



รายงานฉบับสมบูรณ์

ทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
เงินรายได้บัณฑิตวิทยาลัย ประจำปีงบประมาณ 2554

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) การศึกษาจลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของ
พอลิเบนซอกซาซีน-ไดแอนไฮไดรด์ โคพอลิเมอร์

(ภาษาอังกฤษ) A Kinetic Study of Thermal Degradation of
Polybenzoxazine-Dianhydride Copolymer

โดย อาจารย์ ดร. จันจิรา จับศิลป์ และคณะ

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

บทคัดย่อภาษาไทย

วัสดุโคพอลิเมอร์ชนิดพอลิเบนซอกซาซีนชนิดปีสฟีนอลเอ-อะนิลีน ที่ทำการดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮโดรด์ชนิดเบนโซฟีโนนเตตระคาร์บอกซิลิกไดแอนไฮโดรด์ มีสมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อนที่ดี รวมทั้งวัสดุโคพอลิเมอร์มีความสามารถในการทนการติดไฟได้ดี ดังนั้นในงานวิจัยจึงทำการศึกษากการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุโคพอลิเมอร์ที่มีสัดส่วนการผสมระหว่างเบนซอกซาซีนเรซินเท่ากับ 1.5 โมล และสารเบนโซฟีโนนเตตระคาร์บอกซิลิกไดแอนไฮโดรด์เท่ากับ 1 โมล โดยการวิเคราะห์หาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ ได้แก่ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์และกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) ในบรรยากาศอาร์กอน ที่อัตราการให้ความร้อน 1, 5, 10, 20 และ 25 องศาเซลเซียสต่อนาที จากการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์พบว่า การสลายตัวทางความร้อนของวัสดุโคพอลิเมอร์ของพอลิเบนซอกซาซีนที่ดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮโดรด์ประกอบด้วย 5 ขั้นตอน โดยค่าพลังงานก่อกัมมันต์ซึ่งได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี Flynn-Wall-Ozawa ของการสลายตัวทางความร้อนทั้ง 5 ขั้นตอน มีค่าประมาณ 151, 232, 228, 217 และ 352 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ นอกจากนี้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีจลนพลศาสตร์ Criado method จะได้ว่า กลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนในแต่ละขั้นตอนของโคพอลิเมอร์ มีรูปแบบการสลายตัวทางความร้อนโดยการสุ่มสลายตัวของแต่ละนิวเคลียสในแต่ละอนุภาค (Random nucleation with one nucleus on the individual particle, F1)

ABSTRACT

Bisphenol-A-aniline type polybenzoxazine (PBA-a) modified with 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) is attractive for those applications that require high thermal and mechanical properties with fire resistant characteristics. Therefore, it is important to investigate the changes that take place during the thermal degradation of PBA-a:BTDA copolymer system. In this work, the activation energy and the reaction mechanism of the degradation processes of the BA-a:BTDA at 1.5:1 mole presented by thermogravimetric analysis (TGA) under argon atmosphere at various heating rates in the range of 1-25°C/min have been estimated from non-isothermal kinetic results. The DTG thermograms of the BA-a:BTDA at 1.5:1 mole exhibited five stages of thermal degradation reaction. The activation energy values obtained by Flynn-Wall-Ozawa method of five stages are 151, 232, 228, 217 and 352 kJ/mol. Furthermore, the appropriate conversion model of the degradation processes was studied by Criado method of the five stages. The degradation reaction mechanism of five stages of the PBA-a:BTDA copolymer system is accounted by random nucleation model with one nucleus on the individual particle (F_1).

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง“การศึกษาจลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีน-ไดแอนไฮไดรด์ โคพอลิเมอร์” ได้รับทุนสนับสนุนดังต่อไปนี้

ทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เงินรายได้บัณฑิตวิทยาลัย ประจำปีงบประมาณ 2554 สัญญาเลขที่ 217/2554

ทุนร่วมสนับสนุนการวิจัย Matching-Fund กับแหล่งทุนภายนอก จากเงินกองทุนพัฒนา มหาวิทยาลัยประจำปี 2554 สัญญาเลขที่ 083/2554

New Researcher’s Grant of Thailand Research Fund-Commission on Higher Education (TRF-CHE) (Contract grant number: MRG5380077)

The Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission (Grant number AM1076A)

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง



ดร. จันจิรา จัปศิลป์และคณะ
24 กรกฎาคม 2555

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 Thermogravimetic Analysis (TGA)	4
2.2 วิธีวิเคราะห์จลนพลศาสตร์	5
2.3 เบนซอกซาซินเรซิน	9
2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของเบนซอกซาซินเรซิน	10
2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซิน	12
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	15
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย	18
3.1 อุปกรณ์และสารเคมี	18
3.2 ขั้นตอนการทดลอง	18
3.3 วิธีการทดสอบ	20
3.4 การวิเคราะห์ข้อมูลจลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อน	21
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล	22
4.1 ผลของปริมาณสารไดแอนไฮไดรด์ชนิด BTDA ต่อสมบัติทางกลเชิงความร้อนของพอลิเบนซอกซาซินดัดแปร	22
4.2 ผลของปริมาณสารไดแอนไฮไดรด์ชนิด BTDA ต่อเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซินดัดแปร	23
4.3 ผลของอัตราการให้ความร้อนต่อเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซินที่ดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮไดรด์	24
4.4 ผลการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์	25
4.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์พอลิเบนซอกซาซินและสารไดแอนไฮไดรด์	27
บทที่ 5 สรุป อภิปรายผลและข้อเสนอแนะ	47
บรรณานุกรม	48
ภาคผนวก	50
ภาคผนวกย่อย ก ผลผลิตจากงานวิจัย	51
ภาคผนวกย่อย ข คณะผู้วิจัย	52

บัญชีตาราง

	หน้า
2.1 Algebraic expression of $g(\alpha)$ and $f(\alpha)$ for the most frequently used mechanisms of solid state processes	8
2.2 สมบัติของพอลิเมอร์คุณภาพสูงที่สำคัญเปรียบเทียบกับสมบัติของพอลิเบนซอกซาซีน	12
4.1 อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่ตำแหน่งเริ่มต้นของพีค (T_i) ตำแหน่งพีค (T_p) และตำแหน่งสุดท้ายของพีค (T_f) ที่อัตราการให้ความร้อน 1, 5, 10, 20 และ 25°C/min	29
4.2 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ โดยใช้วิธี Kissinger ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) และสารไดแอนไฮไดรด์ชนิด 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA)	30
4.3 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ โดยใช้วิธี Flynn-Wall-Osawa ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล	31
4.4 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ โดยใช้วิธี Coats-Redfern ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 10°C/min	32
4.5 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) และกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน ($g(\alpha)$) โดยใช้วิธี Coats-Redfern ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 1, 5, 10, 20 และ 25°C/min	33

บัญชีภาพประกอบ

	หน้า
2.1 การสังเคราะห์เบนซอกซาซีนมอนอเมอร์ชนิดไปฟังก์ชัน	9
2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบที่ 3	10
2.3 ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของเบนซอกซาซีนมอนอเมอร์	11
2.4 ลักษณะโครงสร้างตาข่ายที่เชื่อมด้วยพันธะไฮโดรเจนของพอลิเบนซอกซาซีนชนิดไปฟังก์ชัน	11
2.5 Derivatives ของน้ำหนักสารที่เหลือของ BA-a and 22P-a จาก TGA thermograms ของการสลายตัวทางความร้อนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	13
2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนในขั้นตอนที่ 1	13
2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนในขั้นตอนที่ 1	14
2.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนในขั้นตอนที่ 1	14
2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นและความเครียด: (a) Pristine PBA-a, (b) PBA-a/PDMS hybrid with 7wt% PDMS, (c) PBA-a/PDMS hybrid with 13wt% PDMS.	16
2.10 TGA thermogram ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ที่อัตราการให้ความร้อน 5°C/min of (a) Pristine PBA-a, (b) PBA-a/PDMS hybrid with 7wt% PDMS, (c) PBA-a/PDMS hybrid with 13wt% PDMS.	16
2.11 DTG curve and individual contributions of (a) PBA-a (20°C/min), (b) SPI (20°C/min), (c) PBA-a blends with 75 wt% of SPI (20°C/min).	17
3.1 การสังเคราะห์ Bifunctional benzoxazine monomer	19
3.2 เครื่อง Dynamic Mechanical Analysis (DMA), NETZSCH: model DMA242C	20
3.3 เครื่อง TGA (Model: Rigaku Thermo Plus 2 TG-DTA TG8120)	21
4.1 ค่าสโตอริโอเมตริกของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA ที่สัดส่วนของ BTDA ต่างๆ (○) PBA-a (□) BA-a:BTDA = 4:1, (◇) BA-a:BTDA = 3:1, (△) BA-a:BTDA = 2:1, (▽) BA-a:BTDA = 1.5:1, (●) BA-a:BTDA = 1:1,	34
4.2 ค่าลอสโมดูลัสของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA ที่สัดส่วนของ BTDA ต่างๆ (○) PBA-a (□) BA-a:BTDA = 4:1, (◇) BA-a:BTDA = 3:1, (△) BA-a:BTDA = 2:1, (▽) BA-a:BTDA = 1.5:1, (●) BA-a:BTDA = 1:1	35

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

	หน้า
4.3 TGA เทอร์โมแกรมของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA ที่สัดส่วนของ BTDA ต่างๆ (●) PBA-a 36 (□) BA-a:BTDA = 4:1, (◇) BA-a:BTDA = 3:1, (△) BA-a:BTDA = 2:1, (▽) BA-a:BTDA = 1.5:1, (○) BA-a:BTDA = 1:1, (■) BTDA.	36
4.4 TGA thermograms ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่ 37 อัตราการให้ความร้อนต่างๆ (●) 1°C/min, (■) 5°C/min, (◆) 10°C/min, (▲) 20°C/min และ (▼) 25°C/min	37
4.5 TGA thermograms ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล (a) 38 พอลิเบนซอซซีน (b)	38
4.6 ความสัมพันธ์อนุพันธ์สัดส่วนการสลายตัวของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล กับ 39 อุณหภูมิ เมื่อ $\beta = 20$ °C/min (●) ข้อมูลการทดลอง, (—) ข้อมูลจากการใช้โปรแกรม Peak Fit ในการแยกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน	39
4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\beta/T_p^2)$ กับ $1000/T_p$ เมื่อ $\beta = 1, 5, 10, 20$ และ 25°C/min 40 ของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล : (●) Peak 1, (■) Peak 2, (◆) Peak 3 (▲) Peak 4, (▼) Peak 5	40
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \beta$ กับ $1000/T$ เมื่อ $\beta = 1, 5, 10, 20$ และ 25°C/min 41 ของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล : Peak 1 (a), Peak 2 (b), Peak 3 (c), Peak 4 (d), Peak 5 (e): (●) 5%, (■) 8%, (◆) 10%, (▲) 11%, (▼) 14%, (▲) 17%, (▲) 20%, (○) 30%, (□) 40%, (◇) 50%, (△) 60%, (▽) 70%, (◁) 80%, (×) 90%	41
4.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง $Z(\alpha)$ กับ α ของการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนที่ 1 42 ของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล : (●) A2, (■) A3, (◆) A4, (▲) R1, (▼) R2, (○) R3, (□) D1, (◇) D2, (△) D3, (▽) D4, (▲) F1, (▲) F2, (×) F3, (●) Experimental	42
4.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง $Z(\alpha)$ กับ α ของการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนที่ 2 43 ของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล : (●) A2, (■) A3, (◆) A4, (▲) R1, (▼) R2, (○) R3, (□) D1, (◇) D2, (△) D3, (▽) D4, (▲) F1, (▲) F2, (×) F3, (●) Experimental	43

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

	หน้า
<p>4.11 ความสัมพันธ์ระหว่าง $Z(\alpha)$ กับ α ของการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนที่ 3 ของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล : (●) A2, (■) A3, (◆) A4, (▲) R1, (▼) R2, (○) R3, (□) D1, (◇) D2, (△) D3, (▽) D4, (▲) F1, (▲) F2, (×) F3, (●) Experimental</p>	44
<p>4.12 ความสัมพันธ์ระหว่าง $Z(\alpha)$ กับ α ของการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนที่ 4 ของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล : (●) A2, (■) A3, (◆) A4, (▲) R1, (▼) R2, (○) R3, (□) D1, (◇) D2, (△) D3, (▽) D4, (▲) F1, (▲) F2, (×) F3, (●) Experimental</p>	45
<p>4.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง $Z(\alpha)$ กับ α ของการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนที่ 5 ของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล : (●) A2, (■) A3, (◆) A4, (▲) R1, (▼) R2, (○) R3, (□) D1, (◇) D2, (△) D3, (▽) D4, (▲) F1, (▲) F2, (×) F3, (●) Experimental</p>	46

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญ

พอลิเบนซอกซาซินเป็นพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมเซต ครอบคลุมเดียวกันกับพีนอลิกเรซิน พอลิเมอร์ชนิดนี้ได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อแก้ไขข้อบกพร่องของพอลิเมอร์ชนิดพีนอลิก ซึ่งโดยทั่วไปในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง ในเรซินชนิดเทอร์โมเซต ชนิดนี้มักต้องการสารบ่ม (Curing agent) และ/หรือสารเร่งการการบ่ม (Accelerator) เช่น เฮกซะเมททิลินเตตระมีน (Hexamethylene tetramine, HMTA) เป็นสารบ่มที่มักใช้ในปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง พีนอลิกเรซินประเภทโนโวแลกเป็นต้น ขั้นตอนการเติมสารบ่มหรือตัวเร่งดังกล่าวก่อให้เกิดความยุ่งยาก การเกิดผลพลอยได้ (By-products) ที่ไม่เป็นที่ต้องการ และมักจำกัดการใช้งานพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมเซต ชนิดดังกล่าว นอกจากนี้เบนซอกซาซินเรซิน สามารถสังเคราะห์ได้ง่าย มีต้นทุนการผลิตต่ำ มีโครงสร้างโมเลกุลที่สามารถดัดแปลงให้มีสมบัติตามต้องการได้หลากหลาย (Molecular design flexibility) [1,2] สมบัติที่เด่นหลายประการ เช่น มีความหนืดค่อนข้างต่ำทำให้สามารถเติมสารเติมได้ในปริมาณที่สูงและใช้งานได้ง่ายในกระบวนการขึ้นรูป [3] สำหรับปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์หรือปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) ใช้เพียงความร้อน (Self-polymerized upon heating) [1-9] ไม่ต้องใช้ตัวทำแข็ง (Curing agent or hardener) โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปขึ้นงานพอลิเบนซอกซาซินอยู่ในช่วง 150-250 องศาเซลเซียส นอกจากนี้วิธีการสังเคราะห์เบนซอกซาซินเรซินได้มีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ จากวิธีที่มีการใช้ตัวทำละลายดังมีในรายงานการประดิษฐ์ U.S. Patent 5,152,939 [10] และ U.S. Patent 5,266,695 [11] มาเป็นวิธีการสังเคราะห์โดยไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย (Solvent-less synthesis) ซึ่งได้มีการเปิดเผยการประดิษฐ์ใน U.S. Patent 5,543,516 [12] จึงทำให้ได้ม่อนอเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูงซึ่งถือเป็นก้าวสำคัญในการนำเรซินชนิดนี้มาใช้งานในเชิงการค้า โดยในปัจจุบันได้มีการผลิตเรซินเบนซอกซาซินเพื่อการค้าและการวิจัยโดยบริษัท Shikoku Chemicals Co., ประเทศญี่ปุ่น บริษัท Huntsman Corporation และบริษัท Henkel AG & CO. ประเทศเยอรมันนี

การพัฒนาสมบัติของพอลิเบนซอกซาซินเพื่อใช้งานเป็นพอลิเมอร์สมรรถนะสูง (High performance polymer) คือ มีสมบัติความเสถียรทางความร้อนที่ดี มีสมบัติด้านการติดไฟ และมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่สูง รวมไปถึงแสดงสมบัติความยืดหยุ่นที่ดี สามารถทำได้โดยการเปลี่ยนหมู่ทำหน้าที่ (Functional group) ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์เบนซอกซาซินเรซิน เนื่องจากการเปลี่ยนหมู่ทำหน้าที่ในสารตั้งต้นบางตัวสามารถทำให้ได้พอลิเบนซอกซาซินชนิดใหม่ที่มีสมบัติทางกล และทางความร้อนที่ดีขึ้น [13-15] แต่อย่างไรก็ตามการพัฒนาพอลิเบนซอกซาซินเพื่อใช้เป็นพอลิเมอร์สมรรถนะสูงด้วยวิธีดังกล่าวอาจจะมีขั้นตอนในการสังเคราะห์ที่ค่อนข้างยุ่งยากและซับซ้อน รวมไปถึงการใช้งานของสารตั้งต้นที่มีราคาค่อนข้างสูง ดังนั้นอีกวิธีหนึ่งที่สำคัญคือ การทำเป็นพอลิเมอร์ลูกผสมของพอลิเบนซอกซาซิน เช่น ระบบของพอลิเบนซอกซาซินกับอีพอกซี [16-19] พอลิเบนซอกซาซินกับยูรีเทน [20,21] พอลิเบนซอกซาซินกับพอลิอีไมด์ [22,23] หรือพอลิเบนซอกซาซินกับสารไดแอนไฮไดรด์ [24-26] เป็นต้น จากระบบพอลิเมอร์ลูกผสมของพอลิเบนซอกซาซินดังกล่าวข้างต้น ระบบพอลิเมอร์ที่มีการผสมสารไดแอนไฮไดรด์ชนิด 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) ในพอลิเบนซอกซาซิน (PBA-a) เป็นระบบพอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติเด่นหลาย

ประการ ดังนี้คือ ทนความร้อนได้สูงถึง 200-250 องศาเซลเซียส มีสมบัติทางกลที่ดี และพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความสามารถในการโค้งงอได้ดีเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเบนซอกซาซินพอลิเมอร์ ซึ่งวัสดุพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซินและสารไดแอนไฮโดรด์สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ ได้ เช่น ฉนวนกันความร้อน สารเคลือบผิววัสดุ และตัวประสานในพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ต้องการความสามารถในการทนความร้อนได้ดี เป็นต้น อย่างไรก็ตามในงานวิจัยที่ผ่านมา ยังไม่ได้มีการศึกษาถึงจลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนและกลไกในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของระบบพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซิน (PBA-a) และสารไดแอนไฮโดรด์ชนิด BTDA ซึ่งเป็นส่วนที่สำคัญเนื่องจากหากทราบจลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนและกลไกในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุแล้ว จะทำให้ทราบถึงขีดความสามารถในการใช้งานของวัสดุชนิดนั้นๆ เช่น ขอบเขตอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้งานได้ กระบวนการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุที่เกิดขึ้น รวมทั้งอายุการใช้งานของวัสดุ เป็นต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนและกลไกในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของระบบพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซิน (PBA-a) และสารไดแอนไฮโดรด์ชนิด BTDA โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ชนิด Thermogravimetric Analysis (TGA)

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาผลของปริมาณสารไดแอนไฮโดรด์ต่อสมบัติทางความร้อนของระบบพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซินและสารไดแอนไฮโดรด์
- 1.2.2 ศึกษาค่าพารามิเตอร์และกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของระบบพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซินและสารไดแอนไฮโดรด์

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 สังเคราะห์เบนซอกซาซินเรซินชนิดไบฟังก์ชันนอลที่ใช้เอมีนเป็นสารตั้งต้น (BA-a) ซึ่งจะทำให้ได้เบนซอกซาซินเรซินชนิดที่มีสมบัติและต้นทุนการผลิตต่ำ โดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบ Solventless synthesis technology
- 1.3.2 การศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนของเบนซอกซาซินเรซิน (BA-a) และสารไดแอนไฮโดรด์ (3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, BTDA) ต่อสมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อน โดยจะทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนการผสมอย่างน้อย 5 ค่าจากน้อยไปมาก

- 1.3.3 ทำการวิเคราะห์หาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อน เช่น พลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ของระบบพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) และสารไดแอนไฮไดรด์ (BTDA) ซึ่งทำการเลือกสัณฐานที่เหมาะสมจากข้อ 1.3.2 เช่น มีสมบัติทางกลเชิงความร้อนและเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี เป็นต้น ในการหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนใช้วิธีวิเคราะห์ของ Kissinger method Flynn-Wall-Ozawa method และ Coats-Redfern method
- 1.3.4 ทำการวิเคราะห์หากลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของระบบพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) และสารไดแอนไฮไดรด์ (BTDA) ด้วยวิธีวิเคราะห์ Criado method



บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 Thermogravimetric Analysis (TGA) [27]

โดยทั่วไปแล้วพฤติกรรมของการสลายตัวของพอลิเมอร์ กำหนดได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลง (Conversion) ของพอลิเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวซึ่งเป็นไปตามสมการ

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2.1)$$

เมื่อ ค่า k คือ ค่าคงที่ และ $f(\alpha)$ คือ อนุพันธ์ของจลนพลศาสตร์ ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่บ่งบอกถึงกลไกการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์

สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) สามารถหาค่าการเปลี่ยนแปลง (α) เนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ ได้จากอัตราส่วนน้ำหนักของสารที่สูญเสียน้ำหนัก ณ เวลาหนึ่งๆ ต่อน้ำหนักของสารที่สูญเสียน้ำหนักเมื่อสิ้นสุดการสลายตัว ซึ่งแสดงดังสมการ

$$\alpha = \frac{M_o - M_t}{M_o - M_f} \quad (2.2)$$

เมื่อ M_o = น้ำหนักของสารตัวอย่างเริ่มต้น
 M_t = น้ำหนักของสารตัวอย่าง ณ เวลาหนึ่งๆ
 M_f = น้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อสิ้นสุดการสลายตัว

จากสมการที่ (2.1) กำหนดให้ค่า k เป็นไปตามสมการของอาร์เรเนียส

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (2.3)$$

แทนค่า k จากสมการที่ (2.3) ในสมการที่ (2.1) จะได้

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E_a / RT) f(\alpha) \quad (2.4)$$

เมื่อพิจารณาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะแบบ Non-isothermal โดยมีการให้ความร้อนในอัตราที่คงที่ (Constant heating rate, β)

$$\beta = dT / dt \quad (2.5)$$

แทนค่าสมการที่ (2.4) ด้วยสมการที่ (2.5) จะได้

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E_a / RT) f(\alpha) \quad (2.6)$$

- เมื่อ $f(\alpha)$ คือ อนุพันธ์ของจลนพลศาสตร์
 α คือ สัดส่วนการสลายตัว
 β คือ อัตราการให้ความร้อน ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
 E_a คือ พลังงานก่อกัมมันต์ (kJ/mol)
 A คือ ค่าพรีเอกซ์โพเนนเชียล (1/min)
 R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 J/mol K)

2.2 วิธีวิเคราะห์จลนพลศาสตร์

สำหรับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ของการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์สามารถคำนวณได้จาก 3 วิธี ดังนี้คือ Kissinger methods, Flynn-Wall-Ozawa method และ Coats-Redfern method

2.2.1 Kissinger method (differential method)

Kissinger method เป็นวิธีการที่ใช้หาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ของการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ซึ่งมีสถานะเป็นของแข็ง แสดงดังสมการที่ (2.7)

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} + \ln[n(1-\alpha_p)^{n-1}] - \frac{E_a}{RT_p} \quad (2.7)$$

เมื่อ T_p คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์
 α_p คือ น้ำหนักที่สูญเสียสูงสุด
 n คือ อันดับปฏิกิริยา

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ กับ $\frac{1}{T_p}$ สามารถคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) จากความชันของเส้นกราฟ ข้อดีของวิธีนี้คือไม่จำเป็นต้องทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่เกิดขึ้น

2.2.2 Flynn-Wall-Ozawa method (integration method)

Flynn-Wall-Ozawa method สามารถหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ได้โดยไม่ต้องทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์เช่นเดียวกับวิธี Kissinger method แสดงความสัมพันธ์ดังสมการที่ (2.8)

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2.315 - \frac{0.457E_a}{RT} \quad (2.8)$$

ค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \beta$ กับ $\frac{1}{T}$ จะได้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์

2.2.3 Coats-Redfern method

นอกจาก 2 วิธีจลนพลศาสตร์ข้างต้นแล้ว Coats-Redfern method เป็นวิธีที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของกระบวนการของสารที่อยู่ในสถานะของแข็ง (Solid state process) แสดงดังสมการ

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.9)$$

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right]$ กับ $\frac{1}{T}$ สามารถคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) จากความชันของกราฟความสัมพันธ์และแสดงค่าพรีเอกโพเนนเชียลแฟคเตอร์ (A) จากจุดตัดแกน y โดยมีค่าเท่ากับ $\ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right)$

2.2.4 Criado method

Criado method เป็นวิธีที่สามารถใช้หากลไกการเกิดของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของกระบวนการของสารที่อยู่ในสถานะของแข็ง (Solid state process) ได้อย่างแม่นยำ แสดงดังสมการที่ (2.10)

$$Z(\alpha) = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\beta} \pi(x)T \quad (2.10)$$

เมื่อ $x = \frac{E_a}{RT}$ และ

$\pi(x)$ คือ ค่าที่ประมาณได้จากการอินทิเกรตเทียบกับอนุกรมซึ่งไม่สามารถวิเคราะห์ได้โดยง่าย จึงต้องใช้สมการความสัมพันธ์ระหว่าง $\pi(x)$ และ $P(x)$ คือ

$$\pi(x) = x e^x P(x) \quad (2.11)$$

$$\text{เมื่อ } P(x) = \left(\frac{e^{-x}}{x}\right) \left(\frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120}\right) \quad (2.12)$$

โดยเมื่อ $x > 20$ ความคลาดเคลื่อนจะเหลือน้อยกว่า $10^{-5}\%$

จากความสัมพันธ์ที่แสดงดังสมการที่ (2.13)

$$Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) \quad (2.13)$$

เมื่อทำการรวมสมการ (2.1), (2.10) และ (2.11) จะได้ว่า

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} e^{E_a/RT} P(x) \quad (2.14)$$

โดยสมการที่ (2.13) เป็นกราฟ Master curve ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับระดับการเกิดปฏิกิริยา (Degree of reaction) โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2.1 ซึ่งการเขียนกราฟ Master curve ที่มีการคำนวณค่ามาจากข้อมูลที่ได้จากการทดลองดังสมการที่ (2.13)

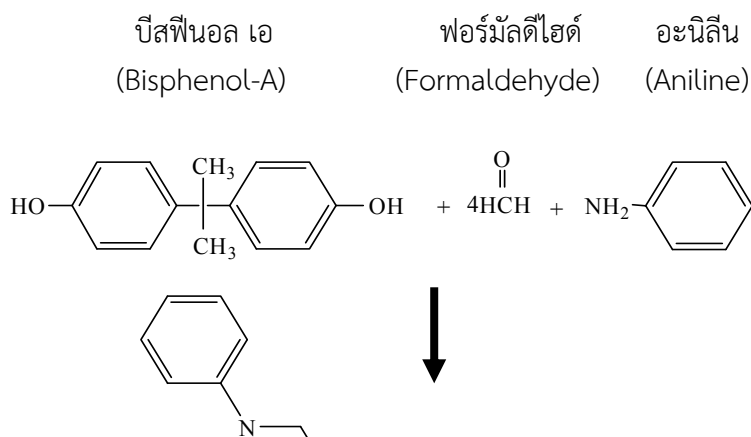
เปรียบเทียบกับ Master curve ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.10) หากแนวโน้มค่าดังกล่าวใกล้เคียงกัน ก็จะทำให้ทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ได้

ตารางที่ 2.1 Algebraic expression of $g(\alpha)$ and $f(\alpha)$ for the most frequently used mechanisms of solid state processes

Symbol, Mechanism	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
A ₂ , Nucleation and growth (Avrami equation (1))	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A ₃ , Nucleation and growth (Avrami equation (2))	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A ₄ , Nucleation and growth (Avrami equation (3))	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$
R ₁ , Phase boundary controlled reaction (one-dimensional movement)	α	1
R ₂ , Phase boundary controlled reaction (contracting area)	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
R ₃ , Phase boundary controlled reaction (contracting volume)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$3(1-\alpha)^{2/3}$
D ₁ , One-dimensional diffusion	α^2	$(1/2)\alpha^{-1}$
D ₂ , Two-dimensional diffusion (Valensi equation)	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	$-[\ln(1-\alpha)]^{-1}$
D ₃ , Three-dimensional diffusion (Jander equation)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$
D ₄ , Three-dimensional diffusion (Ginstling Brounshtein equation)	$[1-(2/3)\alpha]-(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
F ₁ , Random nucleation with one nucleus on the individual particle	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
F ₂ , Random nucleation with two nuclei on the individual particle	$1/(1-\alpha)$	$(1-\alpha)^2$
F ₃ , Random nucleation with three nuclei on the individual particle	$1/(1-\alpha)^2$	$(1/2)(1-\alpha)^3$

2.3 เบนซอกซาซีนเรซิน (Benzoxazine resin) [10]

พอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมเซตตระกูลฟีนอลิกเรซินชนิดใหม่ ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของกลุ่มฟีนอล, อัลดีไฮด์ และเอมีน ในการสังเคราะห์อาจจะต้องใช้ Solvent หรือไม่ได้ขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นและการให้ความร้อน สำหรับในงานวิจัยนี้การสังเคราะห์จะเป็นวิธีแบบ Solventless Technology สมบัติของเบนซอกซาซีนเรซินมีหลายประการที่เหมาะสมซึ่งสามารถนำมาใช้ในการทำผลิตภัณฑ์ประกอบต่าง เช่น มีความต้านทานความร้อนสูง ค่าความหนืดก่อนการขึ้นรูปต่ำ ค่าการดูดซึมน้ำต่ำ ค่าการขยายตัวทางความร้อนใกล้ศูนย์ ทนไฟ และไม่ปล่อยสารพิษเมื่อถูกเผาไหม้ การมีสมบัติยึดติดกับพื้นผิวต่างๆ ได้ดี รวมทั้งมีต้นทุนต่ำในการผลิต คุณลักษณะดังที่ได้กล่าวมาเป็นสมบัติที่สำคัญที่ช่วยเสริมให้เบนซอกซาซีนเรซินเป็นตัวเลือกที่เหมาะสมที่จะนำมาเป็นเมตริกซ์หรือตัวประสานในผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์คอมพอสิต หรือใช้ในงานในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ รวมไปถึงอุตสาหกรรมการเคลือบผิว การสังเคราะห์เบนซอกซาซีนเรซินแสดงดังรูปที่ 2.1



เบนซอกซาซีนมอนอเมอร์ (BA-a)

รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์เบนซอกซาซีนมอนอเมอร์ชนิดไบฟังก์ชัน

(Bifunctional benzoxazine monomer).

2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Self-Polymerization) ของเบนซอกซาซีนเรซิน

จากการศึกษาโดยใช้เครื่อง Single-crystal X-ray crystallographic แสดงให้เห็นว่าการเกิดวงของ Oxazine ที่ติดกับวงเบนซีนจะมีโครงสร้างเป็น Semichair ของไนโตรเจนและคาร์บอน ซึ่งอยู่ระหว่างออกซิเจนและไนโตรเจนบนวง Oxazine ring ความเครียดซึ่งเกิดจากโครงสร้างนี้ซึ่งเป็นไปได้ว่าวง Oxazine สามารถเกิดปฏิกิริยา Ring open polymerization ภายใต้สภาวะเงื่อนไขที่เหมาะสม จากสูตรโครงสร้างเคมีนี้ จะเห็นได้ว่าออกซิเจนและไนโตรเจนบนวง Oxazine มีความสามารถที่จะถูก Protonate ได้ แต่จากการคำนวณพลังงานที่น้อยที่สุด ออกซิเจนสามารถที่จะมีโอกาสเกิด polymerization มากกว่าไนโตรเจนเนื่องจากการกระจายของประจุลบสูงกว่า (O,-0.311 ;N,-0.270) ในขั้นแรกออกซิเจนบนวง Oxazine จะได้รับประจุบวกเกิดเป็น Oxonium ion และจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันที่อยู่ตำแหน่งถัดไป

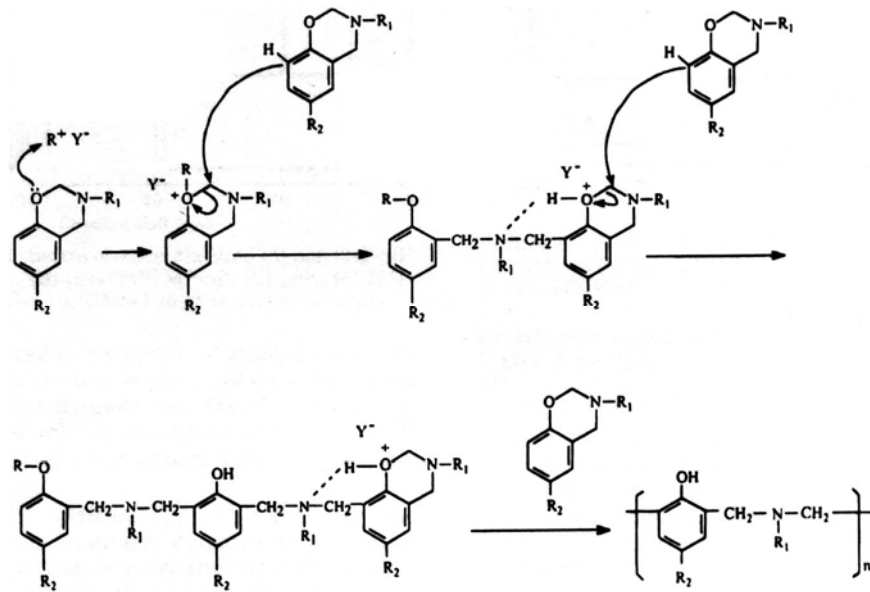
กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 3 ประเภทด้วยกัน ดังนี้

แบบที่ 1 ขั้นแรกออกซิเจนบนวง Oxazine จะได้รับประจุบวกเกิดเป็น Oxonium Ion

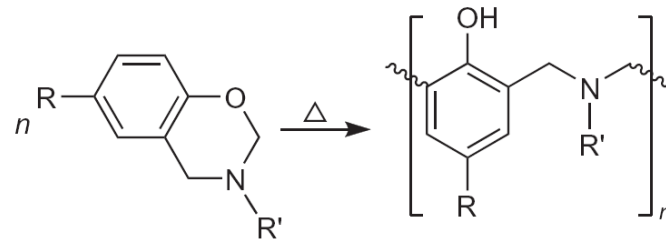
ออกซิเจนจะเป็นตัว Initiation และ Propagation

แบบที่ 2 ขั้นแรกออกซิเจนบนวง Oxazine จะได้รับประจุบวกเกิดเป็น Oxonium Ion

แบบที่ 3 ชั้นแรกออกซิเจนบนวง Oxazine จะได้รับประจุบวกเกิดเป็น Oxonium Ion ตำแหน่ง Ortho บนวงเบนซีนจะเป็นตัว Initiation และ Propagation



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบที่ 3



นอเมอร์

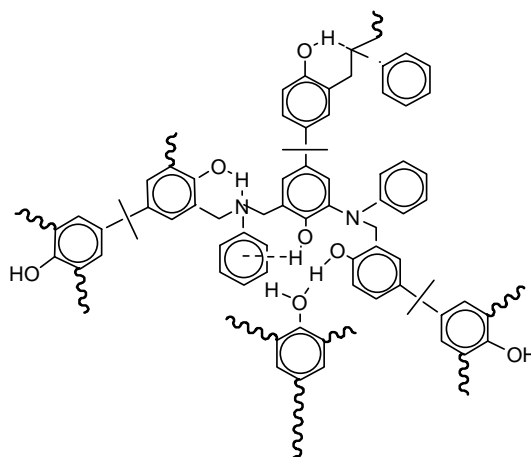
พอลิเบนซอกซาซีน

เบนซอกซาซีนมอ

รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของเบนซอกซาซีนมอ

2.4.1 โครงร่างตาข่ายที่เชื่อมด้วยพันธะไฮโดรเจนของพอลิเบนซอกซาซีน [16]

การเกิดโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์เบนซอกซาซีนได้มีการรายงานโดยคิมและอิซิดะ [28] ว่าอันตรกิริยา (Interaction) ของสายโซ่พอลิเมอร์เกิดจากพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงร่วมกับการเชื่อมโยงของพันธะทางเคมี ดังนั้นถึงแม้ว่าความหนาแน่นของโครงร่างตาข่ายของพอลิเบนซอกซาซีนน้อย แต่เนื่องจากพันธะที่เกิดขึ้นหลังจากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์หรือปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน



(Polymerization) เป็นพันธะไฮโดรเจน จึงทำให้โครงร่างตาข่ายของพอลิเบนซอกซาซีนมีความแข็งแรง ส่งผลให้พอลิเบนซอกซีนมีสมบัติทางกลที่ดี สำหรับพันธะไฮโดรเจนในพอลิเบนซอกซาซีนสามารถเกิดขึ้นได้ 2 แบบคือ พันธะไฮโดรเจนแบบอินตราโมเลกุล (Intramolecular hydrogen bonding: $-\text{OH}\cdots\text{O}$) และพันธะไฮโดรเจนแบบอินเตอร์โมเลกุล (Intermolecular hydrogen bonding: $\text{OH}\cdots\text{O}$) ซึ่งพันธะไฮโดรเจนแบบอินเตอร์โมเลกุลจะส่งผลต่อความสามารถในการแพ็คตัวของโครงร่างตาข่ายของพอลิเบนซอกซาซีนมากกว่าพันธะไฮโดรเจนแบบอินตราโมเลกุล ลักษณะการเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งสองแบบแสดงดังรูปที่ 4 และสมบัติของพอลิเบนซอกซาซีนเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์เทอโมเซตชนิดต่างแสดงดัง

รูปที่ 2.4 ลักษณะโครงร่างตาข่ายที่เชื่อมด้วยพันธะไฮโดรเจนของพอลิเบนซอกซาซีนชนิดไบฟังก์ชัน (PBA-a)

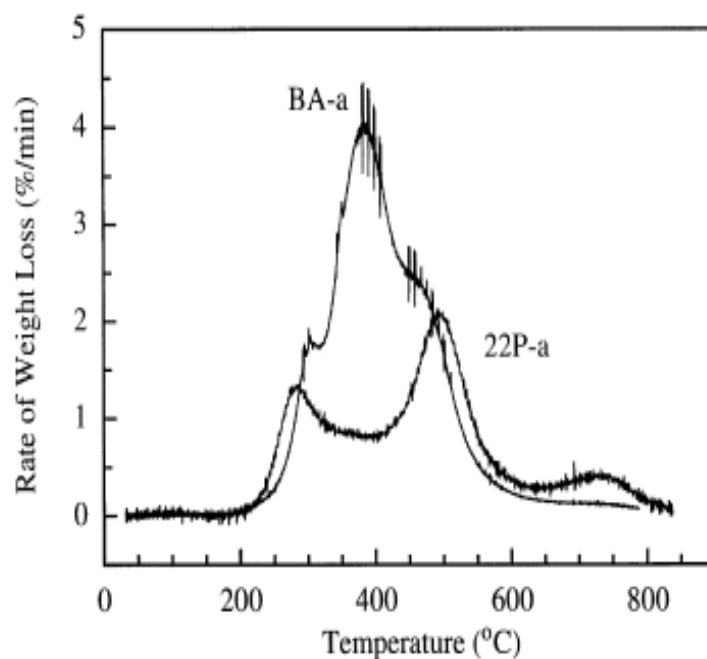
ตารางที่ 2.2 สมบัติของพอลิเมอร์คุณภาพสูงที่สำคัญเปรียบเทียบกับสมบัติของพอลิเบนซอกซาซีน [29]

Property	BA-m Benzoxazine	BA-a Benzoxazine	Epoxy	Phenolic
Tensile Properties				
Modulus (GPa)	4.3	5.2	2.7	3.8
Strength (MPa)	44	64	59	48
Elongation at break (%)	1.0	1.3	4.5	1.8
Flexural Properties				
Modulus (GPa)	3.8	4.5	2.9	
Strength (MPa)	103	126	119	
Strain at break (%)	2.6	2.9	4.5	
Impact Strength (J/m, 3.2 mm thick)	31	18	32	17
Dynamic Mech. Properties				
G' at R.T. (GPa)	1.8	2.2		
G' at 50 °C above T_g (MPa)	<4.5	2.2		
Density				
Monomer (g/cm^3)	1.159	1.200	1.16	
Polymer (g/cm^3)	1.122	1.195	1.26	1.28
Coefficient of Thermal Expansion				
α ($\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \cdot ^\circ\text{C}$)	2.1	1.7	2.3	
β ($\times 10^{-6} \text{ cm}/\text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$)	69	58	65	68
Glass transition temperature ($^\circ\text{C}$)	180	170	165	170
Cure shrinkage (%)		2.9/0	4.5	
Water Absorption (% at R.T.)				
24 h	0.17	0.11	0.12	0.23
7 day	0.40	0.28	0.62	
120 day	1.15	0.98	1.8	
Saturation	1.3	1.9		
Diffusion coefficient ($\times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$)	3.6	0.5	7.2	

2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนชนิดบีสฟีนอล เอ-อะนิลีน (PBA-a) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนได้ถูกนำเสนอโดยโล้วและอิซิดะ [30] ได้มีการรายงาน

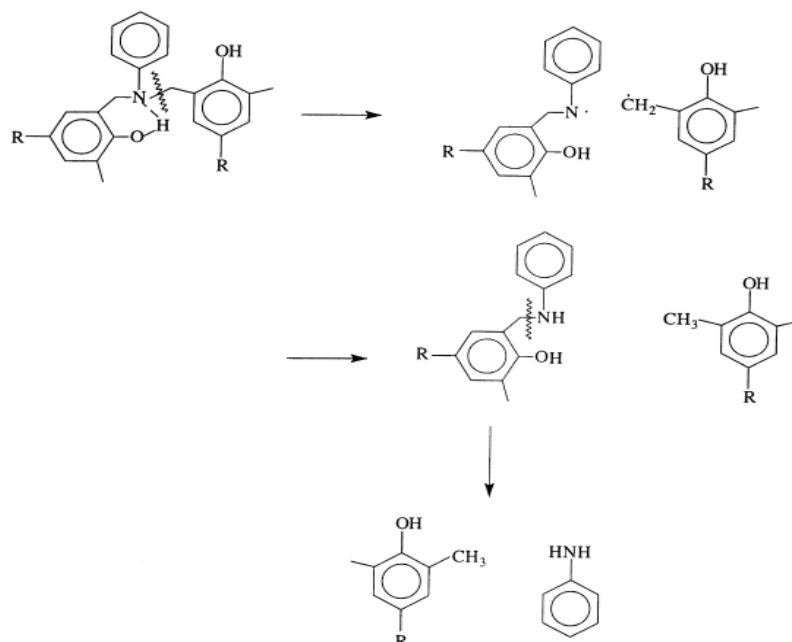
สมบัติทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนชนิด PBA-a คือ ค่าอุณหภูมิการสลายทางความร้อน (Degradation temperature) ที่น้ำหนักสูญหายไป 5% โดยน้ำหนัก และปริมาณเถ้า (Char yield) มีค่าเท่ากับ 339°C และ 32% ตามลำดับ ซึ่งในขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์แสดงดังรูปที่ 2.5 จากรูปจะเห็นได้ว่าขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนชนิด PBA-a มี 3 ขั้นตอนด้วยกันคือ ที่ 300°C , 388°C และ 450°C ซึ่งในขั้นตอนแต่ละขั้นตอนสามารถอธิบายได้ดังนี้คือ ที่อุณหภูมิ 300°C จะเกิดการปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนตรงตำแหน่ง Mannich bridge ที่อุณหภูมิ 388°C จะเกิดการปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนตรงตำแหน่ง Isopropylidene group และในขั้นตอนที่ 3 ที่อุณหภูมิ 450°C อาจจะมีการสลายตัวทางความร้อนของ Schiff base โดยความเป็นไปได้ของกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนในขั้นตอนที่ 1 แสดงดังรูปที่ 2.6 ถึงรูปที่ 2.8



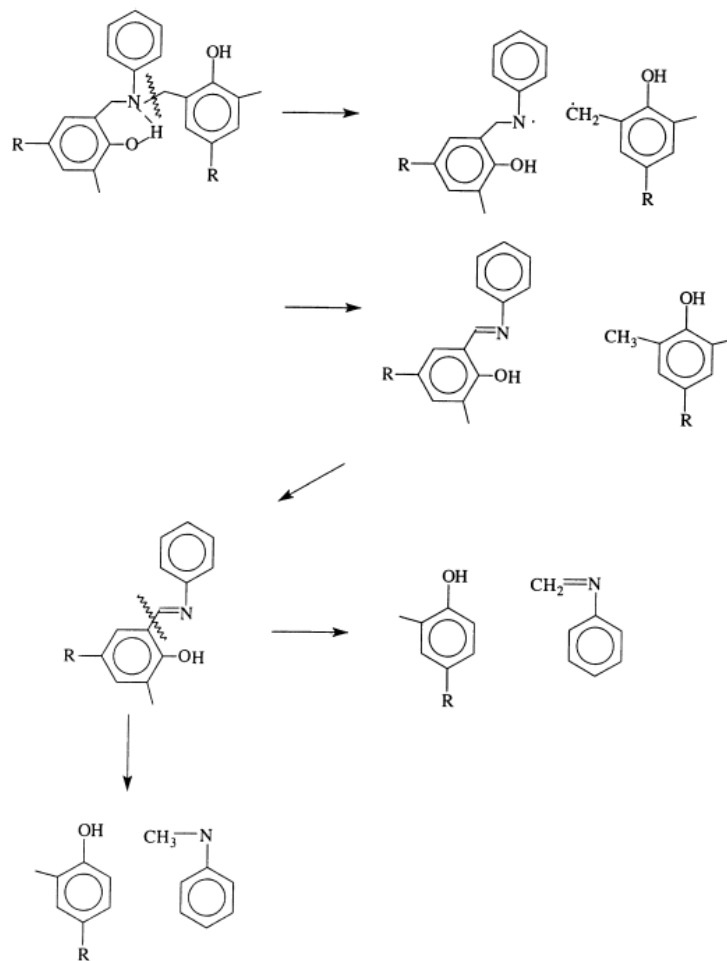
รูปที่ 2.5
ของน้ำหนักสาร

BA-a and 22P-a จาก TGA thermograms ของการ
สลายตัวทางความร้อนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

Derivatives
ที่เหลือของ



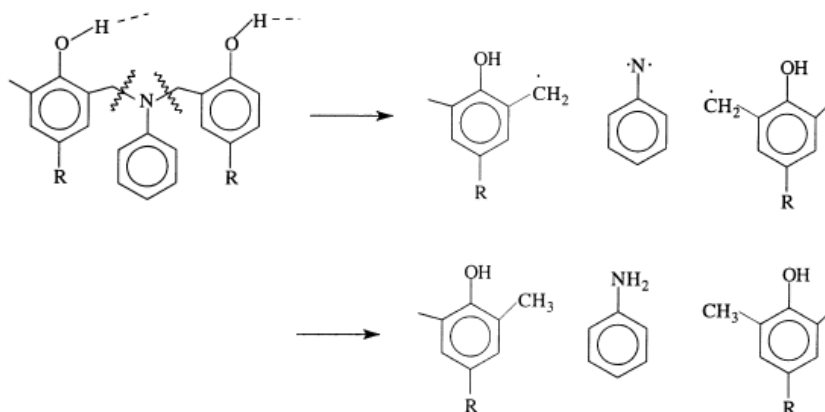
รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนในขั้นตอนที่ 1



รูปที่
กลไก

เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนในขั้นตอนที่ 1

2.7
กลไก



รูปที่ 2.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนในขั้นตอนที่ 1

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

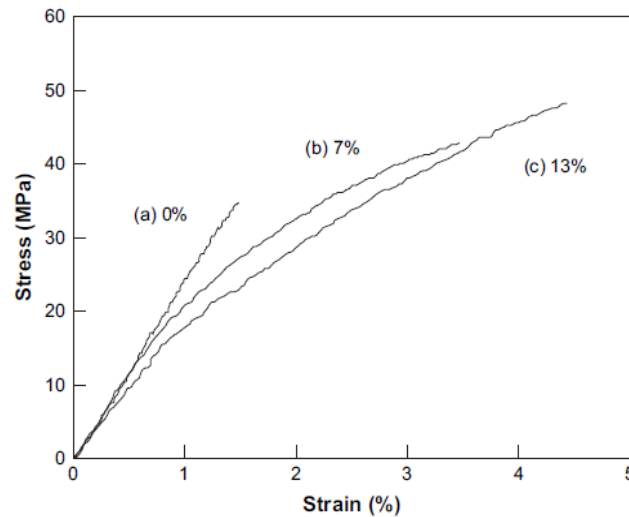
หนิงและอิซิดะ [1,2] ได้ทำการสังเคราะห์เบนซอกซาซีนเรซินซึ่งเป็นเรซินชนิดเทอร์โมเซต ในการสังเคราะห์ใช้สารตั้งต้นประเภทบิสฟีนอล (Bisphenol) ฟอมาลดีไฮด์ (Formaldehyde) และอะมีนปฐมภูมิ (Primary amine) ทำให้เกิดเรซินชนิดใหม่ตระกูลเบนซอกซาซีนที่มีสมบัติเด่นหลายประการดังที่ได้กล่าวไว้แล้วข้างต้น [1-5] และพบว่า เรซินประเภทบิสฟีนอล-เอ (Bisphenol-A) กับเมทิลอะมีนหรืออะนิลีนมีความเป็นไปได้สูงในการนำมาใช้งานต่างๆ เนื่องจากกระบวนการสังเคราะห์ที่ง่าย ต้นทุนการผลิตต่ำ มีสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี ทางกล รวมทั้งสมบัติทางไฟฟ้าที่สมดุลเหมาะสมกับการใช้งานต่างๆ ดังในรายงานของอิซิดะและริมดูลิต [3] อิซิดะและอัลเลน [4] หรือของอิซิดะและโล้ว [5] โครงสร้างที่สามารถออกแบบได้อย่างหลากหลายของเบนซอกซาซีนแสดงให้เห็นได้ในกลุ่มเบนซอกซาซีนสมรรถนะสูงหลายชนิด [6-9]

รามศิริและคณะ [24,25] ทำการศึกษาผลของสัดส่วนและชนิดของไดแอนไฮโดรด์ต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนด้วยการเติมสารไดแอนไฮโดรด์ ซึ่งไดแอนไฮโดรด์ที่ใช้ในการทดลองมี 3 ชนิด คือ BTDA, PMDA และ s-BPDA จากงานวิจัยพบว่าค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PBA-a บริสุทธิ์มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อทำการผสมกับสารไดแอนไฮโดรด์ทั้ง 3 ชนิด ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ BA-a/BTDA, BA-a/PMDA และ BA-a/s-BPDA เท่ากับ 60/40 นอกจากนี้ชนิดของสารไดแอนไฮโดรด์มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ซึ่งพบว่าค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของระบบพอลิเมอร์ผสม Ba-a/PMDA > BA-a/s-BPDA > BA-a/BTDA นอกจากนี้สารไดแอนไฮโดรด์และน้ำหนักที่เหลือที่อุณหภูมิ 800 °C อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนที่น้ำหนักสูญเสียไป 5% ของพอลิเบนซอกซาซีนเมื่อเติมสารไดแอนไฮโดรด์ทั้ง 3 ชนิด มีค่ามากกว่าพอลิเบนซอกซาซีนบริสุทธิ์ ปริมาณแก้วของพอลิเมอร์ผสมทั้ง 3 ชนิด มีค่าอยู่ในช่วง 55-63% โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 800°C

ทาเคอิชิและคณะ [31] ศึกษาาระบบพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซีนและพอลิอีไมด์ พบว่าพอลิเมอร์ลูกผสมสามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวกันและมีสมบัติทางความร้อนที่ดีคือ มีค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Tg) รวมทั้งมีความเสถียรทางความร้อน (อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนและปริมาณแก้ว) ที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับค่าดังกล่าวกับพอลิเบนซอกซาซีนพอลิเมอร์ และสมบัติดังกล่าวข้างต้นมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของพอลิอีไมด์มากขึ้นในพอลิเมอร์ผสม นอกจากนี้ได้มีการรายงานผลการพัฒนาวิจัยระบบพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซีนและพอลิเมอร์ หรือเรซินชนิดอื่นๆ อีกหลายชนิด ยกตัวอย่างเช่น อีพอกซี [16-19,32] พอลิยูรีเทน [20,21,33] พอลิซิลอกเซน (Polysiloxane) [34] บิสแมลอีไมด์ (Bismaleimide) [35] ซึ่งโดยส่วนใหญ่ระบบพอลิเมอร์ผสมเหล่านี้จะให้สมบัติทางความร้อน ทางกลที่ดีขึ้น ทำให้พอลิเมอร์ผสมพอลิเบนซอกซาซีนสามารถถูกนำไปใช้งานได้ค่อนข้างหลากหลายมากยิ่งขึ้น

Ardhyananta [34] ศึกษาาระบบพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซีนกับพอลิไดเมทิลซิลอกเซน (PBA-a/PDMS) จากการวิจัยพบว่า พอลิเบนซอกซาซีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีค่ามอดูลัสค่อนข้างสูงแต่มีระยะยืดที่จุดแตกหักค่อนข้างต่ำ เนื่องจากพอลิเบนซอกซาซีนมีความเปราะสูง และเมื่อทำการเพิ่ม

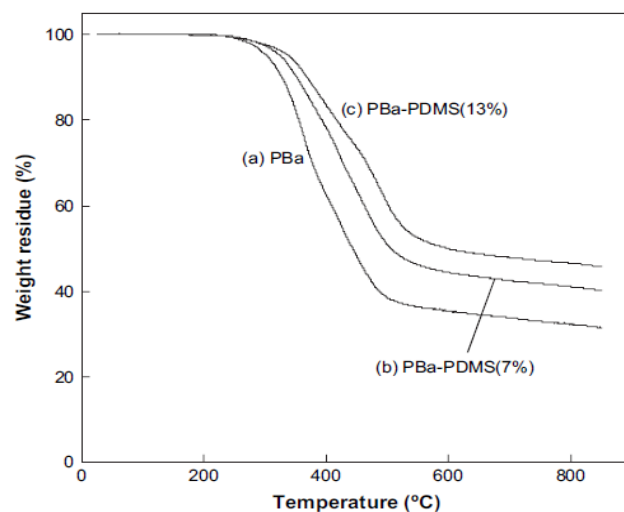
สัดส่วนของพอลิไดเมทิลซิลอกเซน (PDMS) ทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีค่ามอดูลัสลดลงเล็กน้อย แต่มีค่าความแข็งแรงและมีระยะยืดที่จุดแตกหักเพิ่มสูงขึ้นซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.9 ในขณะที่สมบัติทางความร้อน คือ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ PDMS นอกจากนี้ อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนและปริมาณเถ้าของพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มสัดส่วนของ PDMS แสดงดังในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.9

ระหว่างค่าความ
ความเครียด: (a)
(b) PBA-a/PDMS
with 7wt%
a/PDMS hybrid
PDMS.

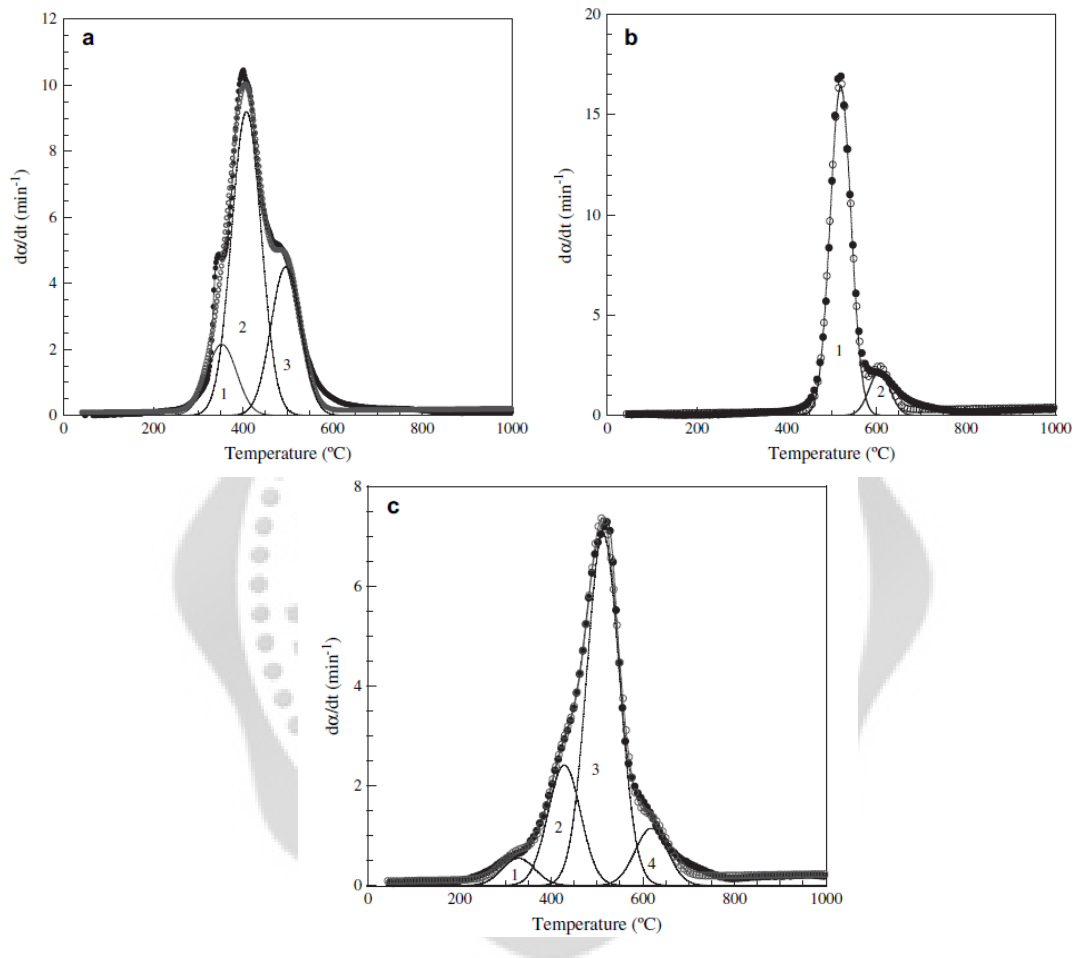
ความสัมพันธ์
เค้นและ
Pristine PBA-a,
hybrid
PDMS, (c) PBA-
with 13wt%



รูปที่ 2.10 TGA thermogram ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ที่อัตราการให้ความร้อน $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ of (a) Pristine PBA-a, (b) PBA-a/PDMS hybrid with 7wt% PDMS, (c) PBA-a/PDMS hybrid with 13wt% PDMS.

ทิพทิพการและคณะ [27] ได้ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของสารผสมพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) กับสารประกอบซิลิกอน-พอลิไอไมด์ (SPI) โดยใช้เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) โดยจากงานวิจัยทำการหาค่าพารามิเตอร์ของจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) และค่าพรีเอกโพเนนเชียล (A) ซึ่งทำได้จากสามวิธี ดังนี้ Kissinger

method, Flynn-Wall-Ozawa method และ Coat-Redfern method ผลจากการทดลองพบว่า ความเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมมีค่าสูงกว่าพอลิเบนซอกซาซีนเมทริกซ์ และสำหรับ พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมประกอบไปด้วย 4 ขั้นตอน และมีกลไกการ สลายตัวของวัสดุเมื่ออยู่ในสภาวะของแข็งแบบ F1 (Random nucleation having one nucleus on individual particle) คือ เกิดการสุ่มนิวเคลียส 1 นิวเคลียส ในแต่ละอนุภาค พอลิเบนซอกซาซีน, สารประกอบซิลิกอน-พอลิไอไมด์ และสารผสมพอลิเบนซอกซาซีนกับพอลิไอไมด์มีขั้นตอนการสลายตัว ดัง แสดงดังรูป 2.11



รูปที่ 2.11 DTG curve and individual contributions of (a) PBA-a ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$), (b) SPI ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$), (c) PBA-a blends with 75 wt% of SPI ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 อุปกรณ์

- Dynamic Mechanical Analysis (DMA)
- Thermogravimetric Analyzer (TGA)
- เตาให้ความร้อน (Hot plate)
- เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- เตาอบ
- เตาอบสูญญากาศ
- แผ่นเทปล่อน

3.1.2 สารเคมี

- บิสฟีนอลเอ (Bisphenol-A, Commercial Grade) โดยได้รับการสนับสนุนจากบริษัทไทยโพลีคาร์บอเนต จำกัด (Thai Polycarbonate Co., Ltd. (TPCC))
- พาราฟอร์มัลดีไฮด์ (Paraformaldehyde, AR Grade) จาก Merck Company
- อะนิลีน (Aniline, AR Grade) จาก Panreac Quimica SA Company
- สารไดแอนไฮไดรด์ 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, BTDA จาก Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA) ประเทศญี่ปุ่น
- สารทำละลายชนิด N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) จากบริษัท Fluka Chemical

3.2 ขั้นตอนการทดลอง

3.2.1 การสังเคราะห์เบนซอกซาซินเรซิน

การสังเคราะห์เบนซอกซาซินเรซินด้วยเทคนิคไม่ใช้ตัวทำละลาย (Solventless technology) ทำการผสมสารเคมีบิสฟีนอล-เอ (Bisphenol-A) พาราฟอร์มัลดีไฮด์ (Paraformaldehyde) และอะนิลีน (Aniline) ที่อัตราส่วน 1:4:2 โดยโมล ดังรูปที่ 3.1 กวนสารผสมทั้งสามชนิดบนเตาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลาประมาณ 30 min จนได้ของผสมเป็นของเหลวใสสีเหลือง หลังจากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องจะได้สารที่มีลักษณะเป็นของแข็งใสสีเหลือง นำไปบดให้เป็นผงละเอียดเก็บใส่ภาชนะปิดฝาให้สนิทและนำเข้าสู่เย็นเพื่อใช้ในการทดลองต่อไป

บิสฟีนอล-เอ

พาราฟอร์มัลดีไฮด์

อะนิลีน



3.2.2 การเตรียมชิ้นงานพอลิเบนซอกซาซีนดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮไทรด์ชนิด BTDA

ทำการเตรียมชิ้นงานพอลิเบนซอกซาซีนดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮไทรด์ชนิด BTDA โดยทำการผสมเบนซอกซาซีนเรซิน (BA-a) และสารไดแอนไฮไทรด์ชนิด BTDA ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก BA-a:BTDA = 4:1, 3:1, 2:1, 1.5:1 และ 1:1 โมล ในตัวทำละลาย NMP ต่อจากนั้นให้ความร้อนสารผสม BA-a:BTDA ในตัวทำละลาย NMP ที่อุณหภูมิประมาณ 80°C จนได้สารละลายใส จากนั้นทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มและให้นำแผ่นฟิล์มที่ได้วางไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 hr นำแผ่นฟิล์มอบในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 hr และทำการอบด้วยเตาอบที่อุณหภูมิ 170°C/1 hr, 190°C/2 hr, 210°C/2 hr, 230°C/2 hr และ 240°C/1 hr

3.3 วิธีการทดสอบ

3.3.1 Dynamic mechanical analysis (DMA)

ค่าสโตเรจมอดูลัส (Storage modulus) ของชิ้นงานและอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ทดสอบด้วย เครื่อง Dynamic mechanical analyzer (DMA) รุ่น DMA 242C จากบริษัท NETZSCH โดยเลือกใช้โหมดการทดสอบแบบ Tension mode จากอุณหภูมิ 35°C ถึง 300°C ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 2°C/min ที่ความถี่ 1 Hz ชิ้นงานทดสอบมีขนาดเท่ากับ 7.0 mm × 10 mm × 0.1 mm



รูปที่ 3.2 เครื่อง Dynamic Mechanical Analysis (DMA), NETZSCH: model DMA242C

3.3.2 Thermogravimetric analysis (TGA)

อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน (Degradation temperature, T_d) และปริมาณเถ้า (Char yield) สามารถได้จากการใช้เครื่อง Thermogravimetric analysis (Rigaku Thermo Plus 2 TG-DTA TG8120) โดยใช้ชิ้นงานที่มีน้ำหนักประมาณ 15-20 มิลลิกรัม สำหรับการทดลองนี้จะใช้อัตราการให้ความร้อนที่ 1, 5, 10, 20 และ 25°C/min จากอุณหภูมิตั้งแต่ 30 ถึง 820°C ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน



รูปที่ 3.3

เครื่อง TGA

(Model: Rigaku Thermo Plus 2 TG-DTA TG8120)

3.4 การวิเคราะห์ข้อมูลจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อน

วิเคราะห์ข้อมูลการทดลองจาก TGA เทอร์โมแกรม ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนมวลที่เหลือจากการสลายตัวทางความร้อนกับอุณหภูมิของพอลิเมอร์ระบบ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล, ที่ใช้อัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ คือ 1, 5, 10, 20 และ 25°C min⁻¹ จากนั้นทำการหาอนุพันธ์ของ TGA เทอร์โมแกรมเพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างน้ำหนักตัวอย่างที่หายไปต่ออุณหภูมิ (dW/dT) ซึ่งสามารถบอกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของระบบโคพอลิเมอร์ดังกล่าวได้ จึงทำการวิเคราะห์ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนด้วยการใช้โปรแกรม Peak fit เพื่อสามารถบอกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของระบบโคพอลิเมอร์ดังกล่าวได้ตามจำนวนพีคที่เกิดขึ้น ซึ่งแต่ละขั้นตอนสามารถคำนวณค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ โดยวิธี Kissinger method, Flynn-Wall-Ozawa method และ Coats-Redfern รวมทั้งการวิเคราะห์กลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนด้วยวิธี Criado method



บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 ผลของปริมาณสารไดแอนไฮโดรด์ชนิด BTDA ต่อสมบัติทางกลเชิงความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนดัดแปร

ค่าสโตเรจมอดุลัส (Storage modulus) ซึ่งบ่งบอกถึงความแข็งแกร่งหรือความสามารถในการคงรูปได้เมื่อได้รับความร้อนของวัสดุพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) ที่ดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮโดรด์ชนิด 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, (BTDA) แสดงดังรูปที่ 4.1 จากรูปจะเห็นว่าค่าสโตเรจมอดุลัสของวัสดุโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA ซึ่งได้จากการทดสอบด้วยเครื่อง Dynamic mechanical analysis (DMA) มีค่าสูงกว่าค่าสโตเรจมอดุลัสของพอลิเมอร์ชนิดพอลิเบนซอกซาซีน นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณสารไดแอนไฮโดรด์ชนิด BTDA ในพอลิเบนซอกซาซีน ค่าสโตเรจของวัสดุโคพอลิเมอร์จะมีค่าสโตเรจมอดุลัสเพิ่มสูงขึ้น โดยเมื่อพิจารณาค่าสโตเรจมอดุลัสที่อุณหภูมิห้องประมาณ 25°C ของวัสดุโคพอลิเมอร์จะมีค่าอยู่ในช่วง 2.63-2.94 GPa ในขณะที่ค่าสโตเรจมอดุลัสของพอลิเบนซอกซาซีนที่อุณหภูมิ 25°C เท่ากับ 2.57 GPa นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าสโตเรจมอดุลัสในช่วงที่วัสดุโคพอลิเมอร์มีพฤติกรรมคล้าย (Rubbery plateau region) จะได้ว่าค่าสโตเรจของวัสดุโคพอลิเมอร์มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของสารไดแอนไฮโดรด์ชนิด BTDA ในพอลิเบนซอกซาซีน ดังนั้นการดัดแปรพอลิเบนซอกซาซีนด้วยสารไดแอนไฮโดรด์ชนิด BTDA ทำให้พอลิเบนซอกซาซีนสามารถคงรูปที่อุณหภูมิสูงได้ดีกว่าพอลิเบนซอกซาซีนที่ไม่ได้ทำการดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮโดรด์ชนิด BTDA

สำหรับสมบัติทางความร้อนของวัสดุโคพอลิเมอร์แสดงด้วยค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ซึ่งอ่านจากจุดสูงสุดของฟังก์ชันการสูญเสีย (Loss modulus) ที่ได้จากการทดสอบสมบัติวิสโคอีลาสติกด้วยเครื่อง DMA แสดงดังรูปที่ 4.2 จากรูปจะเห็นว่าค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเบนซอกซาซีนมีค่าเพิ่มสูงขึ้นจาก 178°C เป็น 207°C -263°C สำหรับวัสดุโคพอลิเมอร์ ทั้งนี้เนื่องด้วยค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางในวัสดุโคพอลิเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลุ่มไฮดรอกซิลของพอลิเบนซอกซาซีนและกลุ่มแอนไฮโดรด์ของสารไดแอนไฮโดรด์ ส่งผลให้ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของวัสดุโคพอลิเมอร์มีค่าสูงขึ้น จึงทำให้วัสดุโคพอลิเมอร์สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิการใช้งานของพอลิเมอร์ชนิดพอลิเบนซอกซาซีน

4.2 ผลของปริมาณสารไดแอนไฮโดรด์ชนิด BTDA ต่อเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนดัดแปร

จากรูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนมวลที่เหลือจากการสลายตัวทางความร้อน (Residual weight, %) กับอุณหภูมิของสาร PBA-a, BA-a;BTDA และ BTDA ที่อัตราการให้ความร้อน

20°C/min จะเห็นได้ว่าลักษณะเส้นกราฟมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากชิ้นงานได้รับความร้อนและมีการสลายตัวทางความร้อนทำให้สูญเสียมวลของชิ้นงาน ส่งผลให้มวลที่เหลือจากการสลายตัวทางความร้อนลดลง นอกจากนี้แนวโน้มการสูญเสียมวลวัสดุโคพอลิเมอร์มีการสูญเสียมวลน้อยกว่าพอลิเมอร์ชนิดพอลิเบนซอกซาซีน โดยสังเกตได้จาก อนุกรมมิติใด ๆ หลังจากเกิดการสลายตัวพอลิเบนซอกซาซีนจะมีสัดส่วนมวลที่เหลือจากการสลายตัวทางความร้อนน้อยกว่าระบบพอลิเบนซอกซาซีนโคพอลิเมอร์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิเบนซอกซาซีนที่ดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮโดรด์ชนิด BTDA มีเสถียรทางความร้อนที่สูงกว่าพอลิเบนซอกซาซีนที่ไม่ได้ทำการดัดแปร และจากกราฟเมื่อพิจารณาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนที่น้ำหนักของชิ้นงานหายไป 5% (Thermal degradation temperature at 5% weight loss, T_{d5}) จะได้ว่า T_{d5} ของวัสดุโคพอลิเมอร์มีค่าสูงสุดประมาณ 364°C เมื่อปริมาณ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ในขณะที่ค่า T_{d5} ของพอลิเบนซอกซาซีนและสารไดแอนไฮโดรด์ชนิด BTDA มีค่าเท่ากับ 338°C และ 317°C ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของการเชื่อมขวางดังที่ได้กล่าวก่อนหน้าช่วยหน่วงการระเหยของสารโมเลกุลเล็กที่เกิดจากการเผาไหม้ จึงทำให้ต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นในการทำให้วัสดุดังกล่าวเกิดการสลายตัวทางความร้อน นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าปริมาณเถ้า (Char yield) ที่เหลือจากการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 800°C จะได้ว่าวัสดุโคพอลิเมอร์มีค่าปริมาณเถ้าสูงกว่าปริมาณเถ้าของพอลิเบนซอกซาซีน ดังนั้นการดัดแปรพอลิเบนซอกซาซีนด้วยสารไดแอนไฮโดรด์จะทำให้ได้วัสดุที่สามารถทนการติดไฟได้ดียิ่งขึ้น

ดังนั้น เนื่องด้วยผลทางด้านสมบัติทางกลเชิงความร้อนและเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีของวัสดุโคพอลิเมอร์ระหว่างเบนซอกซาซีนเรซิน (BA-a) และสารไดแอนไฮโดรด์ชนิดเบนโซฟีโนนเตตระคาร์บอกซิลิกไดแอนไฮโดรด์ (3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride; BTDA) จึงมีความเป็นไปได้ในการนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ ได้ เช่น ฉนวนกันความร้อน สารเคลือบผิววัสดุ และตัวประสานในพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ต้องการความสามารถในการทนความร้อนได้ดี ซึ่งในการใช้งานดังกล่าวจำเป็นต้องศึกษาพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ โดยทำการทดลองด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) ที่อัตราการให้ความร้อน (β) เท่ากับ 1, 5, 10, 20 และ 25°C/min ในช่วงอุณหภูมิ 30-820°C ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน

4.3 ผลของอัตราการให้ความร้อนต่อเสถียรทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนที่ดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮโดรด์

ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เหลือ (Residual weight) กับอุณหภูมิของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 1, 5, 10, 20 และ 25°C/min แสดงดังรูปที่ 4.4 จากรูปจะเห็นว่า เมื่ออัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น เส้นกราฟ TGA เทอร์โมแกรมจะเคลื่อนที่ไปยังอุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของเส้นกราฟ TGA เทอร์โมแกรมเมื่อมีการให้อัตราการให้ความร้อนเพิ่มสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง DTG เทอร์โมแกรมของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 20°C/min ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.5(a) จะได้ว่ากราฟ DTG ของของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล แสดงขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนที่ซ้อนทับกันอย่างน้อย 5

ขั้นตอน ในขณะที่ DTG เทอร์โมแกรมของวัสดุพอลิเบนซอกซาซีนที่ไม่ได้ดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮไดรด์ชนิด BTDA แสดงขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนเพียง 3 ขั้นตอน ดังรูปที่ 4.5(b)

จากกราฟ DTG เทอร์โมแกรมของวัสดุพอลิเบนซอกซาซีนดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮไดรด์ (BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล) ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ เพื่อให้ทราบถึงขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนอย่างชัดเจนจึงได้ทำการแยกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนที่ซ้อนทับกันด้วยโปรแกรม Peak Fit ซึ่งในที่นี้ขอยกตัวอย่างผลจากการใช้โปรแกรมในการแยกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุพอลิเบนซอกซาซีนดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮไดรด์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ แสดงดังรูปที่ 4.6 สำหรับวิธีการใช้โปรแกรมในการแยกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุพอลิเบนซอกซาซีนดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮไดรด์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 1, 5, 10 และ $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ทำการแยกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนเช่นเดียวกันกับโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (ไม่แสดงกราฟในที่นี้) จากรูปที่ 4.6 อนุพันธ์สัดส่วนการสลายตัวของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล กับอุณหภูมิ โดยพิจารณาที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ จากรูปจะได้ว่าขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนตรงตำแหน่งพีค (T_p) ของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล คือ Peak 1, Peak 2, Peak 3, Peak 4 และ Peak 5 มีอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนคือ $347, 427, 466, 516$ และ 580°C ตามลำดับ และอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนตรงตำแหน่งเริ่มต้นของพีค (T_i) ตำแหน่งพีค (T_p) และตำแหน่งสุดท้าย (T_f) ที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ คือ 1, 5, 10, 20 และ $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ แสดงดังตารางที่ 4.1

ดังนั้นจากข้อมูลอุณหภูมิตรงตำแหน่งพีคสามารถวิเคราะห์โครงสร้างการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุโคพอลิเมอร์ชนิด PBA-a:BTDA ได้ดังต่อไปนี้

Peak 1 การสลายตัวของ Mannich base ของพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) โดย Mannich base ที่อุณหภูมิประมาณ 300°C [29]

Peak 2 การสลายตัวของ Phenolic linkage ในพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) โดย สารประกอบ Phenolic คือ สารที่สูตรโครงสร้างมีกลุ่ม OH บน aromatic ring ตั้งแต่ 1 กลุ่มขึ้นไป ที่อุณหภูมิประมาณ 388°C [29,36]

Peak 3 การสลายตัวของ Schiff base ของพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) โดย Schiff base คือ base ใดๆ ก็ตามที่มีสูตร $\text{R}=\text{N}-\text{R}'$ ซึ่งเกิดจากการ Condensation ของแอลดีไฮด์หรือ คีโตน เป็นกลุ่มฟังก์ชันที่ประกอบด้วย คาร์บอนพันธะคู่กับไนโตรเจน ซึ่งไนโตรเจนจะเกาะอยู่กับหมู่แอลริลหรือหมู่แอลคิล ซึ่งเป็นขั้นตอนการสลายตัวที่เกิดหลังจากการสลายตัวรูปแบบ Mannich base ที่อุณหภูมิประมาณ 450°C [29,37]

Peak 4 การสลายตัวของเอสเทอร์ซึ่งเกิดการเชื่อมขวางระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) กับหมู่แอนไฮไดรด์ของ BTDA ที่อุณหภูมิประมาณ 530°C อองศาเซลเซียส [38,39]

Peak 5 การสลายตัวของโครงสร้างหลักของ BTDA ซึ่งจะเกิดการสลายตัวเป็นสารประเภทไบฟีนิล (Biphenyl) และเบนซีน (Benzene) ที่อุณหภูมิประมาณ 580°C

4.4 ผลการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic analysis)

สำหรับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) สามารถคำนวณได้จากวิธีวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ 2 วิธีคือ Kissinger method และ Flynn-Wall-Ozawa method

4.4.1 Kissinger method (differential method)

Kissinger method แสดงสมการความสัมพันธ์ดังสมการที่ (2.7) เป็นวิธีที่ใช้หาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาของสารที่มีสถานะเป็นของแข็งซึ่งไม่จำเป็นต้องทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยา สลายตัวที่เกิดขึ้น โดยสามารถคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากความชันของเส้นกราฟกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\beta/T_p^2)$ กับ $1/T_p$

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} + \ln [n(1 - \alpha_p)^{n-1}] - \frac{E_a}{RT_p} \quad (2.7)$$

เมื่อ T_p คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

α_p คือ สัดส่วนการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุที่ตำแหน่งพีคสูงสุด

n คือ อันดับปฏิกิริยา

จากสมการที่ (2.7) สามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์แสดงดังรูปที่ 4.7 โดยขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนแต่ละขั้นตอนของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมลคือ Peak 1, Peak 2, Peak 3, Peak 4 และ Peak 5 มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ซึ่งคำนวณจากค่าความชันของเส้นกราฟแสดงดังตารางที่ 4.2 ดังนี้คือ 157, 244, 237, 224 และ 368 kJ/mol ตามลำดับ

4.4.2 Flynn-Wall-Ozawa method (integration method)

วิธี Flynn-Wall-Ozawa แสดงสมการความสัมพันธ์ดังสมการที่ (2.8) เป็นวิธีการหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ได้โดยไม่ต้องทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาเช่นเดียวกับวิธี Kissinger และสามารถหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ได้จากความชันของเส้นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \beta$ กับ $1/T$

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2.315 - \frac{0.457E_a}{RT} \quad (2.8)$$

เมื่อ α คือ สัดส่วนการสลายตัวทางความร้อน (Conversion)
 $g(\alpha)$ คือ กลไกการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุ

โดยวิธีการดังกล่าวหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์เฉลี่ยของแต่ละขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล จากการกำหนดสัดส่วนการสลายตัวทางความร้อนที่ 5%-90% แสดงดังรูปที่ 4.8 และตารางที่ 4.3 ซึ่งได้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เฉลี่ยของการสลายตัวทางความร้อนแต่ละขั้นตอนคือ Peak 1, Peak 2, Peak 3, Peak 4 และ Peak 5 มีค่าดังนี้คือ 151, 232, 228, 217 และ 352 kJ/mol ตามลำดับ

4.4.3 Coats-Redfern method

จากวิธีการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ดังกล่าวข้างต้นคือ Kissinger method และ Flynn-Wall-Ozawa method ทำให้ทราบค่าพลังงานก่อกัมมันต์การสลายตัวทางความร้อนในแต่ละขั้นตอนของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล อย่างไรก็ตามวิธีการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ข้างต้นไม่สามารถทราบถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน ($f(\alpha), g(\alpha)$) ในแต่ละขั้นตอนได้ ดังนั้นวิธีที่สามารถบอกถึงพฤติกรรมหรือกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนคือ การวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ด้วยวิธี Coats-Redfern แสดงดังสมการที่ (2.9) ซึ่งวิธีดังกล่าวเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของกระบวนการสลายตัวทางความร้อนของสารที่อยู่ในสถานะของแข็งโดยเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(g(\alpha)/T^2)$ กับ $1/T$

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.9)$$

เมื่อ α คือ สัดส่วนการสลายตัวทางความร้อน (Conversion)
 $g(\alpha)$ คือ กลไกการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุ แสดงดังตารางที่ 2.1

จากความสัมพันธ์ในสมการที่ (2.9) สามารถหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ได้จากความชันของเส้นกราฟความสัมพันธ์ ซึ่งยกตัวอย่างแสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ได้จากการกำหนดกลไกการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5: 1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10°C/min โดยแสดงค่าดังตารางที่ 4.4 จากตารางจะเห็นว่า โคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล มีกลไกการสลายตัวทางความร้อนแบบ Random nucleation with one nucleus on the individual particle (F1) เมื่อ $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ เนื่องด้วยกลไกการสลายตัวทางความร้อนในรูปแบบ F1 ให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในแต่ละขั้นตอนการสลายตัวใกล้เคียงกับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่วิเคราะห์ได้ด้วยวิธี Kissinger และ Flynn-Wall-Ozawa และมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) สูงกว่าค่าสัมประสิทธิ์สัมพันธ์ของกลไกการสลายตัวทางความร้อนรูปแบบอื่นๆ นอกจากนี้ที่อัตราการให้ความร้อน 1, 5, 10, 20 และ 25°C/min สามารถหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์เฉลี่ยของ Peak 1, Peak 2, Peak 3, Peak 4 และ Peak 5 ได้ดังนี้คือ 171, 222, 251, 291 และ 340 kJ/mol ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.5 อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาค่าพลังงานก่อกัมมันต์และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ในตารางที่ 4.4 จะได้ว่ากลไกการสลายตัวทางความร้อนรูปแบบอื่นๆ ก็มีความเป็นไปได้เช่นเดียวกัน เช่น R2, R3 และ F1

4.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์พอลิเบนซอกซาซีนและสารไดแอนไฮไดรด์

จากผลการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ด้วยวิธี Coats-Redfern ในแต่ละขั้นตอนของสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่เป็นไปได้หลากหลายรูปแบบดังแสดงในตารางที่ 4.4 ยกตัวอย่างเช่น จากการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุโคพอลิเมอร์ในขั้นตอนที่ 1 เมื่อพิจารณาจากค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่มีค่าใกล้เคียงกับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่วิเคราะห์ได้ด้วยวิธี Kissinger และ Flynn-Wall-Ozawa และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ที่มีค่าใกล้เคียง 1 รูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่เป็นไปได้ ได้แก่ R2, R3 และ F1 ดังนั้นเพื่อยืนยันกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่เกิดขึ้น จึงทำการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ด้วยวิธี Criado method ซึ่งถูกใช้ในการตรวจสอบรูปแบบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของระบบโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA ทั้ง 5 ขั้นตอน โดยจะแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha)$ กับ α ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ที่ได้จากทฤษฎี โดยการแทนรูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนดังแสดงในตารางที่ 2.1 และกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} e^{E_a/RT} P(x)$ กับ α ซึ่งจะเป็นกราฟความสัมพันธ์ที่ได้จากการคำนวณจากข้อมูลการทดลอง ในที่นี้จะใช้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ได้จากการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ด้วยวิธี Flynn-Wall-Ozawa เนื่องจากค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากวิธีดังกล่าวเป็นการคำนวณที่ใช้ข้อมูลของอัตราการเปลี่ยนแปลงมวล (Conversion, α) ตั้งแต่ $\alpha = 0.05-0.9$ ซึ่งจะมีความแม่นยำมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ได้จาก Kissinger method ซึ่งพิจารณาข้อมูลจากอัตราการเปลี่ยนแปลงมวลเพียงค่าเดียว

จากรูปที่ 4.9 ถึงรูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha)$ กับ α และ $Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} e^{E_a/RT} P(x)$ กับ α ของขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน Peak 1 ถึง Peak 5 ตามลำดับ ซึ่งจะได้ว่าเส้นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} e^{E_a/RT} P(x)$ กับ α มีแนวโน้มของรูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับรูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ F1 คือ เริ่มมีการสลายตัวทางความร้อนโดยสุ่มนิวเคลียสหนึ่งนิวเคลียสในแต่ละอนุภาค ในทุกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน



ตารางที่ 4.1 อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่ตำแหน่งเริ่มต้นของพีค (T_i) ตำแหน่งพีค (T_p) และตำแหน่งสุดท้ายของพีค (T_f) ที่อัตราการให้ความร้อน 1, 5, 10, 20 และ 25°C/min

ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน		อัตราการให้ความร้อนของโคพอลิเมอร์ BA-a/BTDA 1.5:1 โมล (°C/min)				
		1	5	10	20	25
Peak 1	T_i (°C)	229	253	263	284	291
	T_{peak} (°C)	296	320	329	347	353
	T_f (°C)	362	387	395	411	415
	%Area	17	17	15	16	13
Peak 2	T_i (°C)	312	329	336	359	359
	T_{peak} (°C)	382	400	407	427	427
	T_f (°C)	452	471	477	495	496
	%Area	23	22	23	24	23
Peak 3	T_i (°C)	344	369	377	398	400
	T_{peak} (°C)	415	440	448	466	469
	T_f (°C)	486	511	518	533	539
	%Area	24	24	23	24	25
Peak 4	T_i (°C)	390	426	444	451	455
	T_{peak} (°C)	458	495	513	516	522
	T_f (°C)	526	564	583	580	589
	%Area	18	19	20	18	20
Peak 5	T_i (°C)	463	487	494	515	498
	T_{peak} (°C)	530	555	563	580	565
	T_f (°C)	598	624	632	644	632
	%Area	18	18	19	18	19

ตารางที่ 4.2 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ โดยใช้วิธี Kissinger ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) และสารไดแอนไฮไดรด์ชนิด 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA)

Peak 1		Peak 2		Peak 3		Peak 4		Peak 5	
E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
157	0.9918	244	0.9800	237	0.9938	224	0.9792	368	0.9352



ตารางที่ 4.3 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ โดยใช้วิธี Flynn-Wall-Ozawa ของโคพอลิเมอร์

BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล

Conversion (%)	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
	Peak 1		Peak 2		Peak 3		Peak 4		Peak 5	
5	131	0.9856	203	0.9705	203	0.9895	199	0.9885	323	0.9475
8	136	0.9873	209	0.9725	207	0.9903	203	0.9872	330	0.9479
10	138	0.9883	213	0.9742	211	0.9908	204	0.9872	333	0.9472
11	138	0.9881	213	0.9746	211	0.9910	205	0.9864	334	0.9474
14	140	0.9886	217	0.9753	214	0.9917	208	0.9864	338	0.9478
17	143	0.9895	220	0.9755	217	0.9920	210	0.9854	341	0.9452
20	144	0.9895	222	0.9761	219	0.9924	212	0.9854	343	0.9452
30	150	0.9911	229	0.9780	226	0.9934	216	0.9839	349	0.9423
40	154	0.9921	236	0.9799	233	0.9946	220	0.9827	355	0.9399
50	158	0.9924	244	0.9848	237	0.9944	225	0.9814	362	0.9404
60	162	0.9935	249	0.9827	242	0.9950	228	0.9805	366	0.9372
70	167	0.9942	255	0.9841	247	0.9955	233	0.9789	375	0.9373
80	173	0.9949	263	0.9855	255	0.9960	237	0.9769	381	0.9332
90	181	0.9959	275	0.9877	263	0.9962	244	0.9744	391	0.9306
Average	151		232		228		217		352	

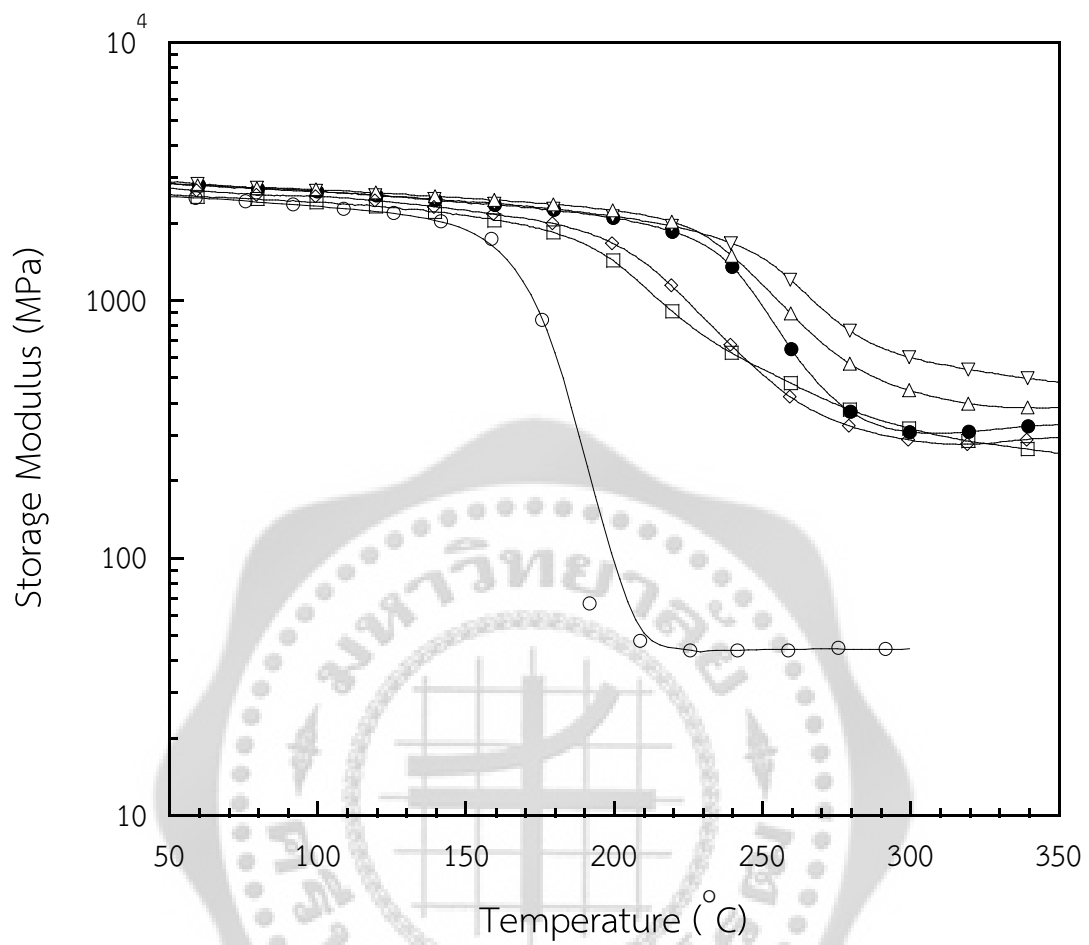
ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ โดยใช้วิธี Coats-Redfern ของของโคพอลิเมอร์

BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

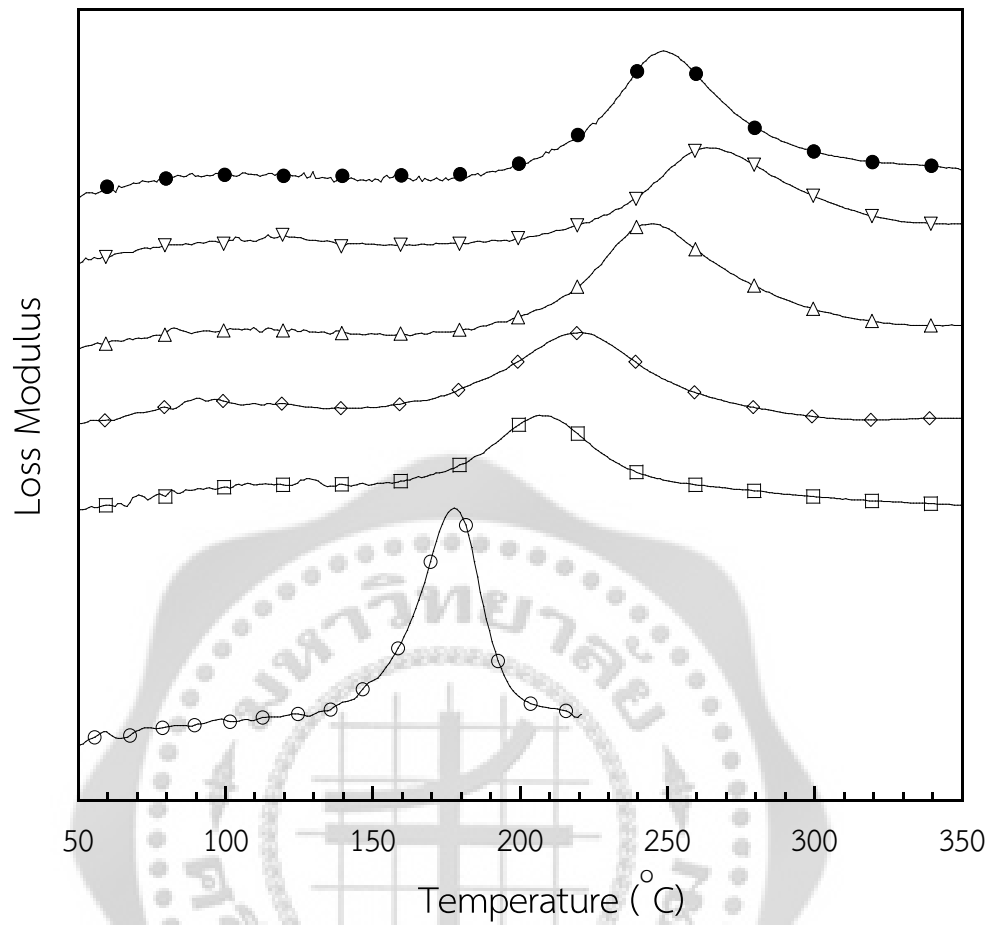
Type	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
	Peak 1		Peak 2		Peak 3		Peak 4		Peak 5	
A2	77	0.9995	102	0.9995	116	0.9992	140	0.9994	160	0.9919
A3	48	0.9994	64	0.9994	73	0.9991	89	0.9994	102	0.9991
A4	34	0.9993	46	0.9993	52	0.9990	64	0.9993	73	0.9990
R1	154	0.9990	202	0.9990	229	0.9987	276	0.8890	314	0.9987
R2	163	0.9993	208	0.9993	236	0.9990	285	0.9992	323	0.9990
R3	161	0.9994	210	0.9994	238	0.9991	288	0.9993	327	0.9908
D1	318	0.9991	414	0.9991	468	0.9990	565	0.9990	641	0.0087
D2	325	0.9993	-423	0.9993	478	0.9988	576	0.9992	654	0.9989
D3	331	0.9994	431	0.9994	488	0.9990	588	0.9994	667	0.9991
D4	327	0.9993	426	0.9993	481	0.9992	580	0.9992	658	0.9990
F1	164	0.9995	215	0.9995	243	0.9991	293	0.9995	333	0.9993
F2	11	0.9457	15	0.9773	18	0.9993	23	0.9629	27	0.9673
F3	31	0.9722	42	0.9743	48	0.9611	59	0.9764	67	0.9785

ตารางที่ 4.5 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) และกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน ($g(\alpha)$) โดยใช้วิธี Coats-Redfern ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 1, 5, 10, 20 และ 25°C/min

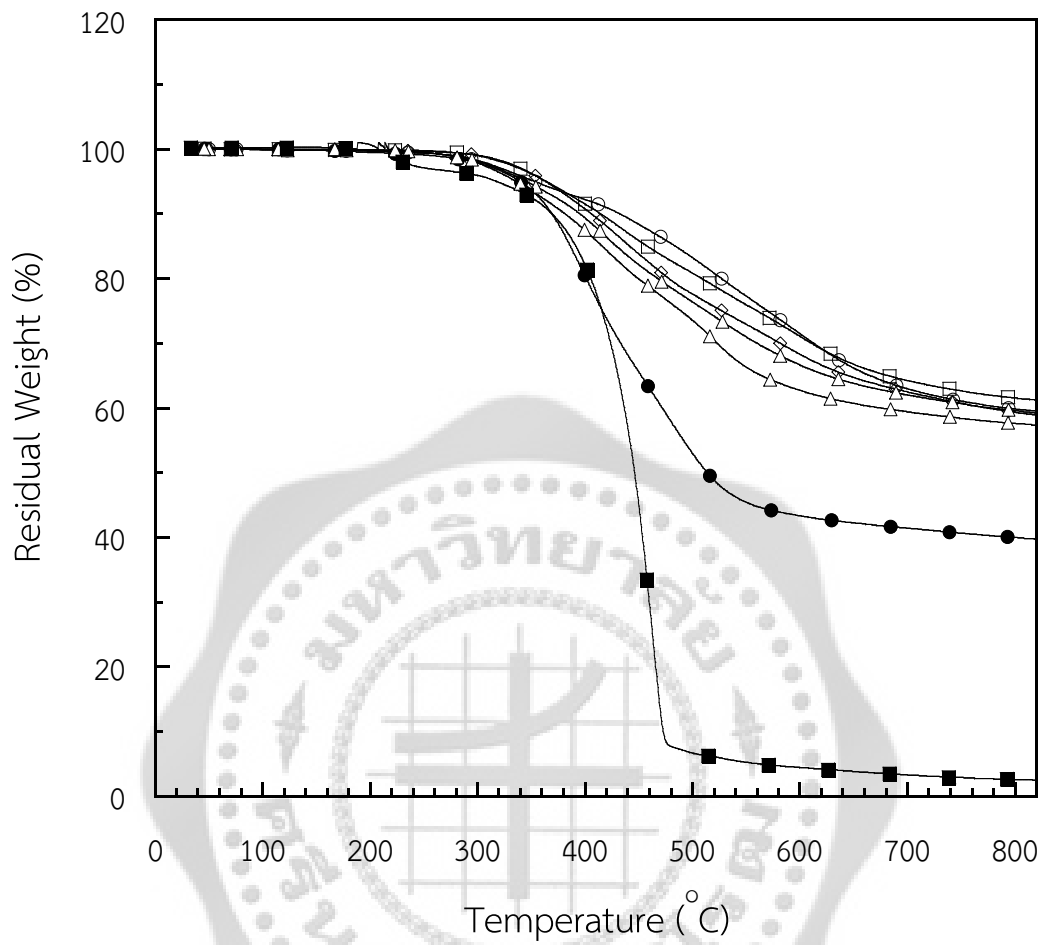
β (°C/min)	E_a (kJ/mol)	$g(\alpha)$	β (°C/min)	E_a (kJ/mol)	$g(\alpha)$
Peak 1			Peak 4		
1	152	F1	1	261	F1
5	157	F1	5	273	F1
10	164	F1	10	293	F1
20	191	F1	20	309	F1
25	191	F1	25	319	F1
Average	171		Average	291	
Peak 2			Peak 5		
1	206	F1	1	319	F1
5	206	F1	5	322	F1
10	215	F1	10	333	F1
20	240	F1	20	366	F1
25	243	F1	25	356	F1
Average	222		Average	340	
Peak 3					
1	230	F1			
5	234	F1			
10	243	F1			
20	269	F1			
25	277	F1			
Average	251				



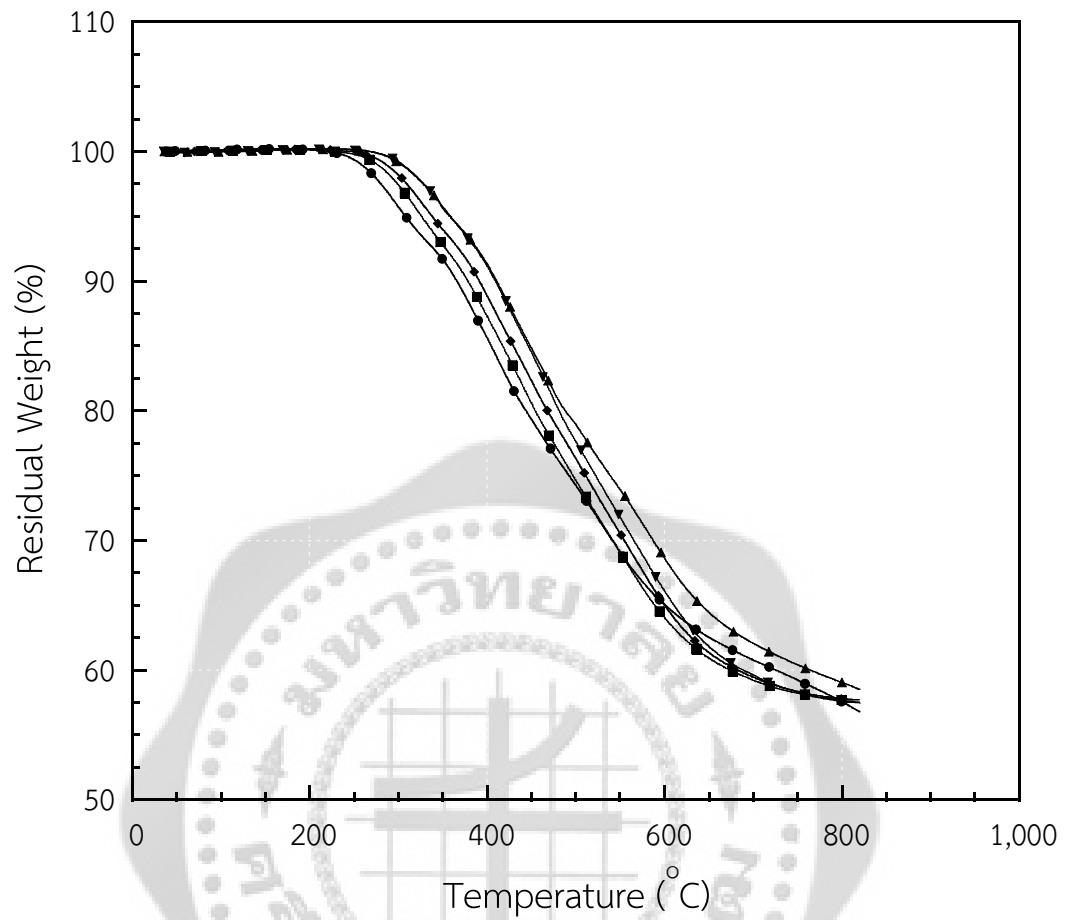
รูปที่ 4.1 ค่าต่อแรงมอดูลัสของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA ที่สัดส่วนของ BTDA ต่างๆ (O) PBA-a, (□) BA-a:BTDA = 4:1, (◇) BA:BTDA = 3:1, (△) BA:BTDA = 2:1, (▽) BA:BTDA = 1.5:1, (●) BA:BTDA = 1:1,



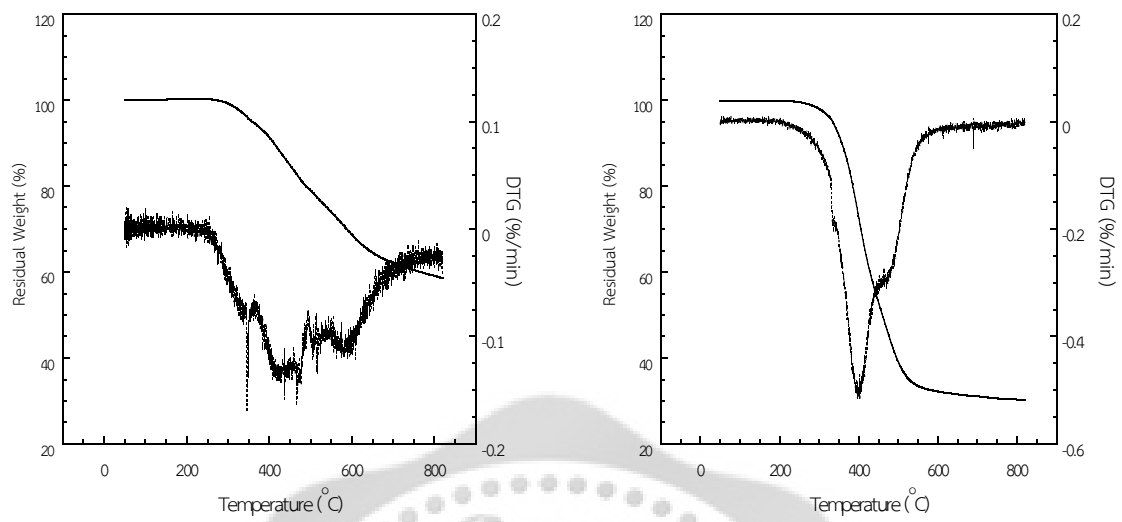
รูปที่ 4.2 ค่าลอสโมดูลัสของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA ที่สัดส่วนของ BTDA ต่างๆ (○) PBA-a, (□) BA-a:BTDA = 4:1, (◇) BA:BTDA = 3:1, (△) BA:BTDA = 2:1, (▼) BA:BTDA = 1.5:1, (●) BA:BTDA = 1:1,



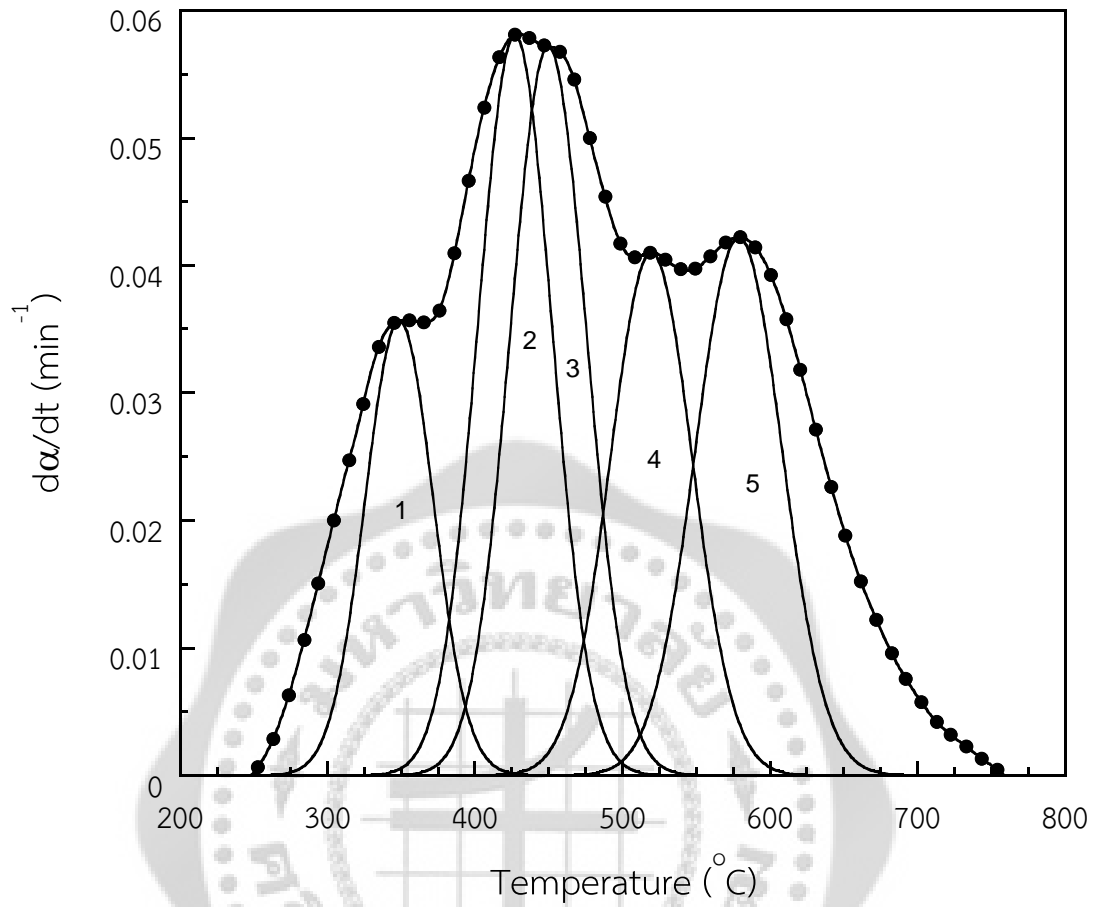
รูปที่ 4.3 TGA เทอร์โมแกรมของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA ที่สัดส่วนของ BTDA ต่างๆ (●) PBA-a, (□) BA-a:BTDA = 4:1, (◇) BA-a:BTDA = 3:1, (△) BA-a:BTDA = 2:1, (▽) BA-a:BTDA = 1.5:1, (○) BA-a:BTDA = 1:1, (■) BTDA.



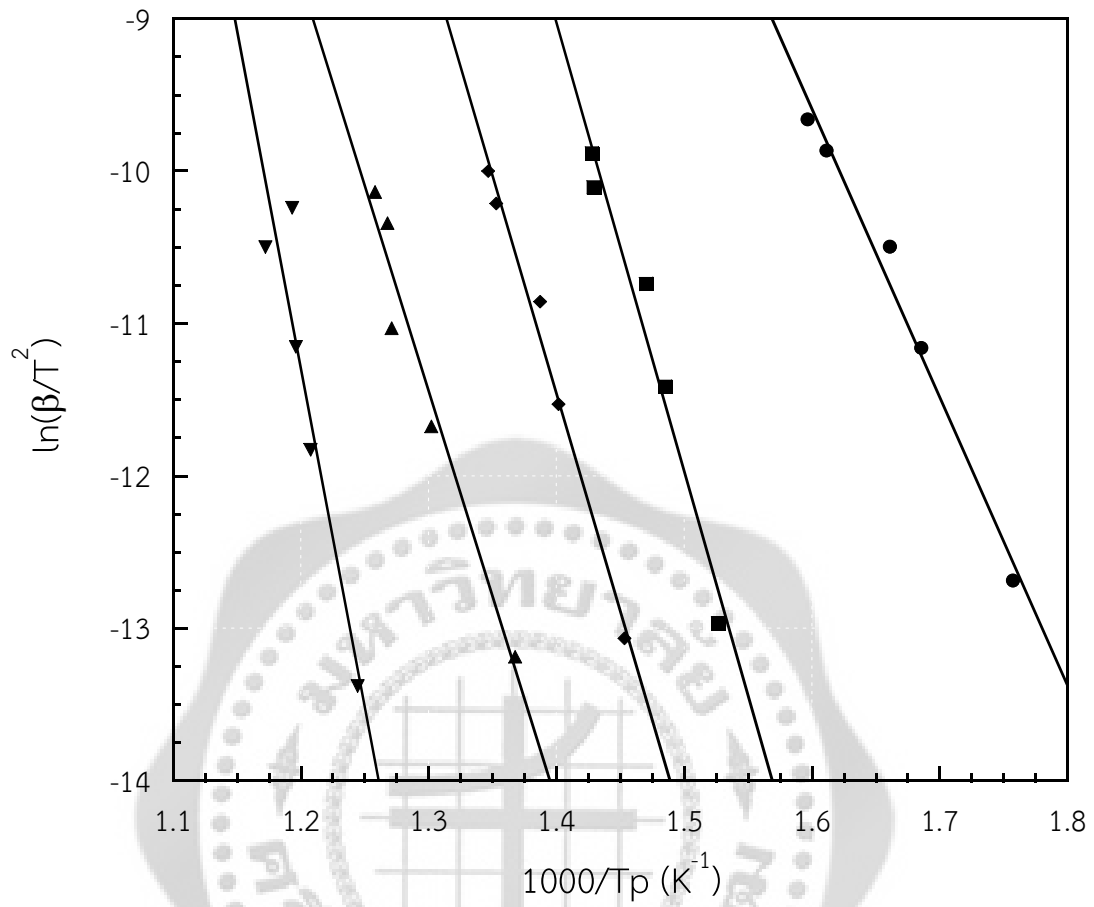
รูปที่ 4.4 TGA thermograms ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ: (●) 1°C/min, (■) 5°C/min, (◆) 10°C/min, (▲) 20°C/min และ (▼) 25°C/min



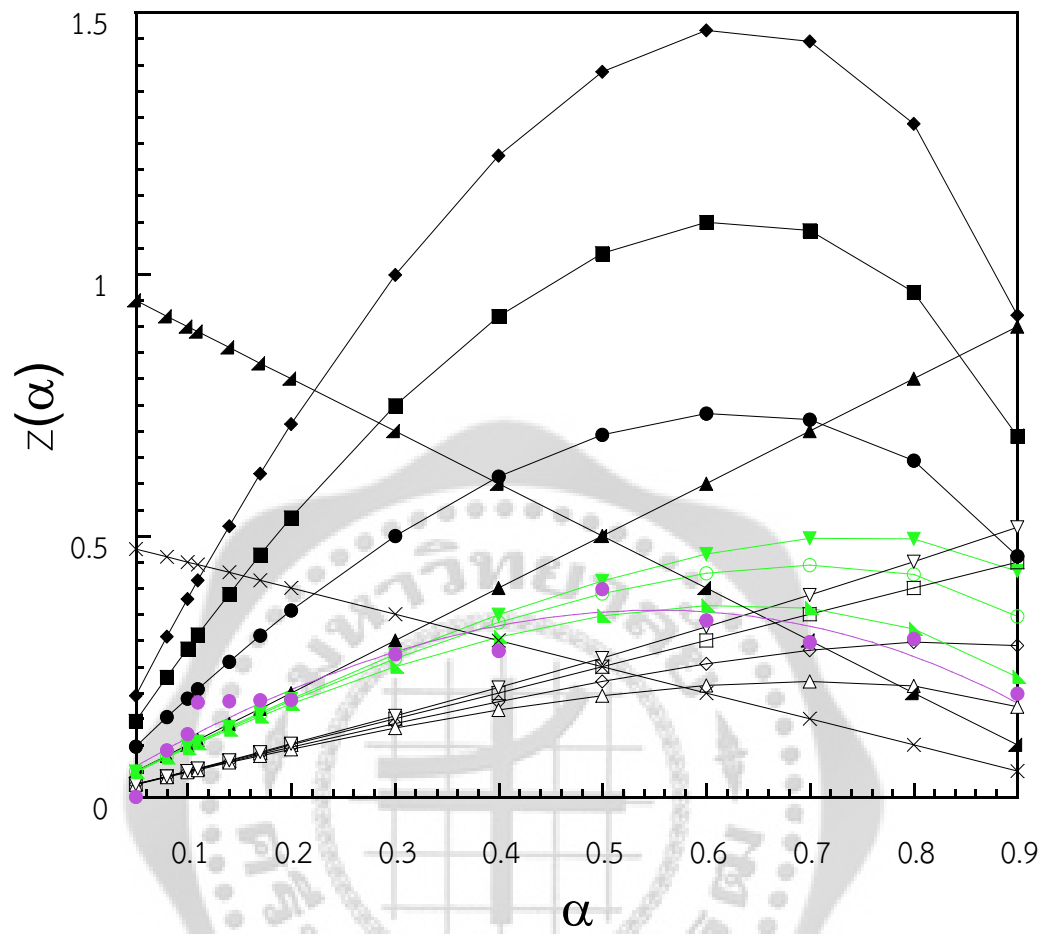
รูปที่ 4.5 TGA thermograms ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล (a) พอลิเบนซอกซาซีน (b)



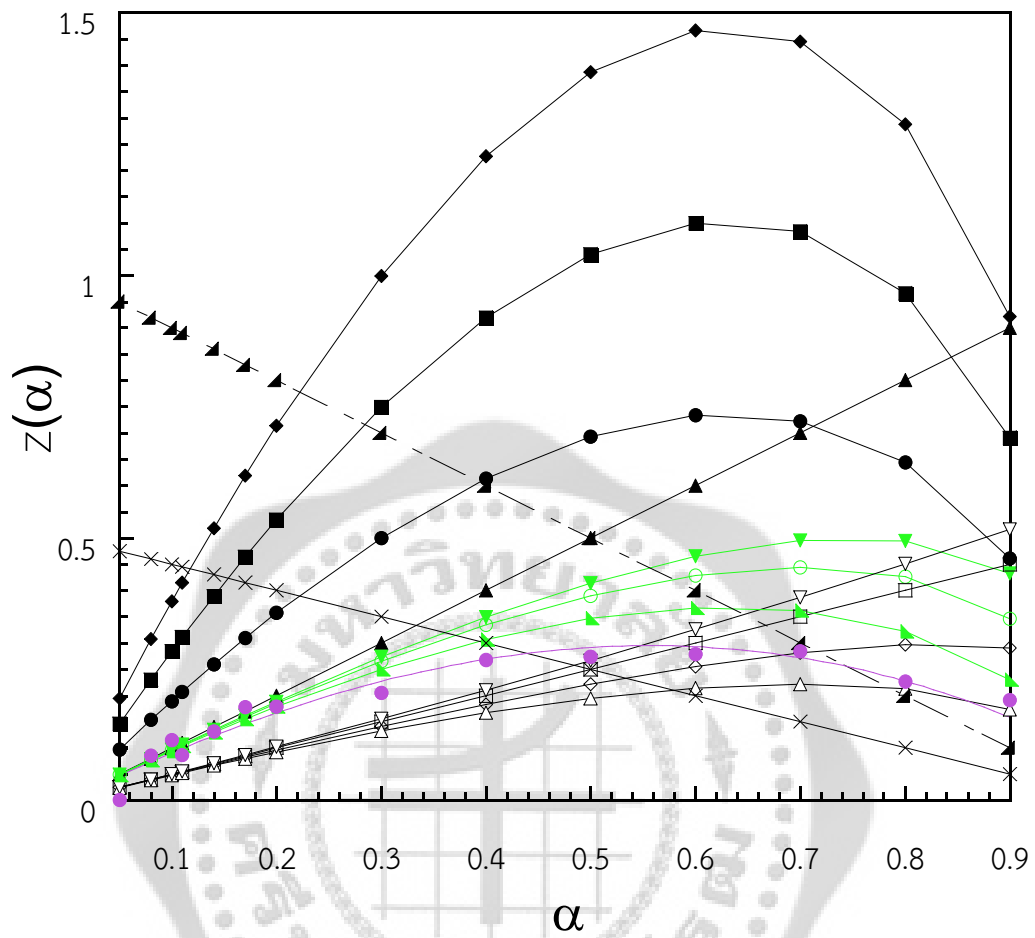
รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์อุณหภูมิขั้นสัดส่วนการสลายตัวของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล กับ อุณหภูมิ เมื่อ $\beta = 20$ °C/min (●) ข้อมูลการทดลอง, (—) ข้อมูลจากการใช้โปรแกรม Peak Fit ในการแยกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน



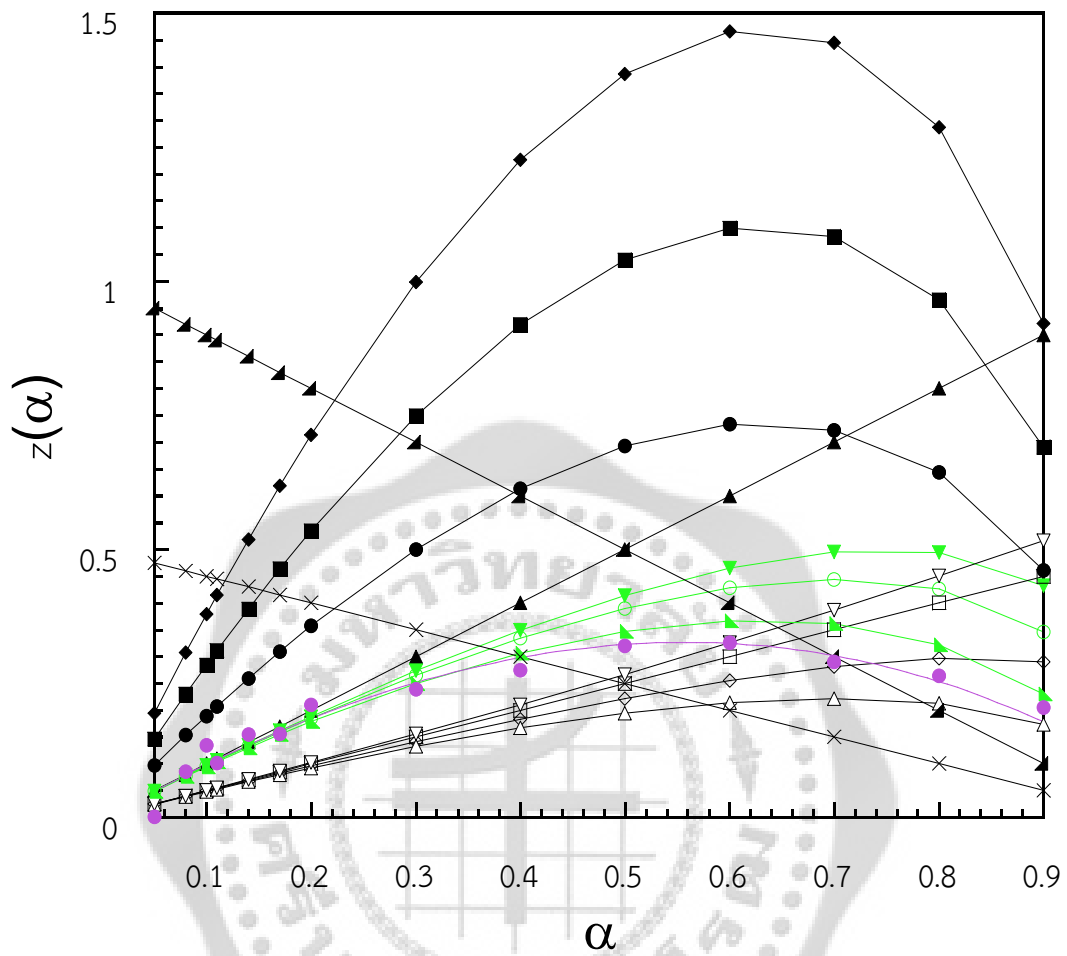
รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\beta/T_p^2)$ กับ $1000/T_p$ เมื่อ $\beta = 1, 5, 10, 20$ และ $25^\circ\text{C}/\text{min}$ ของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล : (●) Peak 1, (■) Peak 2, (◆) Peak 3, (▲) Peak 4, (▼) Peak 5



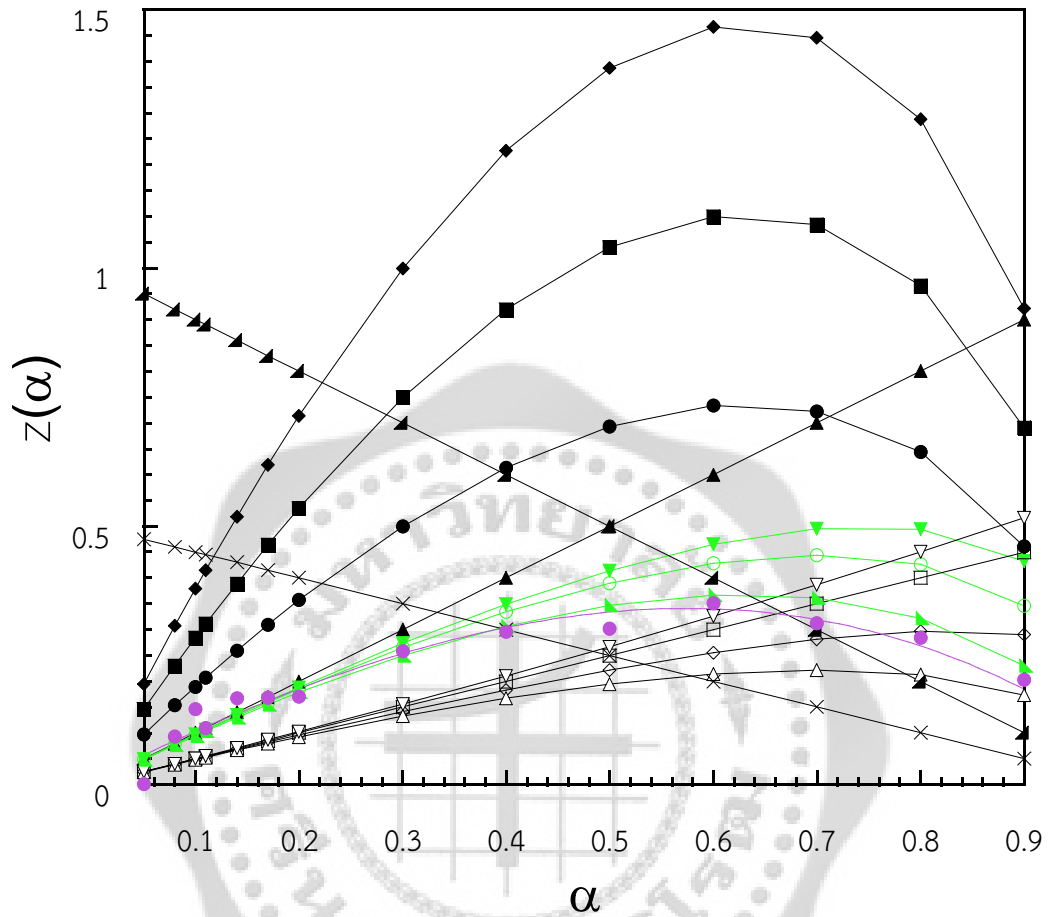
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง $Z(\alpha)$ กับ α ของการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนที่ 1 ของวัสดุ โคลิโพลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล : (●) A2, (■) A3, (◆) A4, (▲) R1, (▼) R2, (○) R3, (□) D1, (◇) D2, (△) D3, (▽) D4, (▲) F1, (▲) F2, (×) F3, (●) Experimental,



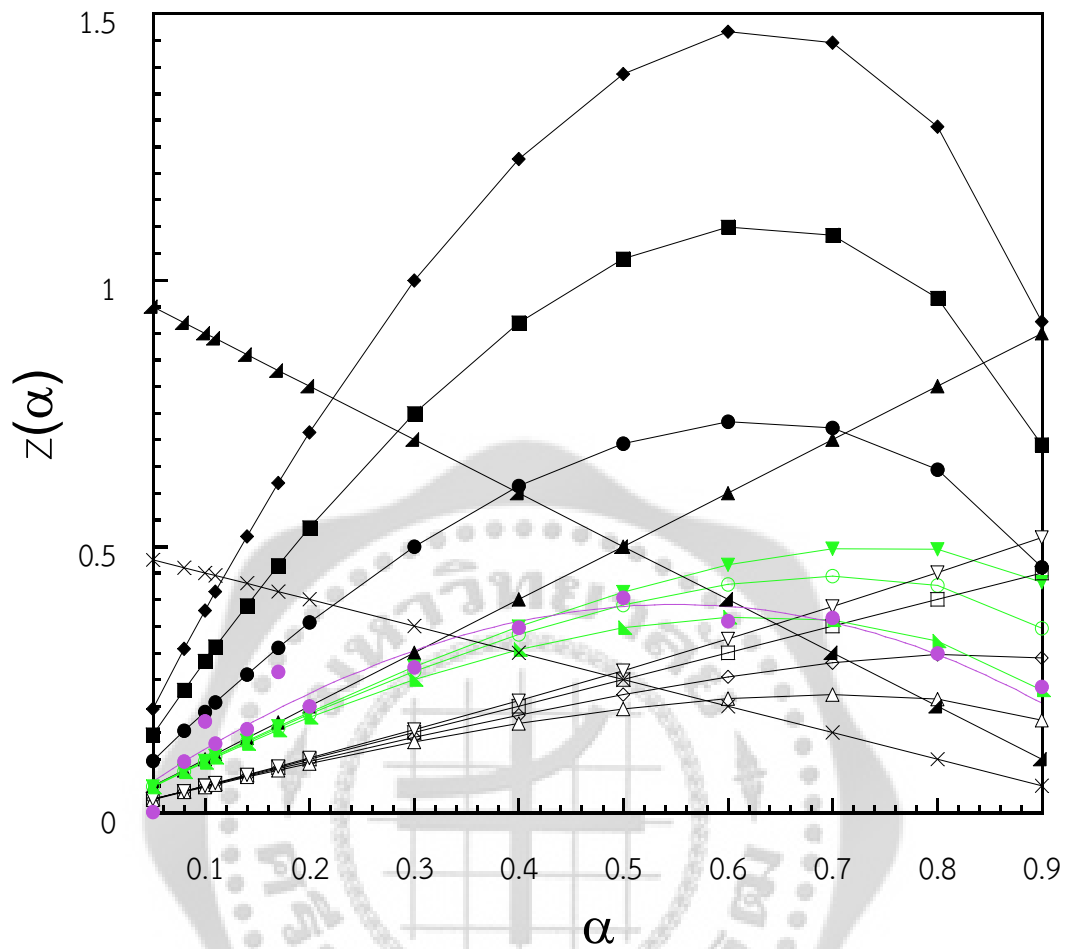
รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง $Z(\alpha)$ กับ α ของการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนที่ 2 ของวัสดุ
 โคลิโพลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล : (●) A2, (■) A3, (◆) A4, (▲) R1, (▼) R2, (○) R3,
 (□) D1, (◇) D2, (△) D3, (▽) D4, (▲) F1, (▲) F2, (×) F3, (●) Experimental,



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่าง $z(\alpha)$ กับ α ของการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนที่ 3 ของวัสดุ โคลพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมด : (●) A2, (■) A3, (◆) A4, (▲) R1, (▼) R2, (○) R3, (□) D1, (◇) D2, (△) D3, (▽) D4, (▲) F1, (▲) F2, (×) F3, (●) Experimental,



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่าง $Z(\alpha)$ กับ α ของการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนที่ 4 ของวัสดุ
 โคลิโพลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล : (●) A2, (■) A3, (◆) A4, (▲) R1, (▼) R2, (○) R3,
 (□) D1, (◇) D2, (△) D3, (▽) D4, (▲) F1, (▲) F2, (×) F3, (●) Experimental,



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง $Z(\alpha)$ กับ α ของการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนที่ 5 ของวัสดุ โคลิโพลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมด : (●) A2, (■) A3, (◆) A4, (▲) R1, (▼) R2, (○) R3, (□) D1, (◇) D2, (△) D3, (▽) D4, (▲) F1, (▲) F2, (×) F3, (●) Experimental,

บทที่ 5

สรุป อภิปรายผลและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์เกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ระหว่างเบนซอกซาซีนเรซิน (BA-a) และสารประเภทไดแอนไฮไดรด์ชนิด 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ชนิด Thermogravimetric Analysis (TGA) ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง BA-a:BTDA = 1.5:1 เนื่องจากโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นให้สมบัติทางความร้อน เช่น อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนที่สูงและมีความสามารถในการทนการติดไฟได้ดี

จากการวิเคราะห์ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล พบว่า ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ประกอบด้วย 5 ขั้นตอน แต่ละขั้นตอนค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ซึ่งวิเคราะห์ด้วยวิธีทางจลนพลศาสตร์ดังต่อไปนี้ Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa และ Coats-Redfern จากการวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ด้วยวิธี Kissinger จะได้ว่าให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทางความร้อนทั้ง 5 ขั้นตอน ดังนี้คือ 157, 244, 237, 224 และ 368 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ด้วยวิธี Flynn-Wall-Ozawa จะได้ว่าให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทางความร้อนทั้ง 5 ขั้นตอน ดังนี้คือ 151, 232, 228, 217 และ 352 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ และจากการวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ด้วยวิธี Coats-Redfern จะได้ว่าให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทางความร้อนทั้ง 5 ขั้นตอน ดังนี้คือ 171, 222, 251, 291 และ 340 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ โดยค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทางความร้อนทั้ง 5 ขั้นตอนของวิธีวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ทั้ง 3 วิธีแนวโน้มเป็นไปในทิศทางเดียวกัน นอกจากนี้รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ทั้ง 5 ขั้นตอน ซึ่งทำการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ด้วย Criado method จะได้ว่าขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนทั้ง 5 ขั้นตอนของวัสดุโคพอลิเมอร์มีรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนเป็นรูปแบบ F1 (Random nucleation with one nucleus on the individual particle) คือ วัสดุโคพอลิเมอร์มีการสลายตัวทางความร้อนโดยสุ่มนิวเคลียสหนึ่งนิวเคลียสในแต่ละอนุภาค

บรรณานุกรม

- [1] X. Ning and H. Ishida, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **32**, 921 (1994).
- [2] X Ning and H. Ishida, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **32**, 1121 (1994).
- [3] H. Ishida and S. Rimdusit, *Thermochim. Acta*, **320**, 177 (1998).
- [4] H. Ishida and D.J. Allen, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **34**, 1019 (1996).
- [5] H. Ishida and H.Y. Low, *Macromolecules*, **30**, 1099 (1997).
- [6] S.B. Shen and H. Ishida, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **37**, 3257 (1999).
- [7] Z. Brunovska and H. Ishida, *Thermochim. Acta*, **357**, 195 (2000).
- [8] H. Ishida and D.P. Sanders, *Macromolecules*, **33**, 8149 (2000).
- [9] H. Ishida and D.P. Sanders, *U.S. Pat. 6,160,079* (2000).
- [10] H. Ishida, *US Pat. 5,543,516* (1996).
- [11] S. Rimdusit, W. Tanthapanichakoon, C. Jubsilp. *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**,1240 (2006).
- [12] S. Rimdusit, N. Kampangsaeree, W.Tanthapanichakoon, T. Takechi,
- [13] H. Ishida, D.P. Sanders. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **38**, 3289 (2000).
- [14] K.S.S. Kumar, C.P.R. Nair, T.S. Radhakrishnan, K.N. Ninan., *Eur. Polym. J.*, **43**, 2504 (2007).
- [15] B.Kiskan, Y.Yagci. *Polymer.*, **49**, 2455 (2008).
- [16] S. Rimdusit and H. Ishida, *Polymer*, **41**, 7941 (2000).
- [17] S. Rimdusit and H. Ishida, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **38**, 1687 (2000).
- [18] H. Ishida and S. Rimdusit, *U.S. Pat. 6,207,786* (2001).
- [19] H. Ishida, and D.J. Allen, *Polymer*, **37**, 4487 (1996).
- [20] T. Takeichi, Y. Guo, and T. Agag, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **38**, 4165 (2000).
- [21] T. Takeichi, and Y. Guo, *Polym. J.*, **33**, 437 (2001).
- [22] T. Takeichi, T. Agag, and R. Zeidam, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **39**, 2633 (2001).
- [23] T. Agag, and T. Takeichi, *High Perform. Polym.*, **13**, S327 (2001).
- [24] Ramsiri, B., Jubsilp, C., and Rimdusit, S., Proceeding of Asian Conference on Thermal Analysis and Applications (ASTA 2009) Dec. 17-18, 2009. Bangkok, Thailand, p.90.
- [25] Ramsiri, B., Jubsilp, C., and Rimdusit, S., Proceeding of 2nd Thailand-Japan International Academic Conference (TJIA 2009), Nov. 20, 2009. Kyoto, Japan, p. 31.
- [26] Jubsilp C, Takeichi T, and Rimdusit S, Proceeding of 1st Thailand-Japan International Academic Conference (TJIA 2008), Nov. 21, 2008. Tokyo, Japan, p. 101.
- [27] S. Tiptipakorn, S. Damrongsakkul, S. Ando, K. Hemvichian and S. Rimdusit, *Polym. Degrad. Stabili.*, **92**, 1265 (2007).
- [28] H. Kim and H. Ishida *J. Phys. Chem. A* **106**, 3271 (2002).
- [29] H. Ishida and T. Agag, Handbook of Benzoxazine Resins, Elsevier, New York, 2011.
- [30] Jain, V. Choudhary, K. Narula. *J. Appl. Polym. Sci.* **105**, 3804 (2007).

- [31] T. Takeichi, Y. Guo, S. Rimdusit. *Polymer*. **46**, 4909 (2005).
- [32] H. Ishida, S. Ohba. *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1670 (2006).
- [33] S. Rimdusit, S. Pirstpindvong, W. Tanthapanichakoon, S. Damrongsakku,. *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 288 (2005).
- [34] H. Ardhyananta, M.H. Wahid, M. Sasaki, T. Agag, T. Kawauchi, H. Ismail, T. Takeichi. *Polymer*, **49**, 585 (2008).
- [35] T. Takeichi, Y. Saito, T. Agag, H. Muto, T. Kawauchi. *Polymer*, **49**, 1173 (2008).
- [36] Y.X. Wang and H. Ishida, *Polymer*, **40**, 4563 (1999).
- [37] K. Hemvichian, A. Laobuthee, S. Chirachanchai and H. Ishida, *Polym. Degrad. Stabili.*, **76**, 1 (2002.)
- [38] S.J. Evans, P.J. Haines and G.A. Skinner, *Thermochim Acta*, **278**, 77 (1997).
- [39] S.J. Evans, P.J. Haines and G.A. Skinner, *Thermochim Acta*, **291**, 43 (1997).



ภาคผนวก



ภาคผนวกย่อย ก

ผลผลิตจากงานวิจัย
(Outputs from this research)



ภาคผนวกย่อย ข

คณะผู้วิจัย

คณะผู้ทำวิจัย

1. ชื่อสกุล นาย/นาง/นางสาว/อื่น ๆ จันจิรา จับศิลป์ หัวหน้าโครงการวิจัย
ผู้รับทุน
- สังกัด คณะ/สถาบัน/สำนัก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
ศรีนครินทรวิโรฒ
มหาวิทยาลัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
ที่ตั้ง มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
คลอง 16 อำเภอ อองครักษ์ จังหวัด นครนายก 26120
โทรศัพท์ที่ทำงาน 02-649-5000 ต่อ 22069, 22119 โทรสาร 037-322608
อีเมลล์ chanchira@swu.ac.th
2. ชื่อสกุล นาย/นาง/นางสาว/อื่น ๆ ศราวุธ ริมดสิต
สังกัด คณะ/สถาบัน/สำนัก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
มหาวิทยาลัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
ที่ตั้ง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พญาไท ปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330
โทรศัพท์ที่ทำงาน 02-218-6862 โทรสาร 02-218-6877
อีเมลล์ sarawut.r@chula.ac.th
3. ชื่อสกุล นาย/นาง/นางสาว/อื่น ๆ ธนชาติ โชติจารุมนีวงศ์
สังกัด คณะ/สถาบัน/สำนัก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
ศรีนครินทรวิโรฒ
มหาวิทยาลัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
ที่ตั้ง มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
คลอง 16 อำเภอ อองครักษ์ จังหวัด นครนายก 26120
โทรศัพท์ที่ทำงาน 02-649-5000 ต่อ 22069 โทรสาร 02-649-5000 ต่อ 22071

4. ชื่อสกุล นาย/นาง/นางสาว/อื่น ๆ อรพรรณ บัตร์ยางนอก
สังกัด คณะ/สถาบัน/สำนัก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัย ศรีนครินทรวิโรฒ
ที่ตั้ง ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
คลอง 16 อำเภอ องค์กรักษ์ จังหวัด นครนายก 26120
โทรศัพท์ที่ทำงาน 02-649-5000 ต่อ 22069 โทรสาร 02-649-5000 ต่อ 22071

