจะลดลงอย่างช้าๆ ทั้งนี้อาจเนื่องจากปฏิกิริยาการคงรูปได้เกิดขึ้นสมบูรณ์แล้ว ดังนั้นระยะเวลาการคงรูปคือ 37 นาที

#### 4.4. ค่าเออนทัลปีจากปฏิกิริยาการคงรูปของอิพอกซ์เรซิน

จากลักษณะของการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ สามารถให้ข้อมูลได้ 2 อย่าง คือ ข้อมูลทางอุณ หพลศาสตร์และจลนพลศาสตร์ โดยข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์นั้นเกี่ยวข้องกับสภาวะเริ่มต้นและ สภาวะสุดท้ายโดยพิจารณาจากอุณหภูมิที่วัดได้ ดังนั้นหากวัดความแตกต่างของอุณหภูมิที่ต่ำที่สุด หรืออุณหภูมิเริ่มต้นและอุณหภูมิที่สูงที่สุด ( $\Delta T_{ad}$ )

เมื่อแทนค่า  $m$  คือมวลของ PGE 3 กรัม รวมกับ EDA 0.3 กรัม ซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.3 กรัม หรือคิดเป็น 0.0033 กิโลกรัม  $n$  คือ จำนวนโมลของอิพอกซ์ที่ถูกเปิดวงมีค่าเท่ากับ 0.02 mol  $\Delta T_{ad}$  คือค่าความแตกต่างของอุณหภูมิจากสภาวะเริ่มต้นและอุณหภูมิสูงสุดที่วัดได้ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 117.6 K C<sub>p</sub> คือค่าความชุกความร้อนจำเพาะของ PGE โดยอาศัยการประมาณจาก DGEBA มีค่า เท่ากับ 1.2 kJkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (Kim and Kim, 1987; Lee and Neville, 1967) ดังนั้น  $\Delta H$  มีค่าเท่ากับ 23.28 kJmol<sup>-1</sup>

ซึ่งน้อยกว่าเออนทัลปีของปฏิกิริยาเดียวกันที่มีผู้รายงานไว้ ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 90-110 kJmol<sup>-1</sup> (Klute and Viehmann, 1961) เพราะเกิดการสูญเสียเออนทัลปีจากการถูกกลืนของเครื่องมือวัด ดังนั้นจึงได้มี การเพิ่มพจน์ความร้อน  $\Delta H_c$  เข้าไปในสมการที่ 4.1 ดังนี้

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

ซึ่ง

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

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

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

ผลการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน ขณะที่อุณหภูมิของตัวอย่างเพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยาความร้อน ก็มีความร้อนถูกถ่ายเทออกสู่สิ่งแวดล้อมภายนอกที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า จนกว่า อุณหภูมิกายในเซลจะเท่ากับอุณหภูมิกายนอก ซึ่งสามารถเขียนสมการได้ดังต่อไปนี้

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

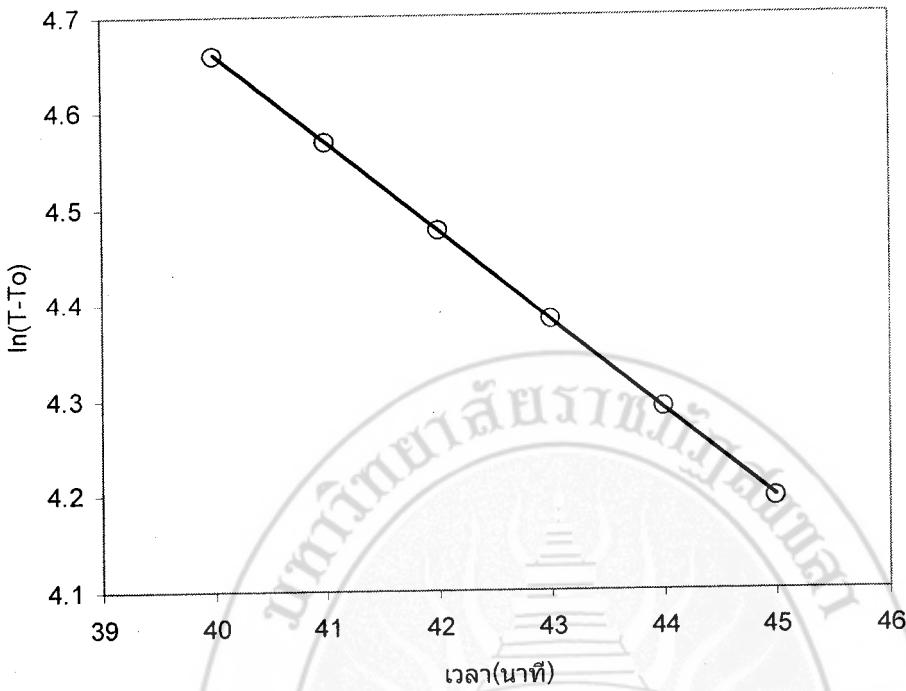
หากพิจารณาว่าระบบหดเคราความร้อน ทำให้  $\Delta H_r$  มีค่าเป็นศูนย์และพจน์แรกด้านขวาเมื่อ ของสมการมีค่าเป็นศูนย์จะได้ว่า

$$\int_{T_o}^{T_{max}} V\rho \bar{C}_{pm} \frac{dT}{dt} = \int_{t_1}^{t_{max}} (T_s - T) dT \quad (4.4)$$

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

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

ในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน  $U'$  นั้น อาศัยสมการที่ 4.8 โดย  $U'$  ได้จากค่า ความชันของกราฟระหว่างระยะเวลาและ  $\ln(T - T_o)$  ซึ่งสามารถแสดงกราฟได้ดังรูปที่ 4.6

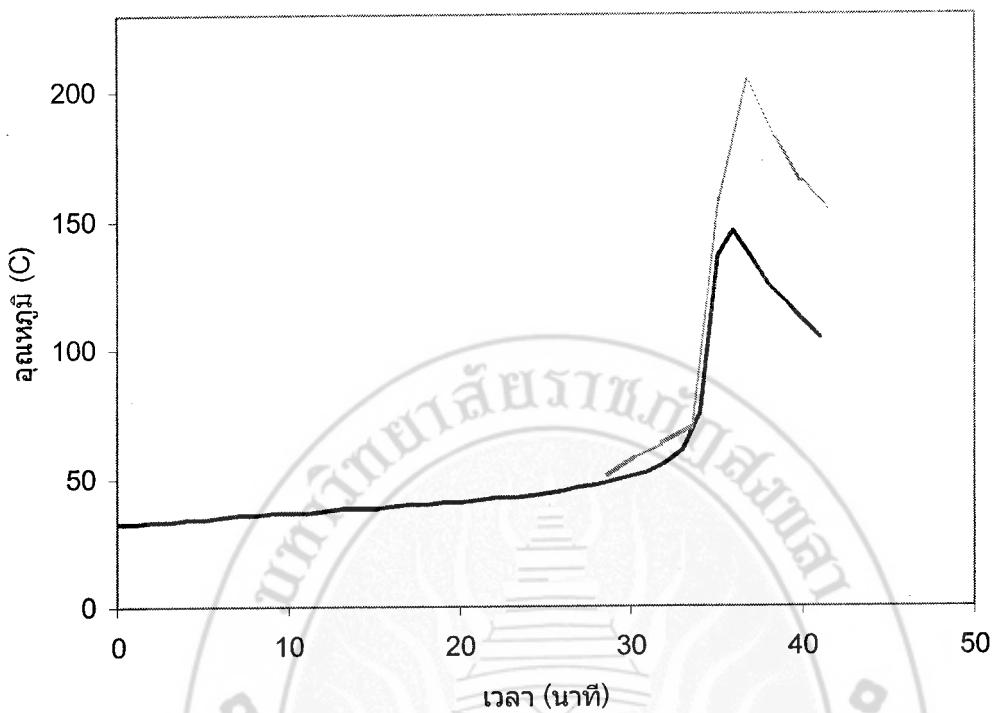


รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(T - T_0)$  และระยะเวลาหลังจากที่คงรูปแล้ว

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  $0.092 \text{ min}^{-1}$  หรือ  $0.00153 \text{ s}^{-1}$  เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลในเอกสารอ้างอิงซึ่งมีค่าเท่ากับ  $8.216 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (Marciano et al., 1982) จะเห็นได้ว่าค่า  $U'$  ที่ได้จากการวิจัยนี้มากกว่าในเอกสารอ้างอิง เนื่องจากประสิทธิภาพในการเก็บความร้อนของอนวนยังไม่ดีพอ แต่อย่างไรก็ตามค่าดังกล่าวสามารถคำนวณได้และใช้ในการซดเชยค่าความร้อนที่ได้รับจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์ได้

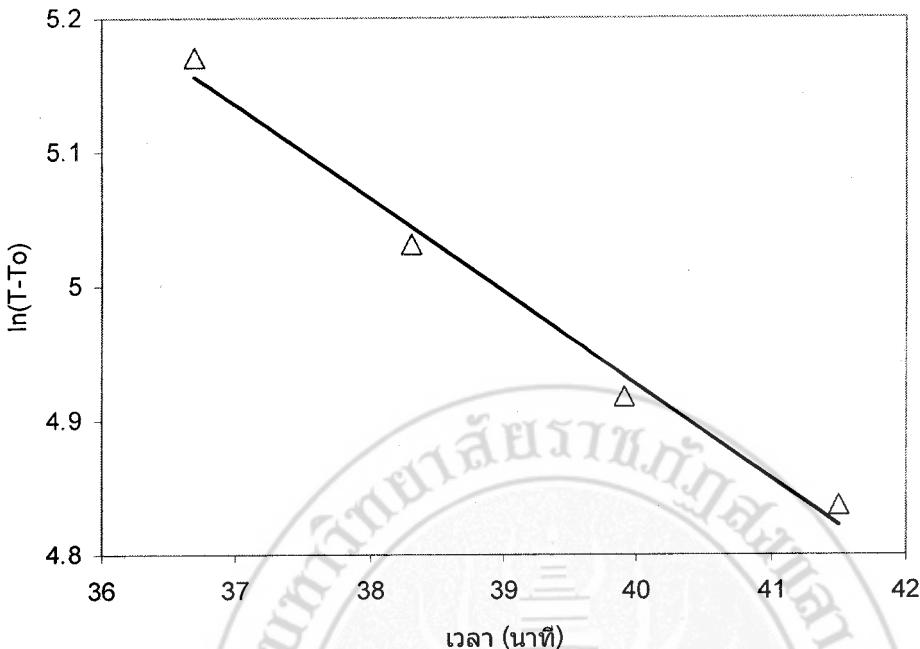
#### 4.5. ผลของปริมาณเรซินต่อค่าเออนทัลปี

เนื่องจากการวัดการคงรูปนี้เป็นการทดสอบแบบทำลายคือเมื่อทดสอบเสร็จแล้วไม่สามารถนำชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบมาใช้งานต่อได้ ดังนั้นหากใช้ปริมาณสารตั้งต้นในการทดสอบน้อยลงจะเป็นการทำให้คุ้มทุนในการสร้างเครื่องมือมากขึ้น ผลของปริมาณเรซินต่อระยะเวลาการคงรูปแสดงได้ดังรูปที่ 4.7 โดยจะเห็นได้ว่าที่ปริมาณเรซินสูงจะทำให้มีความแตกต่างของอุณหภูมิสูงสุดกับอุณหภูมิเริ่มต้นมากกว่า ซึ่งอธิบายได้ว่าเมื่อปริมาณเรซินสูงขึ้นทำให้มีการเปิดวงอิพอกไซด์มากขึ้นและคาดความร้อนได้มากขึ้น



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

เมื่อพิจารณาการถ่ายเทความร้อน โดยว่าด้วยความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(T - T_0)$  และเวลาจะได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.8 โดยเปรียบเทียบกับรูปที่ 4.8 เปรียบเทียบกับสมการที่ 4.6 พนว่า ค่าความชันของกราฟระหว่าง  $\ln(T - T_0)$  และเวลา หรือช่วงเวลา ( $t_{\max} - t_i$ ) คือ  $U' = \frac{UA}{mC_p}$  ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $0.070 \text{ min}^{-1}$  หรือ  $0.0012 \text{ s}^{-1}$  เห็นได้ว่าค่า  $B'$  ที่ได้จากเรซิน 10 กรัมมีค่าใกล้เคียงกับ 3 กรัม

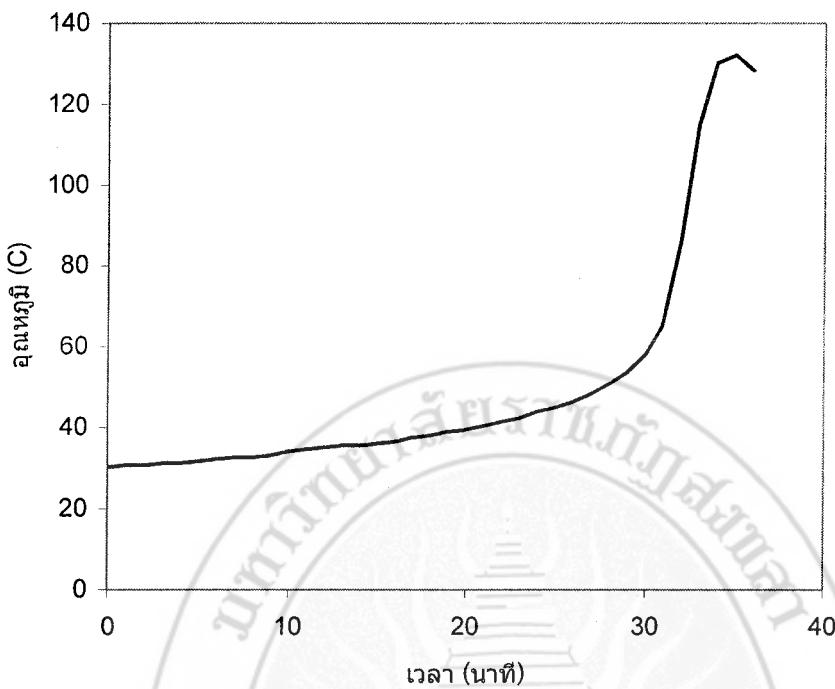


รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(T - T_0)$  และระยะเวลาหลังจากที่คงรูปแล้วเมื่อใช้เรซิน 10 กรัม

#### 4.6 ผลของสารไดอิพอกไซด์ต่อเอนทัลปี

โดยในการทดลองขึ้นต่อไปได้ศึกษาการคงรูปของสารไดอิพอกไซด์ ซึ่งเป็นพรีโพลิเมอร์ที่มีฟังก์ชันนัลลิตี้เท่ากับ 2 และเป็นอิพอกซีที่ใช้งานในอุตสาหกรรมจิว และได้ผลการทดลองดังรูป 4.8

ผลการศึกษาพฤติกรรมการคงรูปของอิพอกซีเรซินพบว่ามีพฤติกรรมการคงรูปซึ่งมีลักษณะคล้ายคลึงกัน โดยพบว่าช่วงระยะเวลาแรกในการเกิดโพลิเมอร์ อุณหภูมิในระหว่างการเชื่อม อยู่ค่อนข้างเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจนถึงจุดที่เส้นกราฟมีการเปลี่ยนแปลงค่าความชันอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 4.9 การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของ DGEBA คงรูปด้วย EDA ตลอดระยะเวลาการคงรูป

อุณหภูมิจะค่อยๆเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนกระทั่งถึงจุดสูงสุดของกราฟ ซึ่งแสดงระยะเวลา และอุณหภูมิที่พอลิเมอร์เกิดการเขื่อน โดยเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ (3D-network) อย่างสมบูรณ์ เวลาทั้งหมดที่พอลิเมอร์เกิดการเขื่อนโดยเป็นโครงร่างตาข่ายเรียกว่าระยะเวลาการคงรูป (cure time) จากกราฟสามารถหาความแตกต่างของอุณหภูมิ เริ่มต้นและสูงสุดเท่ากับ  $102.1\text{ K}$  การคำนวณดังนี้ เมื่อแทนค่า  $m$  คือมวลของ DGEBA 6 กรัม รวมกับ EDA 0.432 กรัม หรือคิดเป็น 0.00643 กิโลกรัม  $n$  คือ จำนวนโมลของอิพอกไซด์ที่ถูกเปิดวงมีค่าเท่ากับ  $0.0338\text{ mol}$   $\Delta T_{ad}$  คือค่าความแตกต่างของ อุณหภูมิจากสภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้าย ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $102.1\text{ K}$   $C_p$  คือค่าความจุความร้อน จำเพาะ DGEBA มีค่าเท่ากับ  $1.2\text{ kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  (Kim and Kim, 1987; Lee and Neville, 1967) ดังนั้น  $\Delta H$  มีค่าเท่ากับ  $23.31\text{ kJmol}^{-1}$  จากกราฟความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาระหว่างระยะเวลาในการคงรูปกับอุณหภูมิของ epoxy resin : ethylenediamine กับสารจำลอง จะเห็นได้ว่ากราฟของสารจำลอง สารทำปฏิกิริยาสมบูรณ์ในช่วงที่ใกล้เคียงกัน คือใช้เวลาที่ 35 นาที

#### 4.7 การศึกษาจลนพลดศาสตร์

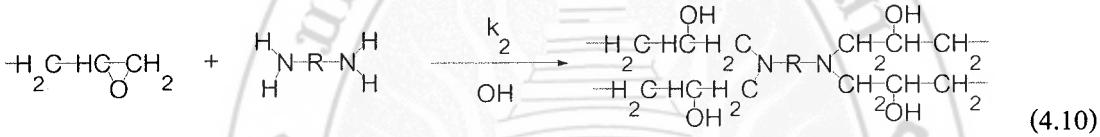
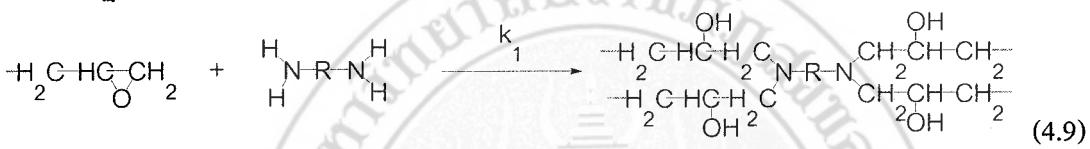
เนื่องจากการศึกษาจลนพลดศาสตร์เป็นการศึกษาถึงอัตราเร็วปฏิกิริยาและสิ่งที่มีผลต่อ อัตราเร็วปฏิกิริยา หากปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาการคงรูปอัตราเร็วปฏิกิริยาที่จะมีความสอดคล้องกับระยะเวลาการคงรูปด้วยเช่นกัน ดังนั้นเพื่อเป็นการเทียบมาตรฐานของเครื่องมือดังกล่าวที่

ใช้จึงได้มีการศึกษาระยะเวลาการคงรูปควบคู่ไปกับการหาค่าเรอนทัลปีที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ

4.1 สำหรับการศึกษาจันพลศาสตร์นั้นมีวิธีการศึกษาหลายรูปแบบ เช่น การประมาณค่าที่สถานะคงตัว (steady state approximation) การกำหนดขั้นกำหนดอัตราเร็ว (rate determining step) และอาศัยหลักการของการสร้างโมเดลทางคณิตศาสตร์และการแก้สมการด้วยระเบียบวิธีเชิงตัวเลข (numerical approach) ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

#### 4.7.1 การพัฒนาโมเดล (model development) และกำหนดข้ออนุโลม

จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปของอิพอกซีเรชันที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 สามารถจำแนกปฏิกิริยาขั้นต้น (elementary reaction) ได้ดังนี้



กำหนดให้ปฏิกิริยาการคงรูปเกิดเป็น 2 รูปแบบพร้อมๆ กันใน สมการ 4.9 เกิดการเปิดวงอิพอกไซด์ เป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในช่วงระยะเวลาต้นๆ ของการคงรูป หลังจากนั้น เมื่อได้ผลิตภัณฑ์ หมู่ OH ใน ผลิตภัณฑ์จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังสมการ 4.10

#### 4.7.2 ข้ออนุโลม (Assumptions)

- ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาระหว่างหมู่อิพอกไซด์และอะมิโนไฮโดรเจน (N-H) เท่านั้น
- กลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นประกอบด้วย กลไกแบบธรรมชาติและแบบเร่งตัวเอง
- ความร้อนที่เกิดขึ้นเกิดจากการสลายพันธะของอิพอกซีและอะมิโน (N-H) และการสร้างพันธะ อิพอกซีที่คงรูปแล้วและอัตราการเพิ่มขึ้นของความร้อนเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอัตราเร็วปฏิกิริยา

#### ตารางที่ 4.1 สัญลักษณ์ที่ใช้ในโนเมเดล

สัญลักษณ์	ความหมาย
$\alpha$	การดำเนินไปของปฏิกิริยา
T	อุณหภูมิ (เคลวิน)
$A_1$	Collision factor ของ ปฏิกิริยาแบบธรรมดा
$A_2$	Collision factor ของ ปฏิกิริยาแบบเร่งตัวเอง
$C_p$	ค่าความจุความร้อนจำเพาะ
$E_{a1}$	พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาแบบธรรมดा
$E_{a2}$	พลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาแบบเร่งตัวเอง
$\Delta H$	เอนทัลปีของการเกิดปฏิกิริยา
$\rho$	ความหนาแน่น
$U'$	สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน

#### 4.7.3 โนเมเดลทางจลนพลดศาสตร์เรื่องความร้อน

โนเมเดลซึ่งประกอบด้วยกลุ่มของสมการที่บรรยายการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการ 4.11-4.14

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

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

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

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

สมการ 4.11 ได้อธิบายถึงอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาของอิพอกซ์กับเอมีนซึ่งเป็นปฏิกิริยาแบบธรรมดा (simple reaction) และเร่งตัวเอง (autocatalytic reaction) ซึ่งเกิดจากหมู่ไซครอกซ์ที่เกิดจากผลิตภัณฑ์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาความร้อนทำให้

อุณหภูมิเพิ่มขึ้นระหว่างปฏิกิริยาดำเนินไป เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้ค่าคงที่ปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วยสมการ Arrhenius ดังสมการที่ 4.12 และ สมการ 4.13 เป็นสมการที่บ่งบอกถึงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วในการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ซึ่งมีค่าเท่ากับผลคูณของความร้อนปฏิกิริยา กับ อัตราเร็วปฏิกิริยาหักลบจากอัตราการถ่ายเทความร้อนออกจากเครื่อง กำหนดให้ค่าคงที่ของสมการ มีค่าเป็นดังตารางที่ 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)
$\Delta H$	$55.91 \text{ kJmol}^{-1}$	ผลการทดลองหัวข้อ 4.4
$\rho$	$1.0 \text{ kgL}^{-1}$	Kim D.H. and Kim, S.C.(1987)
$U'$	$0.0015 \text{ s}^{-1}$	ผลการทดลองหัวข้อ 4.4

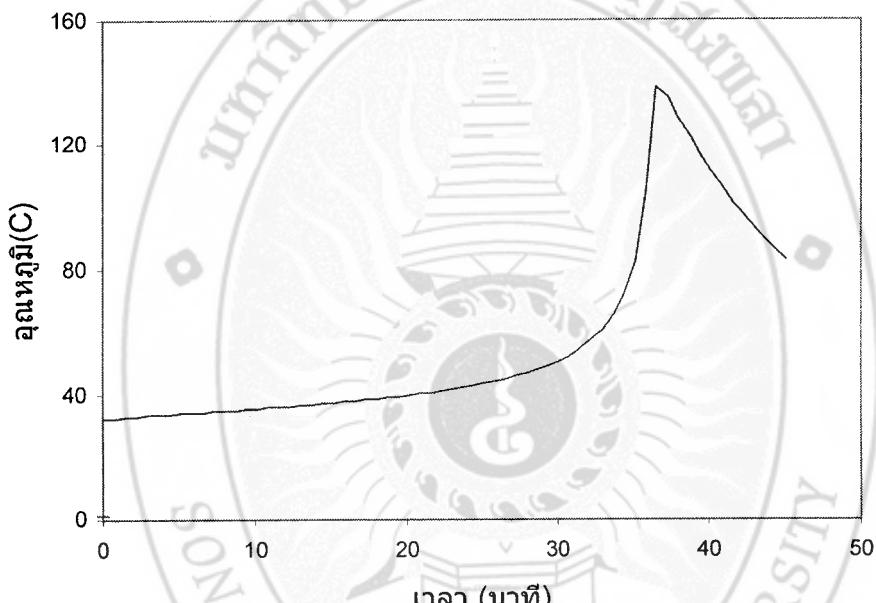
โดยกำหนด  $\alpha = 0$  และ  $T_0 = 305.3 \text{ K}$

#### 4.7.4 การสร้างสถานการณ์จำลองด้วยคอมพิวเตอร์

สำหรับการสร้างสถานการณ์จำลองดังกล่าวคือการแก้สมการเชิงอนุพันธ์ที่ได้กล่าวมา โดยได้ใช้ อัลกอริทึมของ รุ่งเง-คุตตา อันดับ 4 ( 4<sup>th</sup> order Runge-Kutta ) (Chapra and Canale, 1990) ซึ่งเป็นระเบียบวิธีเชิงตัวเลข (Numerical methods) เวียนบนโปรแกรมไมโครซอฟท์ เอกซ์เซล (Microsoft Excel 2003 for Windows) ในการประมาณผลเพื่อแก้สมการ ต้องป้อนค่าเริ่มต้น คืออุณหภูมิเริ่มต้น และกำหนดระยะเวลาที่ต้องการจะทดลอง และผลการแก้สมการคือ อุณหภูมิที่ปราฏกับระยะเวลาที่ทำการทดลอง จากนั้นนำข้อมูลที่ได้เปรียบเทียบกับผลการทดลองจริง

#### 4.7.5 ผลการจำลองสถานการณ์ด้วยคอมพิวเตอร์

จากผลการคำนวณจะได้รักษณะของกราฟที่มีความคล้ายคลึงกับที่ได้จากการทดลองจริง โดยจะเห็นได้ว่าในช่วงแรก การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ เพิ่มขึ้นได้ช้าๆ เกิดจากการคายความร้อนของ อิพอกซ์และเอมินโดย เป็นปฏิกิริยาแบบธรรมชาติ (simple reaction) จนถึงเวลาที่ 34 นาที อุณหภูมิจะ เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วซึ่งสอดคล้องกับพันธะที่เกิดขึ้นใหม่ จนถึงอุณหภูมิสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับ หมู่อิพอกไซด์ หลังจากนั้น อุณหภูมิจะลดลงเนื่องจากไม่มีหมู่อิพอกไซด์เหลืออยู่และความร้อนจะ เริ่มถ่ายเทออกสู่สิ่งแวดล้อมภายนอก



รูปที่ 4.10 ผลการคำนวณโดยใช้โมเดล

เมื่อทำโมเดลแล้วแนวโน้มมีความคล้ายคลึงกับที่ได้จากการทดลองจริง ซึ่งหมายความว่า กลไกการเกิดการคายความร้อนที่ได้จากการทดลองจริง มีอัตราเป็นกลไกหนึ่งซึ่งความถูกต้องภายใต้ข้อ อนุโลมที่ได้กำหนดไว้ข้างต้น