

๖๖๐.๒๙๖๔

ก๒๓๘๒

ร.๒



รายงานฉบับสมบูรณ์

ทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ 2554

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) ผลของสารอะโรมาติกคาร์บอกซิลิกไดแอนไฮไดรด์
ต่อจลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของ
พอลิเบนซอกซาซีน

(ภาษาอังกฤษ) Effect of Aromatic Carboxylic Dianhydride
on Thermal Degradation Kinetic of
Polybenzoxazine

4 ต.ค. 2555

โดย อาจารย์ ดร. จันจิรา จัปศิลป์ และคณะ

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

S 117679

บทคัดย่อภาษาไทย

งานวิจัยศึกษาผลของสารไดแอนไฮไดร 3 ชนิด BTDA, s-BPDA และ PMDA ต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a)-ไดแอนไฮไดร โดยใช้เครื่องมือ Thermogravimetric analysis (TGA) ที่อัตราการให้ความร้อน (β) 5-20 องศาเซลเซียสต่อ นาที ในบรรยากาศอาร์กอน จากการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด พบว่า โคพอลิเมอร์ผสมทั้ง 3 ชนิดมีการสลายตัวทางความร้อน 5 ขั้นตอน ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) เฉลี่ยของโคพอลิเมอร์ที่ดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮไดร 3 ชนิด BTDA, s-BPDA และ PMDA จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีจลนพลศาสตร์ Composite kinetic มีค่าเท่ากับ 202, 203 และ 197 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ และจากการวิเคราะห์ด้วยวิธีจลนพลศาสตร์ Integral master plot จะได้ว่า กลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนในแต่ละขั้นตอนของโคพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิดมีรูปแบบเป็นแบบโดยสุ่มสลายตัวของแต่ละนิวเคลียส (Random nucleation with one nucleus on the individual particle, F1)

ABSTRACT

Effects of dianhydrides i.e. BTDA, s-BPDA, and PMDA on thermal degradation kinetic of bisphenol-A-aniline based polybenzoxazine (PBA-a) copolymers were investigated by using non-isothermal thermogravimetric analysis (TGA) at various heating rates in the range of $5\text{--}20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under argon atmosphere. The DTG thermograms of the polybenzoxazine modified with BTDA, s-BPDA, and PMDA exhibited five stages of thermal degradation reaction. The BTDA, s-BPDA and PMDA-modified polybenzoxazine copolymers exhibited activation energy (E_a) values of the thermal degradation process determined by Composite kinetic method of 202, 203, and 197 kJ mol^{-1} , respectively. Furthermore, the appropriate conversion model of the degradation processes was also examined by Integral master plot method. The determination of the degradation reaction mechanism or type of solid state reaction of the five stages of the polybenzoxazine copolymers is accounted by random nucleation model with one nucleus on the individual particle (F1).

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง“ผลของสารอะโรมาติกคาร์บอกซิลิกไดแอนไฮไดรต์ต่อจลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีน” ได้รับทุนสนับสนุนดังต่อไปนี้

ทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ 2554 สัญญาเลขที่ 216/2554

ทุนร่วมสนับสนุนการวิจัย Matching-Fund กับแหล่งทุนภายนอก จากเงินกองทุนพัฒนามหาวิทยาลัยประจำปี 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)

100th Anniversary of Chulalongkorn University Academic Funding through Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ดร. จันจิรา จัปศิลป์และคณะ

23 กรกฎาคม 2555

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 การวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ของวัสดุของแข็ง	4
2.2 วิธีทางจลนพลศาสตร์	5
2.3 กลไกการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนโคพอลิเมอร์	8
2.4 สารไดแอนไฮไดรด์	12
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	13
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย	17
3.1 อุปกรณ์และสารเคมี	17
3.2 วิธีการทดลอง	17
3.3 การวิเคราะห์ข้อมูลการทดลอง	18
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล	19
4.1 ผลของชนิดไดแอนไฮไดรด์ต่อเสถียรภาพทางความร้อนของระบบพอลิเบนซอกซาซีน-ไดแอนไฮไดรด์	19
4.2 การวิเคราะห์ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของระบบพอลิเบนซอกซาซีน-ไดแอนไฮไดรด์โคพอลิเมอร์	19
4.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์พอลิเบนซอกซาซีนและสารไดแอนไฮไดรด์	22
บทที่ 5 สรุป อภิปรายผลและข้อเสนอแนะ	64
บรรณานุกรม	65
ภาคผนวก	67
ภาคผนวกย่อย ก ผลผลิตจากงานวิจัย	68
ภาคผนวกย่อย ข คณะผู้วิจัย	69

บัญชีตาราง

	หน้า
2.1 Algebraic expressions of $g(\alpha)$ and $f(\alpha)$ for the most common mechanisms operating in the solid state reactions	7
2.2 สมบัติของพอลิเมอร์คุณภาพสูงที่สำคัญเปรียบเทียบกับสมบัติของพอลิเบนซอกลูซีน	8
4.1 เสถียรภาพทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	25
4.2 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้ Coats-Redfern method ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA=1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	26
4.3 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้ Coats-Redfern method ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA=1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	27
4.4 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้วิธี Composite kinetic ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA=1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	28
4.5 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้ Coats-Redfern method ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	29
4.6 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้ Coats-Redfern method ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	30
4.7 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้ Composite kinetic method ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $5-20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	31
4.8 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้ Coats-Redfern method ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:PMDA=1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	32
4.9 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้วิธี Coats-Redfern ของโคพอลิเมอร์ BA-a:PMDA=1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	33
4.10 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้วิธี Composite kinetic ของโคพอลิเมอร์ BA-a:PMDA=1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	34
4.11 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์และกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนเฉลี่ยทั้ง 5 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA, PBA-a:s-BPDA, PBA-a:PMDA	35

บัญชีภาพประกอบ

	หน้า
2.1 การสังเคราะห์และการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของเบนซอกซาซีนเรซิน BA-a)	9
2.2 Derivatives ของน้ำหนักสารที่เหลือของ BA-a and 22P-a จาก TGA thermograms ของการสลายตัวทางความร้อนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	9
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนในขั้นตอนที่ 1	10
2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนในขั้นตอนที่ 1	11
2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนในขั้นตอนที่ 1	11
2.6 โครงสร้างของสารไดแอนไฮไดรด์ BTDA, s-BPDA และ PMDA	12
2.7 DTG curve and individual contributions at heating rate 20 °C min ⁻¹ (a) PBA-a, (b) SPI, (c) PBA-a/SPI = 25:75 wt%	14
2.8 The comparison between the experimentally obtained differential ($d\alpha/dT - T$) degradation curves (Color curves) and the calculated $d\alpha/dT - T$ degradation curves (Symbol curves), using with the following 'kinetic triplet' as $Ea = 193.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 9.82 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ and $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{3/2}$	16
4.1 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ระบบ PBA-a, BA-a:BTDA = 1.5: 1 โมล, BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล, BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล ที่ $\beta = 20^\circ\text{C min}^{-1}$	36
4.2 TGA เทอร์โมแกรมของโคพอลิเมอร์และผลต่างน้ำหนักตัวอย่างที่หายไปต่ออุณหภูมิ (dW/dt) ของระบบ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$	37
4.3 TGA เทอร์โมแกรมของโคพอลิเมอร์และผลต่างน้ำหนักตัวอย่างที่หายไปต่ออุณหภูมิ (dW/dt) ของระบบ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$	38
4.4 TGA เทอร์โมแกรมของโคพอลิเมอร์และผลต่างน้ำหนักตัวอย่างที่หายไปต่ออุณหภูมิ (dW/dt) ของระบบ BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$	39
4.5 Differential thermal analysis (DTA) ของโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) และสารไดแอนไฮไดรด์ชนิด BTDA ที่อัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$	40
4.6 Differential thermal analysis (DTA) ของโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) และสารไดแอนไฮไดรด์ชนิด s-BPDA ที่อัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$	41
4.7 Differential thermal analysis (DTA) ของโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) และสารไดแอนไฮไดรด์ชนิด PMDA ที่อัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$	42
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ (Coats-Redfern method) ที่ $\beta = 20^\circ\text{C min}^{-1}$ ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:BPDA เมื่อใช้ F1 model	43

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

	หน้า
4.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\beta g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ (Composite kinetic method) ที่ $\beta = 5-20^\circ\text{C min}^{-1}$ ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:BPDA เมื่อใช้ F1 model	44
4.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ (Coats-Redfern method) ที่ $\beta = 20^\circ\text{C min}^{-1}$ ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:s-BPDA เมื่อใช้ F1 model	45
4.11 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\beta g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ (Composite kinetic method) ที่ $\beta = 5-20^\circ\text{C min}^{-1}$ ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:s-BPDA เมื่อใช้ F1 model	46
4.12 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ (Coats-Redfern method) ที่ $\beta = 20^\circ\text{C min}^{-1}$ ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:PMDA เมื่อใช้ F1 model	47
4.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\beta g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ (Composite kinetic method) ที่ $\beta = 5-20^\circ\text{C min}^{-1}$ ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:PMDA เมื่อใช้ F1 model	48
4.14 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน $5-20^\circ\text{C min}^{-1}$ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 1 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล	49
4.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน $5-20^\circ\text{C min}^{-1}$ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 2 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล	50
4.16 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน $5-20^\circ\text{C min}^{-1}$ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 3 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล	51
4.17 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน $5-20^\circ\text{C min}^{-1}$ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 4 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล	52
4.18 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), D3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน $5-20^\circ\text{C min}^{-1}$ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 5 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล	53

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

	หน้า
4.19 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20°C min ⁻¹ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 1 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล	54
4.20 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20°C min ⁻¹ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 2 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล	55
4.21 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20°C min ⁻¹ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 3 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล	56
4.22 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20°C min ⁻¹ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 4 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล	57
4.23 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), D3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20°C min ⁻¹ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 5 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล	58
4.24 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20°C min ⁻¹ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 1 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล	59
4.25 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20°C min ⁻¹ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 2 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล	60
4.26 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20°C min ⁻¹ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 3 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล	61

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

	หน้า
4.27 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน $5-20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 4 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล	62
4.28 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), D3 model (เส้นทึบ สีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน $5-20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ในการสลายตัว ขั้นตอนที่ 5 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล	63



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญ

เนื่องด้วยในปัจจุบันความต้องการพอลิเมอร์ในอุตสาหกรรมมีเพิ่มมากขึ้น เช่น ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic packaging) ฉนวนกันความร้อน สารเคลือบผิววัสดุ และตัวประสานในพอลิเมอร์คอมพอสิต เป็นต้น ซึ่งพอลิเมอร์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมดังกล่าวข้างต้นจะต้องมีคุณสมบัติที่ดี ยกตัวอย่างเช่น มีความเสถียรทางความร้อนที่อุณหภูมิสูง โดยการที่จะพัฒนาวัสดุพอลิเมอร์ให้มีสมบัติทางความร้อนที่ต้นนั้นสามารถทำได้ 2 วิธีด้วยกันคือ วิธีแรกคือการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่เพื่อให้ได้สมบัติทางความร้อนที่ต้องการ และวิธีที่สองคือการทำพอลิเมอร์ผสม (Polymer blend), พอลิเมอร์อัลลอย (Polymer alloy) หรือพอลิเมอร์คอมพอสิต (Polymer composite)

พอลิเบนซอกซาซีนเป็นพอลิเมอร์ชนิดใหม่ประเภทเทอร์โมเซตตระกูลเดียวกันกับฟีนอลิกเรซิน สังเคราะห์จากสารตั้งต้น 3 ชนิด คือ ฟีนอล แอลดีไฮด์และเอมีน และเนื่องจากเบนซอกซาซีนเรซินสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย มีต้นทุนการผลิตต่ำ มีโครงสร้างโมเลกุลที่สามารถดัดแปลงให้สมบัติตามต้องการได้หลากหลาย (Molecular design flexibility) [1,2] สมบัติที่เด่นหลายประการ เช่น มีความหนืดค่อนข้างต่ำทำให้สามารถเติมสารเติมได้ในปริมาณที่สูงและใช้งานได้ง่ายในกระบวนการขึ้นรูป [3] และในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์หรือปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) ใช้เพียงความร้อน (Self-polymerized upon heating) [1-9] ไม่ต้องใช้ตัวทำแข็ง (Curing agent or hardener) และไม่เกิดผลพลอยได้ (By-products) จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ทำให้ไม่เกิดปัญหาการเกิดฟองอากาศในชิ้นงาน มีค่าการขยายตัวทางความร้อนใกล้ศูนย์ (Near-zero shrinkage) [4,5] ทำให้ลดปัญหาการเกิดความเค้นในชิ้นงานจากปฏิกิริยาการบ่ม นอกจากนี้โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเบนซอกซาซีนนั้นยังสามารถทำการดัดแปรได้ง่ายโดยการเปลี่ยนชนิดของสารตั้งต้นคือ สารกลุ่มฟีนอลและกลุ่มเอมีน ซึ่งทำให้ได้พอลิเมอร์ที่แสดงสมบัติที่ค่อนข้างกว้างสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลาย มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง (High thermal stability) ค่าการดูดซึมน้ำต่ำ [3,4] ทนไฟ (Low flammability) [6-9] ไม่ปล่อยสารพิษและปลดปล่อยความร้อนน้อยระหว่างการเผาไหม้ มีสมบัติยึดติดกับพื้นผิวต่างๆ ได้ดี นอกจากนี้ วิธีการสังเคราะห์เบนซอกซาซีนเรซินได้มีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์จากวิธีที่มีการใช้ตัวทำละลายดังมีในรายงานการประดิษฐ์ 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] จึงทำให้ได้มโนเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูงซึ่งถือเป็นก้าวสำคัญในการนำเรซินชนิดนี้มาใช้งานในเชิงการค้า เนื่องจากการสังเคราะห์เรซินโดยไม่ใช้ตัวทำละลายทำให้ลดต้นทุนในการผลิตได้มากซึ่งช่วยลดผลกระทบที่มีต่อสถานะแวดล้อมจากการไม่ใช้ตัวทำละลายลักษณะเฉพาะดังกล่าวเป็นสมบัติที่สำคัญที่ช่วยเสริมให้เบนซอกซาซีนเรซินเป็นตัวเลือกที่เหมาะสมที่จะนำมาเป็น

ส่วนประกอบในวัสดุต่างๆ เช่น การใช้เป็นเมทริกซ์ในวัสดุประกอบแต่งสำหรับทดแทนไม้ [13-15] หรือ เมทริกซ์ที่ใช้ร่วมกับเส้นใย [16-18,] เช่น เส้นใยคาร์บอนหรือเส้นใยอะรามิดเพื่อใช้ในงานด้านอากาศยาน หรือนงานด้านเกราะกันกระสุน ฯลฯ อย่างไรก็ตามพอลิเบนซอกซาซีนมีข้อด้อยคือ เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเปราะ และไม่สามารถงอหรือยืดหยุ่นได้ดี โดยเฉพาะพอลิเบนซอกซาซีนชนิดไบฟังก์ชันนอล เช่น ชนิดบิสฟีนอลเอ-อะนีนพอลิเบนซอกซาซีน (Bisphenol-A-aniline based polybenzoxazine, PBA-a) เป็นต้น ดังนั้นเพื่อเพิ่มความสามารถในการยืดหยุ่น และสมบัติทางความร้อน เช่น อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน (T_d) และความเสถียรภาพต่อความร้อนของพอลิเมอร์เบนซอกซาซีน สามารถทำได้โดยการผสมด้วยพอลิเมอร์ ชนิดอื่นๆ เช่น อีพอกซีเรซิน [4] พอลิไธไมด์ [19] พอลิไซลอกเซน [20] ยูรีเทน [21] เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการรายงานระบบที่มีการผสมสารประเภทไดแอนไฮไดรต์ในพอลิเบนซอกซาซีน [22] เช่น เบนโซฟีโนนเตตระคาร์บอกซิลิกไดแอนไฮไดรต์ 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีสมบัติที่ดีขึ้น กล่าวคือ ทนความร้อนได้สูงถึง 200-250 องศาเซลเซียส มีสมบัติทางกลที่ดี และพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความสามารถในการยืดหยุ่นได้ดีเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเบนซอกซาซีนพอลิเมอร์

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาผลของสารไดแอนไฮไดรต์ 3 ชนิดคือ 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), 3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride (s-BPDA) และ Pyromellitic dianhydride (PMDA) ต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีน-สารไดแอนไฮไดรต์โคพอลิเมอร์ ทำการทดสอบด้วยเครื่องมือ Thermalgravimetric analysis (TGA) ในสภาวะอุณหภูมิไม่คงที่ (Non-isothermal condition) โดยใช้วิธีทางจลนพลศาสตร์ดังต่อไปนี้คือ Coats-Redfern method, Composite kinetic method และ Integral master plot method ในการคำนวณพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ และกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation reaction model)

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

ศึกษาผลของชนิดของสารไดแอนไฮไดรต์ต่อค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์และกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของโพลีเอไมด์ระหว่างพอลิเบนซอกซาซีนและสารไดแอนไฮไดรต์

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1.3.1 สังเคราะห์สารเบนซอกซาซีนเรซินชนิดบิสฟีนอลเอ (Bisphenol A)-อะนิลีน (Aniline) โดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบไม่ใช้ตัวทำละลาย (Patented solventless method)

1.3.2 เตรียมโพลีเอไมด์พอลิเบนซอกซาซีน-สารไดแอนไฮไดรต์ที่สัดส่วนเบนซอกซาซีนเรซิน 1.5 โมล และสารไดแอนไฮไดรต์ 1 โมล

1.3.3 ทดสอบผลของสารไดแอนไฮไดรต์ 3 ชนิด คือ 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), 3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride (s-BPDA) และ Pyromellitic dianhydride (PMDA) ต่อเสถียรภาพทางความร้อนพอลิเบนซอกซาซีน-สารไดแอนไฮไดรต์โพลีเอไมด์ ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analysis (TGA)

1.3.4 ศึกษาผลของสารไดแอนไฮไดรต์ 3 ชนิด คือ 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), 3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride (s-BPDA) และ Pyromellitic dianhydride (PMDA) ต่อค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีน-สารไดแอนไฮไดรต์โพลีเอไมด์ โดยใช้วิธีวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ดังต่อไปนี้คือ Coats-Redfern method และ Composite kinetic method

1.3.5 ตรวจสอบกลไกการสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation reaction model) ของโพลีเอไมด์พอลิเอไมด์ชนิดพอลิเบนซอกซาซีนที่ดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮไดรต์ 3 ชนิด คือ 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), 3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride (s-BPDA) และ Pyromellitic dianhydride (PMDA) โดยใช้วิธีวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ดังต่อไปนี้คือ Integral master plot method

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ของวัสดุของแข็ง (Kinetic analysis of solid state)

สำหรับพฤติกรรมการสลายตัวของพอลิเมอร์จะมีความสัมพันธ์ตามสมมติฐานที่ว่า อัตราการเปลี่ยนแปลง ($d\alpha/dt$) ของพอลิเมอร์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของพอลิเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาสลายตัว สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

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

โดยค่าการเปลี่ยนแปลง (Conversion, α) เนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ สามารถหาได้จากสมการความสัมพันธ์ดังนี้

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

เมื่อ M_o คือ น้ำหนักของตัวอย่างตอนเริ่มต้น
 M_t คือ น้ำหนักของตัวอย่าง ณ เวลาใด ๆ
 M_f คือ น้ำหนักของตัวอย่างเมื่อสิ้นสุดการสลายตัว

เนื่องจากปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนเกี่ยวข้องกับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy, E_a) ดังนั้นค่าคงที่ของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน (k) ในสมการที่ (2.1) มีค่าเป็นไปตาม Arrhenius equation ดังนี้

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

แทนค่า k ในสมการที่ (1) จะได้ว่า

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

เมื่อพิจารณาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะแบบ Non-isothermal โดยการให้ความร้อนในอัตราที่คงที่ ($\beta = dT/dt$) จากสมการที่ (2.4) จะได้ว่า

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-Ea / RT) f(\alpha) \quad (2.5)$$

เมื่อ α คือ สัดส่วนการสลายตัวทางความร้อน
 β คือ อัตราการให้ความร้อน ($K \min^{-1}$)
 Ea คือ พลังงานก่อกัมมันต์ ($KJ \text{ mol}^{-1}$)
 A คือ ฟรี-เอ็กโพเนนเชียล แฟคเตอร์ ($\min^{-1}$)
 R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ ($8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol K})^{-1}$)
 T คือ อุณหภูมิ (K)
 $f(\alpha)$ คือ Thermal degradation reaction model

จากสมการที่ (2.4) และสมการที่ (2.5) สามารถเขียนได้เป็น

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

ทำการจัดรูปสมการที่ (2.6) และทำการอินทิเกรตจะได้ Integral conversion function, $g(\alpha)$ ดังนี้

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} f(\alpha)^{-1} d\alpha = A\beta^{-1} \int_0^T \exp(-Ea / RT) dT \quad (2.7)$$

2.2 วิธีทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic methods)

การวิเคราะห์หาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนคือค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy, Ea) และค่าฟรี-เอ็กโพเนนเชียล แฟคเตอร์ (Pre-exponential factor, A) รวมทั้งกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation reaction model, $f(\alpha)$) สามารถหาได้โดยใช้วิธีทางจลนพลศาสตร์ดังต่อไปนี้

2.2.1 Coats-Redfern method

สำหรับ Coats-Redfern method เป็นวิธีที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์หาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อน คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และค่าพรี-เอ็กโพเนนเชียลแฟกเตอร์ รวมทั้งกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน เนื่องจากสามารถคำนวณตัวแปรดังกล่าวได้ที่อัตราการให้ความร้อน (β) เพียงค่าเดียวแสดงดังสมการ (2.8)

$$\ln[g(\alpha)T^{-2}] = \ln\left(\frac{AR}{\beta Ea}\right) - \frac{Ea}{RT} \quad (2.8)$$

จากสมการที่ (2.8) ในแต่ละรูปแบบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแสดงในตารางที่ 2.1 จะเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[g(\alpha)T^{-2}]$ กับ $1/T$ ผลของค่าความชันและจุดตัดแกนตั้ง คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และค่าพรี-เอ็กโพเนนเชียลแฟกเตอร์ ตามลำดับ และทำการเลือกกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุพอลิเมอร์ โดยการพิจารณาจากค่า Linear correlation coefficient (R^2)

2.2.2 Composite kinetic method

วิธีวิเคราะห์ค่าทางจลนพลศาสตร์แบบคอมโพสิท (Composite kinetic method) เป็นวิธีที่ถูกดัดแปรมาจาก Coats-Redfern method โดยจะทำการวิเคราะห์ค่าทางจลนพลศาสตร์ที่มีการปรับเปลี่ยนอัตราการให้ความร้อน (β) ซึ่งจะสามารถหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และค่าพรี-เอ็กโพเนนเชียลแฟกเตอร์ รวมทั้งกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน แสดงดังสมการที่ (2.9)

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

จากสมการที่ (2.9) เขียนความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\beta g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ ที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ โดยทำการเปลี่ยนรูปแบบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบต่างๆ ซึ่งได้แสดงในตารางที่ 2.1 จะสามารถหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และค่าพรี-เอ็กโพเนนเชียลแฟกเตอร์ จากค่าความชันและจุดตัดแกนตั้ง ตามลำดับ ในแต่ละกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน และทำการเลือกกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน โดยพิจารณาจากค่า Linear correlation coefficient (R^2)

ข้อดีของสมการนี้ คือ ในการคำนวณหาค่าตัวแปรต่างๆ จะพิจารณาข้อมูล ณ อัตราการให้ความร้อนต่างๆ ซึ่งจะมีความแม่นยำมากขึ้นเมื่อเทียบกับ Coats-Redfern method ซึ่งพิจารณาข้อมูลจากอัตราการให้ความร้อนเพียงค่าเดียว

ตารางที่ 2.1 Algebraic expressions of $g(\alpha)$ and $f(\alpha)$ for the most common mechanisms operating in the solid state reactions

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	$1/(1-\alpha)^2$	$(1/2)(1-\alpha)^3$

2.2.3 Integral master plot method

สำหรับวิธี Integral master plot ใช้ในการตรวจสอบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวของความร้อนที่ทราบจากวิธีจลนพลศาสตร์อื่นๆ ในที่นี้คือ Coats-Redfern method และ Composite kinetic method ว่าสอดคล้องกันหรือไม่ หากผลที่ได้สอดคล้องกันจะแสดงค่าดังสมการที่ (2.10) ที่ค่า $0.05 < \alpha < 0.95$

$$\frac{g(\alpha)}{g(0.50)} = \frac{p(x)}{p(x_{0.50})} \tag{2.10}$$

โดย Senum and Yang (Perez-Maqueda and Criado, 2000) ได้กำหนด The fourth rational express of P(x) ดังสมการที่ (2.11)

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x} \frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \tag{2.11}$$

เมื่อ $x = Ea/RT$; Ea = constant

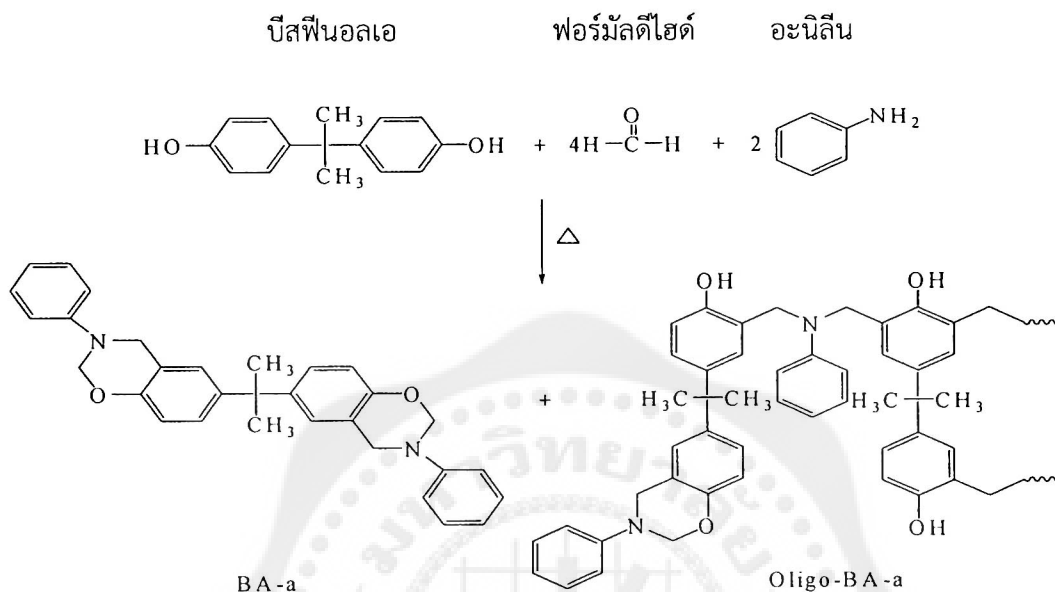
2.3 กลไกการสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation mechanism) ของพอลิเบนซอกซาซีนชนิดบิสฟีนอลเอ-อะนิลีน (Bisphenol-A-aniline based polybenzoxazine: PBA-a)

พอลิเบนซอกซาซีนชนิด PBA-a ซึ่งเป็นพอลิเบนซอกซาซีนชนิดไบฟังก์ชันนอล ประเภทเทอร์โมเซต ที่มีโครงสร้างแบบร่างแห (Network structure) มีสมบัติทางกล ทางความร้อนที่ดีเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์อื่นๆ ที่สำคัญ เช่น ฟีนอลิกและอีพอกซี แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติของพอลิเมอร์คุณภาพสูงที่สำคัญเปรียบเทียบกับสมบัติของพอลิเบนซอกซาซีน [27]

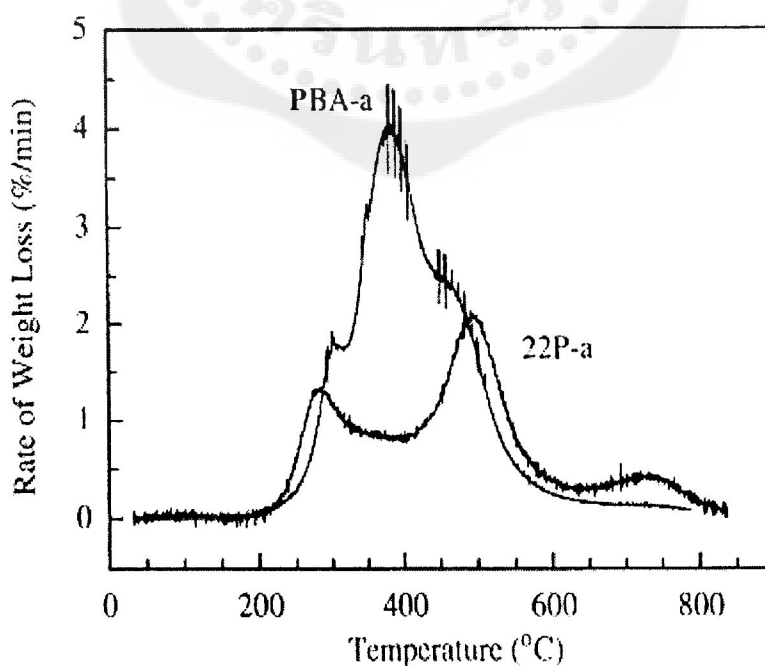
Property	BA-m Benzoxazine	BA-a Benzoxazine	Epoxy	Phenolic
Tensile Properties				
Modulus (GPa)	4.3	5.2	2.7	3.8
Strength (MPa)	44	64	59	48
Elongation at break (%)	1.0	1.3	4.5	1.8
Flexural Properties				
Modulus (GPa)	3.8	4.5	2.9	
Strength (MPa)	103	126	119	
Strain at break (%)	2.6	2.9	4.5	
Impact Strength (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 oC 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 (x 10 ⁴ cm ³ /cm ³ .°C)	2.1	1.7	2.3	
β (x 10 ⁶ cm/cm.cm.°C)	69	58	65	68
Glass transition temperature (°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 (x 10 ¹¹ cm ² /s)	3.6	0.5	7.2	

ในกระบวนการสังเคราะห์เบนซอกซาซีนเรซินจะประกอบด้วยสารตั้งต้นดังนี้คือ บิสฟีนอล-เอ (Bisphenol-A), ฟอรัลดีไฮด์ (Formaldehyde) และอะนิลีน (Aniline) และในกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันของเบนซอกซาซีนใช้เพียงความร้อนเท่านั้น แสดงดังรูปที่ 2.1



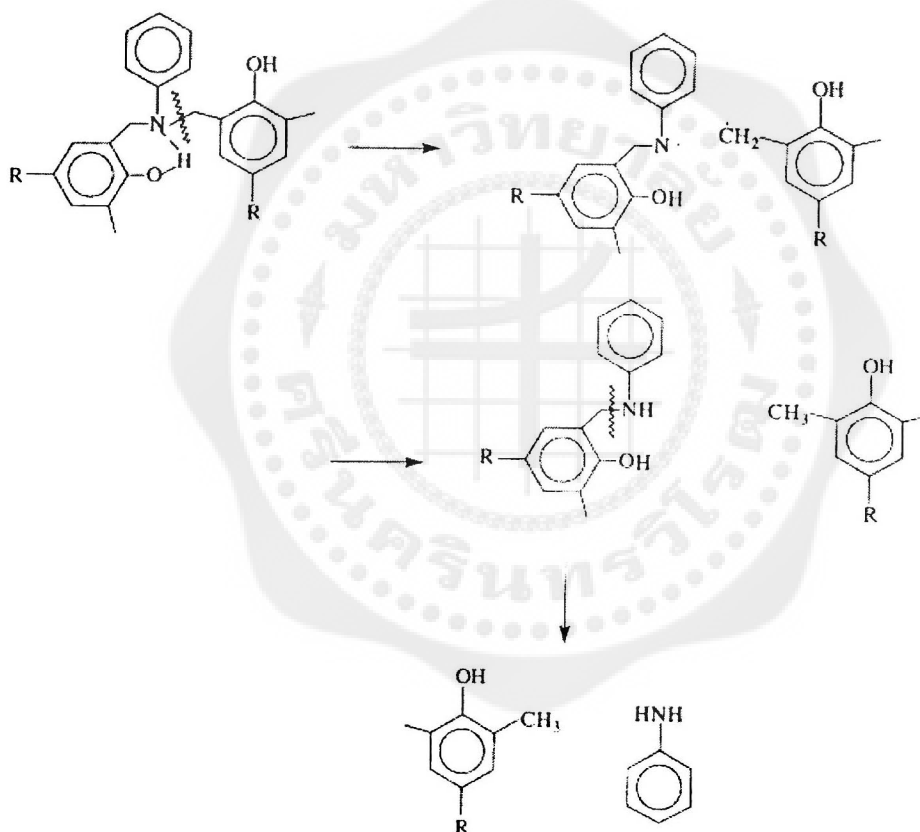
รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์และการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของเบนซอกซาซีนเรซิน BA-a) [23]

และจากการรายงานพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนชนิด PBA-a ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ พบว่าเกิดการสลายตัวทางความร้อนประกอบด้วย 3 ขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 2.2

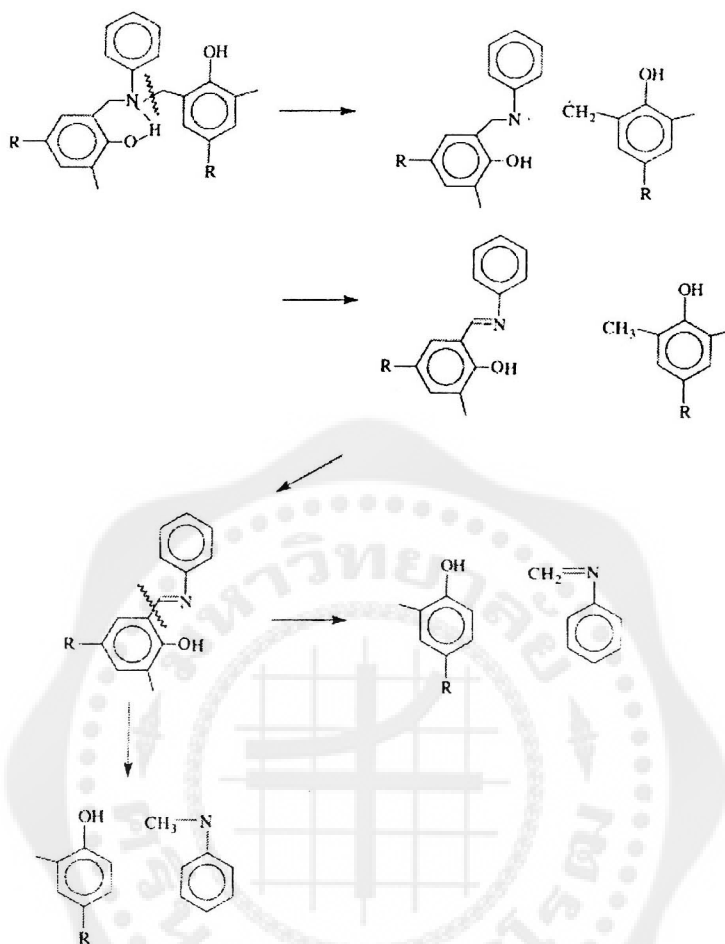


รูปที่ 2.2 Derivatives ของน้ำหนักสารที่เหลือของ BA-a and 22P-a จาก TGA thermograms ของการสลายตัวทางความร้อนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน [24]

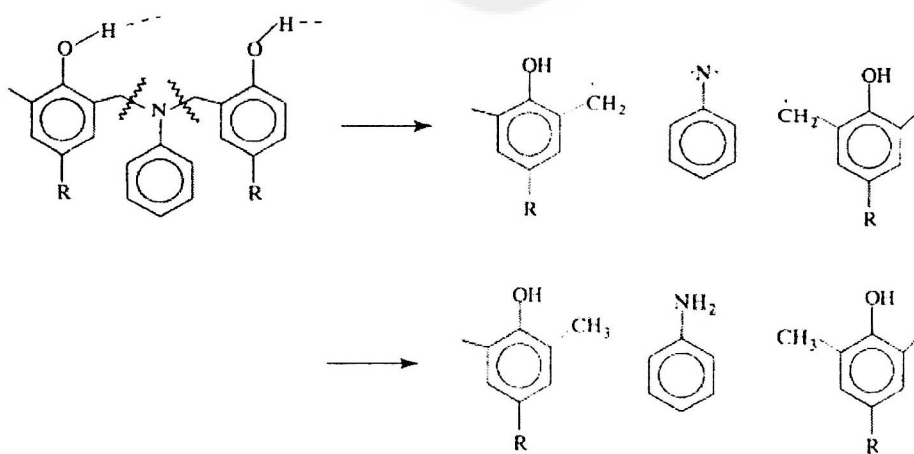
จากรูปที่ 2.2 จะเห็นได้ว่าขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนชนิด PBA-a มี 3 ขั้นตอนด้วยกันคือ ที่ 300°C , 388°C และ 450°C ซึ่งในขั้นตอนแต่ละขั้นตอนสามารถอธิบายได้ดังนี้คือ ที่อุณหภูมิ 300°C จะเกิดการปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนตรงตำแหน่ง Mannich bridge ที่อุณหภูมิ 388°C จะเกิดการปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนตรงตำแหน่ง Isopropylidene group และในขั้นตอนที่ 3 ที่อุณหภูมิ 450°C อาจเกิดการสลายตัวทางความร้อนของ Schiff base โดยความเป็นไปได้ของกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนในขั้นตอนที่ 1 แสดงดังรูปที่ 2.3-รูปที่ 2.5



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนในขั้นตอนที่ 1 [24]



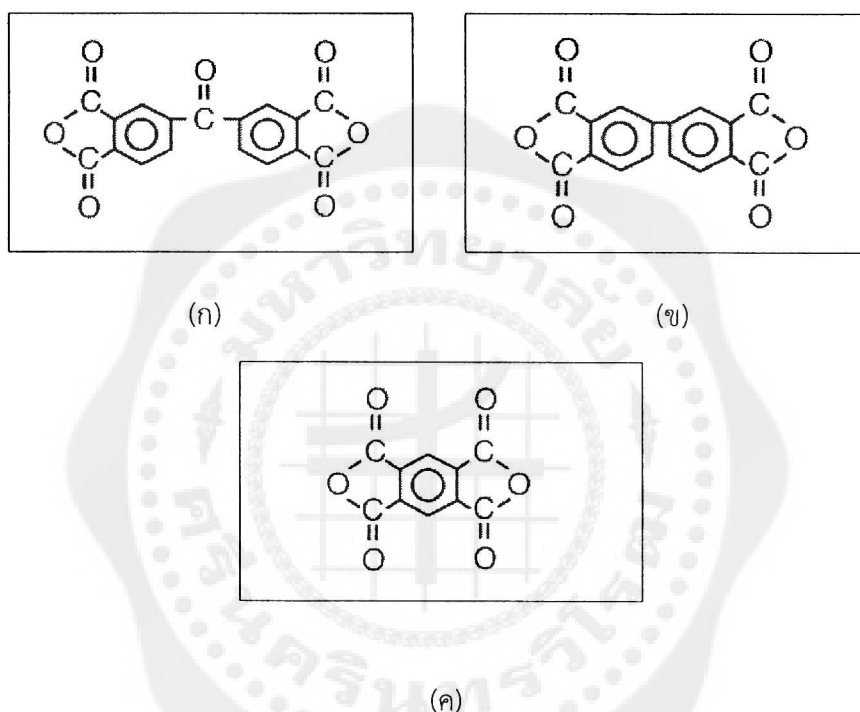
รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกลูซีนในขั้นตอนที่ 1 [24]



รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนในขั้นตอนที่ 1 [24]

2.4 สารไดแอนไฮไดรต์

สารไดแอนไฮไดรต์มีการใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ เช่น พอลิเอไมด์เป็นต้น สารไดแอนไฮไดรต์มีหลายชนิด ยกตัวอย่างเช่น 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), Pyromellitic dianhydride (PMDA) และ 3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride (s-BPDA) แสดงโครงสร้างดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 (ก) โครงสร้างของ 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA)

(ข) โครงสร้างของ 3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride (s-BPDA)

(ค) โครงสร้างของ Pyromellitic dianhydride (PMDA)

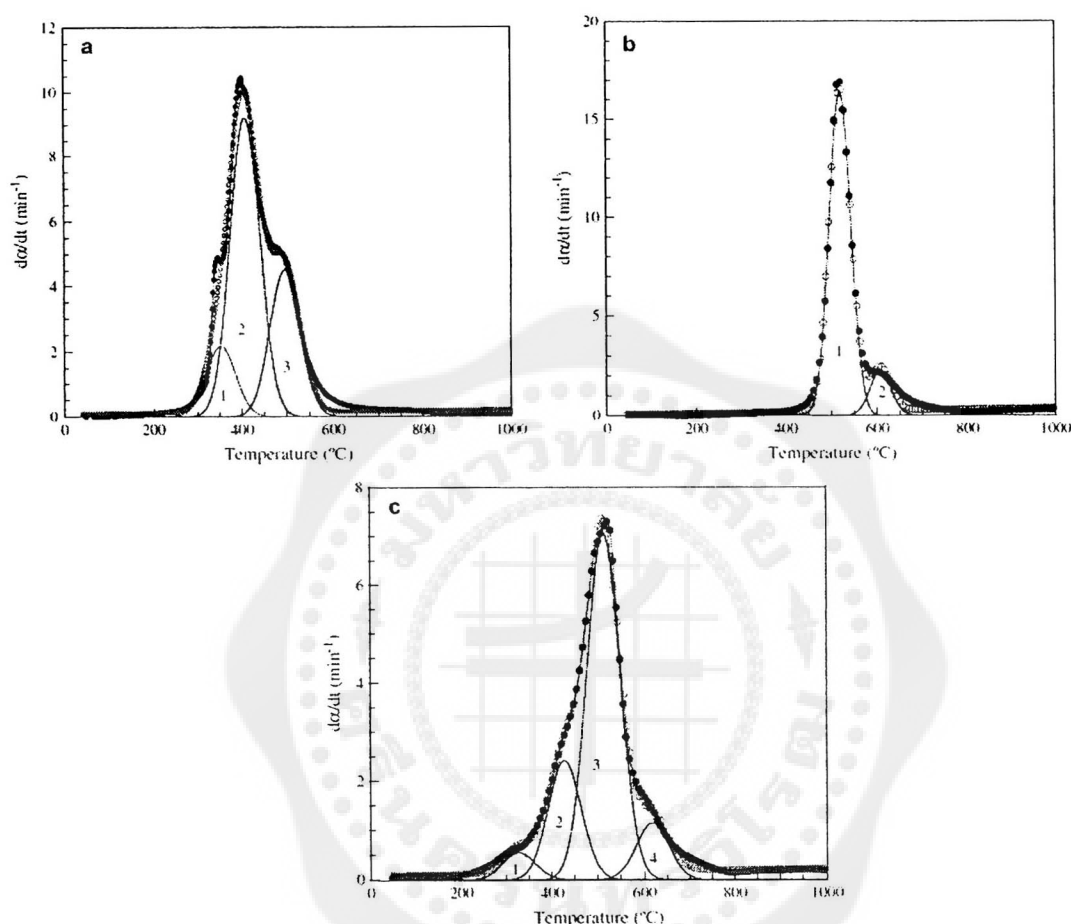
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Jubsilp et al., (2011) [22] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์และสมบัติด้านความเสถียรภาพทางความร้อน ความยืดหยุ่นและความแข็งแรงของเบนซอกซาซีนเรซินชนิด BA-a-ไดแอนไฮโดรด์ (BTDA) โคพอลิเมอร์ โดยจากการใช้ Fourier transform infrared spectroscopy เผยให้เห็นถึงรูปแบบของพันธะเอสเทอร์ (Ester linkage) ซึ่งเกิดจากพันธะโคเวเลนต์ระหว่างกลุ่มไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) ของพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) กับกลุ่มคาร์บอนิล (Carbonyl group) ของสารไดแอนไฮโดรด์ (BTDA) และพบว่าชิ้นงานพอลิเบนซอกซาซีนเรซิน (PBA-a)-ไดแอนไฮโดรด์ (BTDA) โคพอลิเมอร์ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ BA-a:BTDA = 1.5:1 ให้ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) สูงที่สุดคือ 263°C และมีอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน (Degradation temperature, T_d) สูงถึง 364°C

Manikandan et al., (2011) [25] ได้ทำการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนของสารประเภท Anil ซึ่งวิธีที่ใช้ในการศึกษาคือ Coat-Redfern (CR), Invariant Kinetic Parameter (IKP) จะได้ว่าสารประเภท Anil มีขั้นตอนการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว (Single step reaction) และพบว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าประมาณ $26.93 \text{ kJ mol}^{-1}$ และค่าพรี-เอ็กโพเนนเชียลแฟกเตอร์มีค่าประมาณ 1.47 min^{-1} สำหรับกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่น่าจะเป็นไปได้มากที่สุดสำหรับการสลายตัวทางความร้อนของสารประเภท Anil คือ P2 (Power law)

Tiptipakorn et al., (2007) [19] ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) ระหว่างพอลิเบนซอกซาซีนชนิด PBA-a กับพอลิซิลอกเซนบล็อกพอลิไอไมด์ (Polysiloxane-block-polyimide; SPI) โดยใช้เครื่องมือทดสอบ Thermogravimetric analysis (TGA) ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่า พอลิเมอร์ผสมแสดงสมบัติความเสถียรทางความร้อนได้ดีคือ อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน (T_d) ณ น้ำหนักสูญเสีย 10 wt% และปริมาณเถ้า Char yield) มีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของปริมาณ SPI ที่ผสมในพอลิเบนซอกซาซีน ซึ่งพอลิเมอร์ผสมจะให้ค่า T_d และปริมาณเถ้า (Char yield) สูงสุดที่สัดส่วนของ SPI 75 wt% เนื่องจากในพอลิเมอร์ผสมมีความหนาแน่นของโครงร่างตาข่าย (Crosslink density) มากกว่าค่าความหนาแน่นของโครงร่างตาข่ายของพอลิเบนซอกซาซีน นอกจากนี้พบว่าพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซีนชนิด PBA-a กับ SPI มีขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน 4 ขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 2.7 ซึ่งสามารถคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของแต่ละขั้นตอนได้จากวิธีการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ 3 วิธี ดังนี้คือ Kissinger method, Flynn-Wall-Ozawa method และ Coat-Redfern method โดยแต่ละขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม มีกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่สภาวะของแข็ง

เป็นแบบ F1 (Random nucleation having one nucleus on individual particle) คือเกิดการสุ่มนิวเคลียส 1 นิวเคลียสในอนุภาคของ พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซีนชนิด PBA-a กับ SPI



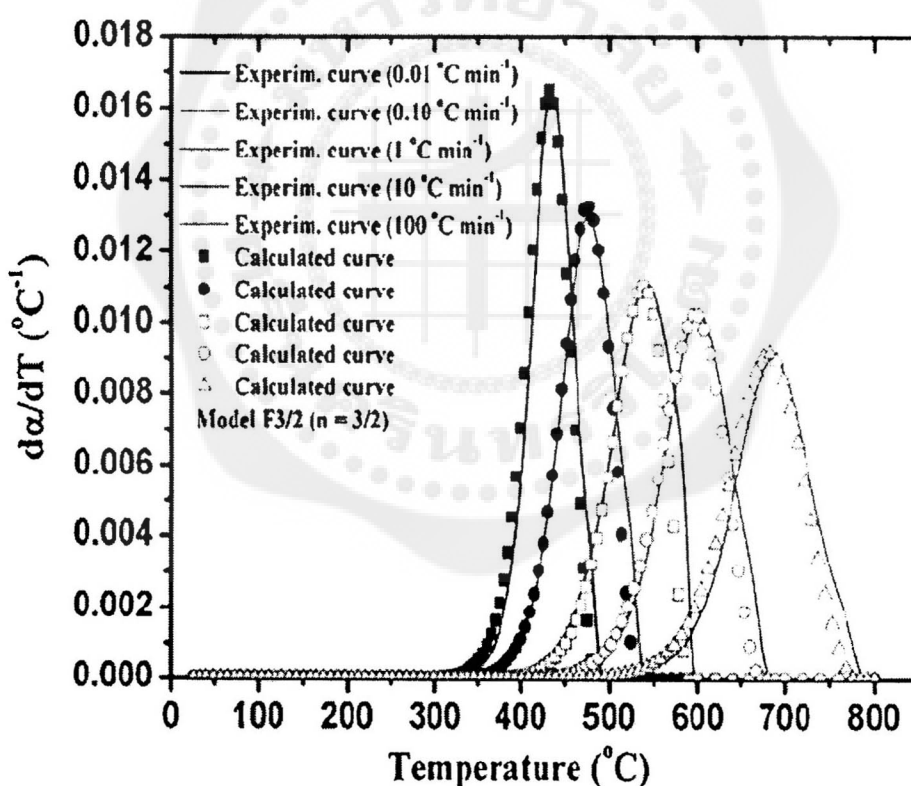
รูปที่ 2.7 DTG curve and individual contributions at heating rate $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$: (a) PBA-a, (b) SPI, (c) PBA-a/SPI = 25:75 wt%

Vyazovkin et al., (2011) [26] ได้มีการรายงานการวิจัยในหัวข้อเรื่อง Kinetics Committee of the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) ได้ทำการเสนอวิธีการคำนวณทางจลนพลศาสตร์ที่อาศัยข้อมูลจากการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของสารที่มีสถานะเป็นของแข็ง เช่น Thermogravimetry analysis (TGA), Differential scanning calorimetry (DSC), และ Differential thermal analysis (DTA) วิธีต่าง ๆ ที่ถูกนำเสนอขึ้นถูกพัฒนาขึ้นเพื่อให้ได้ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์, ค่าพรี-เอ็กโพเนนเชียลแฟกเตอร์ รวมถึงกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุที่ถูกต้องแม่นยำมากขึ้น นอกจากนี้ยังได้กล่าวถึงข้อดี และข้อด้อยของแต่ละวิธี ซึ่งช่วยให้ผู้อ่านสามารถเลือกนำไปประยุกต์ใช้ได้ตามความเหมาะสม โดยขั้นแรกในการได้ข้อมูลที่ดีนั้นควรจะทำการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน โดยการปรับเปลี่ยน

อุณหภูมิให้แตกต่างกันในการทดสอบโดยใช้ข้อมูลอย่างน้อย 3 ข้อมูล จากนั้นเลือกวิธีที่ได้แนะนำไว้ข้างต้น ในการคำนวณหาตัวแปรทางจลนพลศาสตร์คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ยกตัวอย่างเช่น Isoconventional method เช่น Friedman method, Flynn-Wall-Ozawa method, Kissinger-Akahira-sunose method, Kissinger method ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้กันแพร่หลาย เนื่องจากวิธีดังกล่าวไม่จำเป็นต้องทราบกลไก ปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน จากนั้นเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานก่อกัมมันต์กับค่า สัดส่วนการสลายตัวทางความร้อน (Conversion, α) ผลจากกราฟหากค่าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าไม่ เปลี่ยนแปลงตามค่าสัดส่วนการสลายตัวทางความร้อน เราสามารถเลือกใช้วิธีการแบบ Linear model-fitting ในการคำนวณเพื่อหารูปแบบของกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนและค่าพรี-เอ็กโพเนนเชียลแฟกเตอร์ โดยข้อดีของวิธีนี้คือ ในการคำนวณเพื่อหารูปแบบของกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทาง ความร้อน ไม่ได้ถูกจำกัดไว้ในเพียงตารางที่ 2.1 เท่านั้น กล่าวคือ ถึงแม้ว่าผลจากการคำนวณรูปแบบกลไก ปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน จะไม่ตรงกับรูปแบบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน ต่างๆที่ แสดงไว้ในตารางที่ 2.1 รูปแบบดังกล่าวก็ยังเหมาะสมที่จะใช้ในการอธิบายผลของค่าสัดส่วนการสลายตัว ทางความร้อนต่ออัตราการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุได้ ในทางกลับกันหากค่าพลังงานก่อกัมมันต์มี ค่าเปลี่ยนแปลงเมื่อค่าสัดส่วนการสลายตัวทางความร้อนเปลี่ยนแปลง เราควรจะใช้วิธีแบบ Nonlinear model-fitting ในการคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และค่า พรี-เอ็กโพเนนเชียล แฟกเตอร์ เนื่องจากเป็นวิธีที่ช่วยลดค่าความผิดพลาดที่เกิดจากค่า E_a ที่เปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งวิธี Nonlinear model-fitting จะใช้หลักการคือ วิเคราะห์ผลรวมกำลังสองของผลต่างที่น้อยที่สุดระหว่างค่าอัตราสัดส่วนการสลายตัว ทางความร้อน ($d\alpha/dt$) ที่ได้จากการทดลองกับค่าอัตราสัดส่วนการสลายตัวทางความร้อน ($d\alpha/dt$) ที่ ได้จากการคำนวณ ซึ่งเขียนสมการในรูปของ Residual sum of squares (RSS) โดยการเปลี่ยนค่าตัว แปรทางจลนพลศาสตร์คือค่าพลังงาน ก่อกัมมันต์, ค่าพรี-เอ็กโพเนนเชียล แฟกเตอร์ และข้อมูลอื่น ๆ เช่น เวลา (t), อุณหภูมิ (T), สัดส่วนการสลายตัวทางความร้อน ในแต่ละขั้นตอนการสลายตัวทางความ ร้อน จะหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และค่าพรี-เอ็กโพเนนเชียล แฟกเตอร์ โดยค่าที่เหมาะสมคือ ค่าที่ทำ ให้ผลของ Residual sum of squares (RSS) มีค่าน้อยที่สุด

Jankovic, (2011) [27] ได้ศึกษาพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนภายใต้สภาวะอุณหภูมิไม่ คงที่ (Non-isothermal condition) ของฟีนอลิกไตรอะซีน (Phenolic triazine thermoset resin, Primaset PT-30) โดยใช้เครื่องมือทดสอบ Thermal gravimetry analysis (TGA) ภายใต้สภาวะ ในโตรเจน น้ำหนักตัวอย่างที่หายไปทั้งหมดและจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนที่อัตราการ ให้ความร้อน (β) ต่าง ๆ พบว่า มวลของตัวอย่างที่สูญหายทั้งหมดจะแปรผันตามอัตราการให้ความร้อน แสดงดังรูปที่ 2.8 สำหรับวิธีการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์เพื่อคำนวณหาตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์, ค่าพรี-เอ็กโพเนนเชียลแฟกเตอร์ รวมถึงกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความ ร้อนโดยวิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์คือ Friedman method (FR), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ใช้ในการคำนวณค่า E_a และ A, วิธี Composite kinetic method ใช้ในการคำนวณค่า

E_a , A และ $f(\alpha)$ วิธี Compensation effect (Isokinetic relationship, (IKR)) ใช้คำนวณเพื่อยืนยันค่า $f(\alpha)$ ที่ได้จากวิธีของ Composite kinetic method, ในขณะที่วิธีของ Invariant kinetic parameters method (IKP method) ใช้คำนวณค่า E_a และ A เพื่อยืนยันค่าตัวแปร (E_a , A) ที่ได้จากวิธีของ Friedman method (FR), วิธี Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), วิธี Composite kinetic method ในขณะที่ Integral master plot method ใช้ในการตรวจสอบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่ทราบจากวิธีของ Composite kinetic method ว่ามีความสอดคล้องกันหรือไม่จากการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของ Primaset PT-30 พบว่ามีขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน 1 ขั้นตอน และมีกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบ One and a half-order (F3/2) kinetic model โดยมีค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ (E_a , A) รวมถึงค่า $f(\alpha)$ ที่คำนวณได้ในแต่ละวิธีดังกล่าวข้างต้น มีความสอดคล้องกันซึ่งมีค่าดังต่อไปนี้คือ $E_a = 193.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 9.82 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$



รูปที่ 2.8 The comparison between the experimentally obtained differential ($d\alpha/dT - T$) degradation curves (Color curves) and the calculated $d\alpha/dT - T$ degradation curves (Symbol curves), using with the following 'kinetic triplet' as $E_a = 193.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 9.82 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ and $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{3/2}$

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 อุปกรณ์

- Thermogravimetric Analyzer (TGA)
- เตาให้ความร้อน (Hot plate)
- เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- เตาอบ
- เตาอบสุญญากาศ
- แผ่นเทปล่อน

3.1.2 สารเคมี

- บิสฟีนอลเอ (Bisphenol-A, Commercial Grade) โดยได้รับการสนับสนุนจาก บริษัทไทยโพลีคาร์บอเนต จำกัด (Thai Polycarbonate Co., Ltd. (TPCC))
- พาราฟอร์มัลดีไฮด์ (Paraformaldehyde, AR Grade) จาก Merck Company
- อะนิลีน (Aniline, AR Grade) จาก Panreac Quimica SA Company
- สารไดแอนไฮไดรต์ 3 ชนิด คือ BTDA, s-BPDA และ PMDA จากบริษัท Sigma Aldrich, Japan Aerospace Exploration Agency และบริษัท Acros organics,
- สารทำละลายชนิด N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) จากบริษัท Fluka Chemical

3.2 วิธีการทดลอง

3.2.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซีน-สารไดแอนไฮไดรต์

3.2.1.1 การเตรียมเบนซอกซาซีนเรซิน (BA-a)

เบนซอกซาซีนเรซิน (BA-a) เตรียมได้จากสารบิสฟีนอล, พาราฟอร์มัลดีไฮด์ และอะนิลีน ด้วยอัตราส่วน 1:4:2 ผสมกันที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ในกรดอลูมิเนียมผสมจนกระทั่งเข้ากันดี หลังจากนั้น 30 นาที จะได้เรซินที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อนที่อุณหภูมิ ห้อง จากนั้นทำให้เป็นผงและบรรจุขวดเก็บไว้ในตู้เย็น

3.1.2.2 การเตรียมเรซินผสมระหว่างเบนซอกซาซินกับสารไดแอนไฮไดรด์

เบนซอกซาซินเรซิน (BA-a) ผสมกับสารไดแอนไฮไดรด์ชนิด 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), 3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride (s-BPDA) และ Pyromellitic dianhydride (PMDA) (BTDA) ที่สัดส่วนโมล BA-a:DA (1.5:1) ใช้ NMP เป็นตัวละลาย ทำการผสมสารละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตามด้วยการนำไปต้มจากอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ถึง 240 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมง

3.2.2 วิธีการทดสอบ

การศึกษาอุณหภูมิที่สารเกิดการสลายตัวเนื่องจากความร้อนและปริมาณเถ้าของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซินและสารไดแอนไฮไดรด์เบนโซฟีโนนเตตระคาร์บอกซิลิกไดแอนไฮไดรด์ชนิด 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), 3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride (s-BPDA) และ Pyromellitic dianhydride (PMDA) โดยใช้เครื่อง Thermalgravimetric analyzer (TGA, Rigaku Thermo Plus 2 TG-DTA TG8120) ในการทดลองใช้อัตราการให้ความร้อนที่ 5, 10, 15 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิห้องจนถึง 1000 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะอาร์กอน โดยให้อัตราการไหลของอาร์กอนที่ 50 มิลลิลิตรต่อนาที และน้ำหนักของตัวอย่างประมาณ 8-15 มิลลิกรัม น้ำหนักตัวอย่างที่หายไปวัดเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ อุณหภูมิการสลายตัวจากความร้อนของพอลิเมอร์ผสมแสดงที่ตำแหน่งน้ำหนักของสารที่หายไป 5% โดยน้ำหนัก และปริมาณเถ้าของตัวอย่างที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

3.3 การวิเคราะห์ข้อมูลการทดลอง

วิเคราะห์ข้อมูลการทดลองจาก TGA เทอร์โมแกรม ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนมวลที่เหลือจากการสลายตัวทางความร้อนกับอุณหภูมิของพอลิเมอร์ระบบ BA-a, PBA-a:BTDA = 1.5:1 โมล, BA-a:s-BPDA= 1.5:1 โมล, BA-a:PMDA= 1.5:1 โมล ที่ใช้อัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ คือ 5, 10, 15 และ 20°C min⁻¹ จากนั้นทำการหาอนุพันธ์ของ TGA เทอร์โมแกรมเพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างน้ำหนักตัวอย่างที่หายไปต่ออุณหภูมิ (dW/dT) ซึ่งสามารถบอกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของระบบโคพอลิเมอร์ดังกล่าวได้ จึงทำการวิเคราะห์ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนด้วยการใช้โปรแกรม Peak fit เพื่อสามารถบอกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของระบบโคพอลิเมอร์ดังกล่าวได้ตามจำนวนพีคที่เกิดขึ้น ซึ่งแต่ละขั้นตอนสามารถคำนวณค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์, กลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนโดย Coats-Redfern method, Composite kinetic method และ Integral master plot method

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 ผลของชนิดไดแอนไฮไดรต์ต่อเสถียรภาพทางความร้อนของระบบพอลิเบนซอกซาซีนไดแอนไฮไดรต์โคพอลิเมอร์

จากรูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนมวลที่เหลือจากการสลายตัวทางความร้อน (Residual weight, %) กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์ระบบ PBA-a, BA-a;BTDA = 1.5:1 โมล, BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล, BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ จะเห็นว่าลักษณะเส้นกราฟมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากชิ้นงานได้รับความร้อนและมีการสลายตัวทางความร้อนทำให้สูญเสียมวลของชิ้นงาน ส่งผลให้มวลที่เหลือจากการสลายตัวทางความร้อนลดลง นอกจากนี้แนวโน้มการสูญเสียมวลของระบบโคพอลิเมอร์ทั้ง 3 ระบบมีการสูญเสียมวลน้อยกว่าพอลิเมอร์ PBA-a โดยสังเกตได้จาก ณ อุณหภูมิใด ๆ หลังจากเกิดการสลายตัวพอลิเมอร์ PBA-a จะมีสัดส่วนมวลที่เหลือจากการสลายตัวทางความร้อนน้อยกว่าระบบ PBA-a โคพอลิเมอร์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าระบบโคพอลิเมอร์ทั้ง 3 ระบบมีความเสถียรทางความร้อนที่สูงกว่าพอลิเมอร์ชนิด PBA-a สำหรับการพิจารณา Char yield จะพิจารณาที่อุณหภูมิ 800°C และอุณหภูมิการสลายตัว (T_d) ที่น้ำหนักของชิ้นงานหายไป (Weight loss) 5% โดยค่าดังกล่าวข้างต้นแสดงดังตารางที่ 4.1

จากรูปที่ 4.2 ถึงรูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างน้ำหนักตัวอย่างที่หายไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ dW/dt ของระบบโคพอลิเมอร์ของ PBA-a:BTDA, PBA-a:s-BPDA และ PBA-a:PMDA ตามลำดับ จากรูปที่ 4.2 ถึงรูปที่ 4.4 จะได้ว่า การสลายตัวทางความร้อนของระบบโคพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด มีขั้นตอนการสลายตัวเนื่องจากความร้อนมากกว่า 1 ขั้นตอน ดังนั้นเพื่อทำการวิเคราะห์ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์แต่ละชนิด จึงทำการทำนายฟิสิกการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้โปรแกรม Peak fit โดยผลของการแยกฟิตของโคพอลิเมอร์ทั้ง 3 ระบบโดยใช้โปรแกรมแสดงดังรูปที่ 4.5 ถึงรูปที่ 4.7 จะทำให้ทราบว่าขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ทั้ง 3 ระบบประกอบไปด้วย 5 ขั้นตอน

4.2 การวิเคราะห์ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของระบบพอลิเบนซอกซาซีน-ไดแอนไฮไดรต์โคพอลิเมอร์

4.2.1 ระบบพอลิเบนซอกซาซีน-ไดแอนไฮไดรต์ชนิด BTDA (BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล)

จากรูปที่ 4.5 แสดงขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA ซึ่งประกอบไปด้วย 5 ขั้นตอน โดยแต่ละขั้นตอนสามารถคำนวณค่าตัวแปรทาง

จลนพลศาสตร์ คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์, กลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนด้วย Coats-Redfern method และ Composite kinetic method

สำหรับการคำนวณค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ด้วยวิธี Coats-Redfern ของแต่ละขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 4.8 จากรูปแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ ในการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA ที่อัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$ และช่วงของค่า $\alpha = 0.05, 0.1, 0.5, 0.7$ และ 0.9 ของ ในที่นี้ขอยกตัวอย่างการคำนวณโดยใช้กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบ F1 model (จากตารางที่ 2.1) จากรูปจะได้ค่าความชัน คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ของแต่ละฟีกที่อัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$ โดยค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่คำนวณได้จากการใช้รูปแบบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนอื่นๆ แสดงไว้ในตารางที่ 4.2 จากตารางที่ 4.2 สามารถสรุปได้ว่า ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทางความร้อน 5 ขั้นตอน ที่อัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$ ของวัสดุโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA มีค่าเท่ากับ 145, 178, 217, 251 และ 289 kJ min^{-1} ตามลำดับ และกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนทั้ง 5 ขั้นตอน ณ อัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$ ของวัสดุโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA มีรูปแบบ F1 ซึ่งมีค่า Linear correlation coefficient (R^2) ที่ให้ค่าใกล้ 1 มากที่สุด สำหรับค่าพลังงานก่อกัมมันต์และรูปแบบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบของวัสดุโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA แต่ละฟีกการสลายตัวทางความร้อนที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ $20^\circ\text{C min}^{-1}$ แสดงดังตารางที่ 4.3

สำหรับการคำนวณค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ด้วยวิธี Composite kinetic ของแต่ละขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 4.9 ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\beta g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ ที่เฉลี่ยอัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ $20^\circ\text{C min}^{-1}$ โดยขอยกตัวอย่างรูปแบบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบ F1 ในที่นี้จะใช้ค่า $\alpha = 0.05, 0.1, 0.5, 0.7$ และ 0.9 ตามลำดับ จากรูปที่ 4.9 สามารถหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ $20^\circ\text{C min}^{-1}$ ซึ่งได้จากค่าความชันของเส้นกราฟความสัมพันธ์ และทำการเปลี่ยนรูปแบบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนอื่นๆ โดยค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ $20^\circ\text{C min}^{-1}$ เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.4 โดยแต่ละขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนแสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 135, 170, 195, 227 และ 284 kJ min^{-1} ตามลำดับ

4.2.2 ระบบพอลิเบนซอกซาซีน-ไดแอนไฮไดรด์ชนิด BTDA (BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล)

จากรูปที่ 4.6 แสดงขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ PBA-a:s-BPDA ประกอบด้วย 5 ขั้นตอน ซึ่งแต่ละขั้นตอนสามารถคำนวณค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์, กลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนด้วย Coats-Redfern method และ Composite kinetic method

สำหรับขั้นตอนการคำนวณหาพารามิเตอร์และกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:s-BPDA ในแต่ละขั้นตอนการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:s-BPDA ด้วยวิธี Coats-Redfern และ Composite kinetic แสดงเช่นเดียวกับการคำนวณหาพารามิเตอร์และกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:BTDA จากรูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ ที่เฉลี่ยอัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$ โดยขอยกตัวอย่างรูปแบบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:s-BPDA แบบ F1 ในที่นี้จะใช้ค่า $\alpha = 0.05, 0.1, 0.5, 0.7$ และ 0.9 ตามลำดับ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ซึ่งคำนวณจากค่าความชันของเส้นกราฟในรูปที่ 4.10 และรูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:s-BPDA แสดงในตารางที่ 4.5 และในตารางที่ 4.6 แสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์แต่ละขั้นตอนของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:s-BPDA ที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ เท่ากับ $135, 170, 195, 227$ และ 284 kJ min^{-1} ตามลำดับ และกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:s-BPDA มีรูปแบบ F1

จากรูปที่ 4.11 สามารถหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของโพลีเมอร์ PBA-a:s-BPDA ซึ่งได้จากค่าความชันของเส้นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\beta g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ และทำการเปลี่ยนรูปแบบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:s-BPDA อื่นๆ โดยค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของโพลีเมอร์ PBA-a:s-BPDA ที่อัตราการให้ความร้อน $5, 10, 15$ และ $20^\circ\text{C min}^{-1}$ เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงรูปแบบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:s-BPDA แบบต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.7 โดยแต่ละขั้นตอนการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:s-BPDA แสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ $134, 164, 198, 240$ และ 278 kJ min^{-1} ตามลำดับ

4.2.3 ระบบพอลิเบนซอกซาซีน-ไดแอนไฮโดรด์ชนิด PMDA (BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล)

จากรูปที่ 4.7 แสดงขั้นตอนการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a: PMDA = 1.5:1 โมล ประกอบด้วย 5 ขั้นตอน ซึ่งแต่ละขั้นตอนสามารถคำนวณค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์, กลไกปฏิกิริยาการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a: PMDA ด้วย Coats-Redfern method และ Composite kinetic method

ในขั้นตอนการคำนวณหาพารามิเตอร์และกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:PMDA ในแต่ละขั้นตอนการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:PMDA ด้วยวิธี Coats-Redfern และ Composite kinetic แสดงเช่นเดียวกับการคำนวณหาพารามิเตอร์และกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:BTDA จากรูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ ที่เฉลี่ยอัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$ โดยขอยกตัวอย่างรูปแบบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:PMDA แบบ F1 ในที่นี้จะใช้ค่า $\alpha = 0.05, 0.1, 0.5, 0.7$ และ 0.9 ตามลำดับ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ซึ่งคำนวณจากค่าความชันของเส้นกราฟในรูปที่ 4.12 และรูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:PMDA แสดงในตารางที่ 4.8 และในตารางที่ 4.9 แสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์แต่ละขั้นตอนของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:s-BPDA ที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ เท่ากับ $140, 169,$

203, 240 และ 267 kJ min^{-1} ตามลำดับ และกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนมีรูปแบบ F1

จากรูปที่ 4.13 สามารถหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA ซึ่งได้จากค่าความชันของเส้นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\beta g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ และทำการเปลี่ยนรูปแบบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนอื่นๆ โดยค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:s-BPDA ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ $20^\circ\text{C min}^{-1}$ เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.10 โดยแต่ละขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนแสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 131, 159, 192, 240 และ 264 kJ min^{-1} ตามลำดับ

4.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์พอลิเบนซอกซาซีนและสารไดแอนไฮไดรต์

สำหรับการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ด้วยวิธี Integral master plot ซึ่งถูกใช้ในการตรวจสอบรูปแบบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนทั้ง 5 ขั้นตอนของระบบโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA, PBA-a:s-BPDA และ PBA-a:PMDA โดยจะแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ กับ α ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ที่ได้จากการทดลอง และความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ กับ α ซึ่งจะเป็นกราฟความสัมพันธ์ที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎี ในที่นี้จะใช้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ได้จาก Composite kinetic method เนื่องจากค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากวิธี Composite kinetic เป็นการคำนวณที่ใช้ข้อมูลจากอัตราการให้ความร้อนต่างๆ ($5\text{--}20^\circ\text{C min}^{-1}$) ซึ่งจะมีความแม่นยำมากกว่าเมื่อเทียบกับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ได้จากวิธี Coats-Redfern ซึ่งพิจารณาข้อมูลจากอัตราการให้ความร้อนเพียงค่าเดียว

4.3.1 ระบบพอลิเบนซอกซาซีน-ไดแอนไฮไดรต์ชนิด PMDA (BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล)

จากรูปที่ 4.14 ถึงรูปที่ 4.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ กับ และความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ กับ α ของขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนแต่ละขั้นตอน โดยความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ กับ α เลือกกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบ F1 และ R3 สำหรับการสลายตัวทางความร้อนในพีทที่ 1 ถึงพีทที่ 4 และสำหรับการสลายตัวทางความร้อนในพีทที่ 5 จะทำการเลือกกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบ F1 และ D3 เนื่องจากพิจารณาค่า Linear correlation coefficient (R^2) ที่มีค่าใกล้เคียง 1 จากการวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ด้วยวิธี Composite kinetic ดังนั้นจากรูปที่ 4.14 ถึงรูปที่ 4.18 จะได้ว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA ของขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนทั้ง 5 ขั้นตอน มีรูปแบบ F1 เนื่องจากค่า $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)} = \frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ ที่ค่า α ต่างๆ โดยการพิจารณา

ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ ซึ่งได้จากการทดลอง กับ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบสีแดง) ซึ่งได้จากทฤษฎี ที่ค่า α ต่างๆ ภายในอัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ 20°C min⁻¹ การสลายตัวทางความร้อนของขั้นตอนที่ 1-4 ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.14-4.17 จะได้ว่าค่า $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ (แสดงข้อมูลในรูปแบบจุด) ซึ่งได้จากการทดลองมีแนวโน้มตามความสัมพันธ์ตามสมการที่ (2.11) มีค่าใกล้เคียงกับค่า $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของรูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบ F1 (เส้นทึบสีฟ้า) มากกว่าค่า $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของรูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบ R3 ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่ากลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA มีรูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบ F1 ในขณะที่รูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของขั้นตอนที่ 5 เมื่อพิจารณาด้วยหลักการเดียวกันกับการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนที่ 5 จะได้ว่ากลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA มีรูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบ F1 มากกว่ารูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบ D3 แสดงดังรูปที่ 4.18

4.3.2 ระบบพอลิเบนซอกซาซีน-ไดแอนไฮโดรด์ชนิด PMDA (BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล)

จากรูปที่ 4.19 ถึงรูปที่ 4.23 แสดงความสัมพันธ์แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ กับ และความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ กับ α ของขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนแต่ละขั้นตอน โดยความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ กับ α เลือกกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของแต่ละขั้นตอนโดยพิจารณาจากค่า Linear correlation coefficient (R^2) ที่มีค่าใกล้เคียง 1 เช่นเดียวกับระบบโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA ดังนั้นจากรูปที่ 4.19 ถึงรูปที่ 4.23 จะได้ว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA ของขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนทั้ง 5 ขั้นตอน มีรูปแบบ F1 เนื่องจากค่า $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)} = \frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ ที่ค่า α ต่างๆ

4.3.3 ระบบพอลิเบนซอกซาซีน-ไดแอนไฮโดรด์ชนิด PMDA (BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล)

จากรูปที่ 4.24 ถึงรูปที่ 4.28 แสดงความสัมพันธ์แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ กับ และความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ กับ α ของขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนแต่ละขั้นตอน โดยความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ กับ α เลือกกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของแต่ละขั้นตอนโดยพิจารณาจากค่า Linear correlation coefficient (R^2) ที่มีค่าใกล้เคียง 1 เช่นเดียวกับระบบโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA ดังนั้นจากรูปที่ 4.24 ถึงรูปที่ 4.28 จะได้ว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัว

ทางความร้อนของวัสดุโพลีเมอร์ PBA-a:BTDA ของขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนทั้ง 5 ขั้นตอน มีรูปแบบ F1 เนื่องจากค่า $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)} = \frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ ที่ค่า α ต่างๆ

ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ของระบบโพลีเมอร์ชนิด PBA-a:BTDA, PBA-a:s-BPDA และ PBA-a:PMDA สามารถสรุปค่าพลังงานก่อกัมมันต์และกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนได้ดังแสดงในตารางที่ 4.11 โดยแต่ละขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของโพลีเมอร์พอลิเบนซอกซาซีนที่ดัดแปรด้วยสารไดแอนไฮโดรด์เป็นดังนี้ ขั้นตอนที่ 1 (340°C) และ ขั้นตอนที่ 2 (410°C) เป็นการสลายตัวของ Mannich base และ Phenolic base ในโครงสร้างของพอลิเบนซอกซาซีน ในขณะที่ขั้นตอนที่ 3 (480°C) ซึ่งเป็นได้ว่าเป็นการสลายตัวของ Carboxylic base ในโพลีเมอร์และ ในพอลิเบนซอกซาซีนเช่นเดียวกัน สำหรับขั้นตอนที่ 4 (530°C) และในขั้นตอนที่ 5 เป็นการสลายตัวของพันธะเอสเทอร์ (Ester linkage) และเป็นการสลายตัวที่ทำให้เกิดสารประเภทไบฟีนิล (Biphenyl) และเบนซีน (Benzene) ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 เสถียรภาพทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ที่อัตราการให้ความร้อน 20°C min⁻¹

Copolymer	Tg (°C)	Td at 5% weight loss (°C)	Char yield at 800°C (%)
PBA-a	180	320	30.27
BA-a:BTDA = 1.5:1 mole	230	330	62.04
BA-a:s-BPDA = 1.5:1 mole	275	348	61.86
BA-a:PMDA = 1.5:1 mole	280	350	58.65



ตารางที่ 4.2 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้ Coats-Redfern method ของ
โพลีเมอร์ BA-a:BTDA=1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Type	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2
	Peak 1		Peak 2		Peak 3	
A2	67	0.986	84	0.985	102	0.985
A3	42	0.983	52	0.983	64	0.983
A4	29	0.980	36	0.980	45	0.980
R1	110	0.948	136	0.947	165	0.947
R2	126	0.970	155	0.970	189	0.969
R3	132	0.977	162	0.976	198	0.976
D1	230	0.952	282	0.951	343	0.951
D2	250	0.965	306	0.964	372	0.963
D3	274	0.979	336	0.978	408	0.977
D4	258	0.970	316	0.969	384	0.968
F1	145	0.988	178	0.987	217	0.987
F2	74	0.865	92	0.870	112	0.874
F3	158	0.879	195	0.882	237	0.885
Type	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2		
	Peak 4		Peak 5			
A2	119	0.985	137	0.985		
A3	75	0.983	87	0.983		
A4	53	0.981	62	0.981		
R1	191	0.947	220	0.946		
R2	218	0.969	251	0.968		
R3	228	0.976	263	0.975		
D1	396	0.950	455	0.949		
D2	428	0.963	493	0.962		
D3	470	0.977	541	0.976		
D4	442	0.968	509	0.967		
F1	251	0.986	289	0.986		
F2	130	0.877	151	0.880		
F3	274	0.887	316	0.889		

ตารางที่ 4.3 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้ Coats-Redfern method ของโคพอลิเมอร์
BA-a:BTDA=1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ 20°C min⁻¹

Heat rate (°C min ⁻¹)	Type	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	Heat rate (°C min ⁻¹)	Type	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)
Peak 1			Peak 4		
5	F1	128	5	F1	231
10	F1	138	10	F1	256
15	F1	142	15	F1	248
20	F1	145	20	F1	251
Average		139	Average		247
Peak 2			Peak 5		
5	F1	161	5	F1	270
10	F1	173	10	F1	287
15	F1	175	15	F1	285
20	F1	178	20	F1	289
Average		172	Average		283
Peak 3					
5	F1	195			
10	F1	215			
15	F1	212			
20	F1	217			
Average		210			

ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้วิธี Composite kinetic ของโคพอลิเมอร์
BA-a:BTDA=1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ 20 °C min⁻¹

Type	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²
	Peak 1		Peak 2		Peak 3	
A2	72	0.921	90	0.892	105	0.887
A3	51	0.761	63	0.722	75	0.744
A4	40	0.605	50	0.566	61	0.603
R1	106	0.951	134	0.940	155	0.912
R2	119	0.971	150	0.964	173	0.929
R3	124	0.975	156	0.970	180	0.934
D1	204	0.923	257	0.931	294	0.882
D2	219	0.928	277	0.938	316	0.888
D3	239	0.934	302	0.945	344	0.893
D4	226	0.930	285	0.941	325	0.890
F1	135	0.982	170	0.980	195	0.940
F2	77	0.856	96	0.837	113	0.830
F3	145	0.876	183	0.880	211	0.845
Type	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²		
	Peak 4		Peak 5			
A2	120	0.800	148	0.835		
A3	84	0.638	103	0.652		
A4	66	0.497	81	0.499		
R1	179	0.856	223	0.911		
R2	200	0.881	250	0.941		
R3	209	0.888	261	0.950		
D1	345	0.863	432	0.935		
D2	371	0.870	466	0.945		
D3	405	0.879	509	0.955		
D4	382	0.874	480	0.949		
F1	227	0.899	284	0.965		
F2	129	0.757	160	0.796		
F3	245	0.814	307	0.878		

ตารางที่ 4.5 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้ Coats-Redfern method ของ
โคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 20°C min⁻¹

Type	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²
	Peak1		Peak2		Peak3	
A2	64	0.988	82	0.988	100	0.986
A3	39	0.985	51	0.986	62	0.984
A4	27	0.982	35	0.984	44	0.982
R1	105	0.951	133	0.952	161	0.949
R2	120	0.973	152	0.973	184	0.971
R3	126	0.979	159	0.980	192	0.977
D1	220	0.956	277	0.956	334	0.953
D2	239	0.968	300	0.968	362	0.965
D3	262	0.981	329	0.981	397	0.979
D4	246	0.973	309	0.973	374	0.970
F1	139	0.990	175	0.990	212	0.988
F2	70	0.859	89	0.863	109	0.872
F3	151	0.874	190	0.876	231	0.883
Type	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²		
	Peak4		Peak5			
A2	110	0.987	135	0.987		
A3	69	0.985	85	0.986		
A4	48	0.982	60	0.984		
R1	184	0.950	217	0.951		
R2	209	0.972	248	0.972		
R3	219	0.978	259	0.978		
D1	380	0.954	449	0.954		
D2	412	0.966	486	0.966		
D3	452	0.980	533	0.979		
D4	425	0.971	501	0.971		
F1	241	0.989	285	0.989		
F2	125	0.871	148	0.874		
F3	262	0.882	310	0.884		

ตารางที่ 4.6 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้ Coats-Redfern method ของโคพอลิเมอร์
BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ 20 °C min⁻¹

Heating rate (°C min ⁻¹)	Type	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	Heating rate (°C min ⁻¹)	Type	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)
Peak 1			Peak 4		
5	F1	130	5	F1	232
10	F1	129	10	F1	233
15	F1	137	15	F1	239
20	F1	139	20	F1	241
Average		134	Average		236
Peak 2			Peak 5		
5	F1	162	5	F1	272
10	F1	163	10	F1	274
15	F1	171	15	F1	279
20	F1	175	20	F1	285
Average		168	Average		278
Peak 3					
5	F1	198			
10	F1	198			
15	F1	208			
20	F1	212			
Average		204			

ตารางที่ 4.7 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้ Composite kinetic method ของ
โคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ
20°C min⁻¹

Type	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	<i>R</i> ²	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	<i>R</i> ²	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	<i>R</i> ²
	Peak1		Peak2		Peak3	
A2	70	0.879	88	0.923	107	0.932
A3	48	0.678	62	0.763	77	0.783
A4	37	0.514	50	0.609	61	0.636
R1	105	0.937	130	0.956	157	0.956
R2	118	0.964	146	0.975	176	0.974
R3	123	0.972	151	0.980	183	0.978
D1	205	0.945	257	0.931	298	0.923
D2	221	0.953	249	0.930	321	0.928
D3	242	0.961	292	0.942	349	0.934
D4	226	0.930	285	0.941	325	0.890
F1	134	0.984	164	0.987	198	0.985
F2	75	0.813	94	0.859	115	0.871
F3	145	0.880	177	0.883	214	0.884
Type	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	<i>R</i> ²	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	<i>R</i> ²		
	Peak4		Peak5			
A2	125	0.845	147	0.872		
A3	87	0.657	104	0.698		
A4	68	0.500	82	0.547		
R1	188	0.923	219	0.933		
R2	211	0.953	246	0.960		
R3	220	0.962	256	0.967		
D1	366	0.947	422	0.940		
D2	395	0.957	454	0.948		
D3	431	0.967	496	0.957		
D4	382	0.874	480	0.949		
F1	240	0.977	278	0.979		
F2	135	0.802	158	0.826		
F3	259	0.884	301	0.887		

ตารางที่ 4.8 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้ Coats-Redfern method ของ โคพอลิเมอร์ PBA-a:PMDA=1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 20°C min⁻¹

Type	Ea (kJ mol ⁻¹)	R^2	Ea (kJ mol ⁻¹)	R^2	Ea (kJ mol ⁻¹)	R^2
	Peak 1		Peak 2		Peak 3	
A2	70	0.988	85	0.988	102	0.987
A3	43	0.985	53	0.986	64	0.986
A4	30	0.982	37	0.983	45	0.983
R1	114	0.951	138	0.951	166	0.951
R2	130	0.973	157	0.973	189	0.972
R3	136	0.979	164	0.979	198	0.979
D1	238	0.955	286	0.955	344	0.954
D2	257	0.967	310	0.967	372	0.967
D3	283	0.981	340	0.980	408	0.980
D4	266	0.972	320	0.972	384	0.971
F1	150	0.989	181	0.989	217	0.989
F2	76	0.862	93	0.865	112	0.869
F3	163	0.877	197	0.878	237	0.881
Type	Ea (kJ mol ⁻¹)	R^2	Ea (kJ mol ⁻¹)	R^2		
	Peak 4		Peak 5			
A2	119	0.987	138	0.986		
A3	75	0.986	87	0.985		
A4	53	0.983	62	0.983		
R1	192	0.950	221	0.949		
R2	219	0.972	252	0.970		
R3	230	0.978	264	0.977		
D1	398	0.954	456	0.952		
D2	431	0.966	494	0.964		
D3	473	0.979	542	0.978		
D4	445	0.971	510	0.969		
F1	252	0.989	290	0.988		
F2	131	0.872	151	0.877		
F3	275	0.882	316	0.886		

ตารางที่ 4.9 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้วิธี Coats-Redfern ของโคพอลิเมอร์
BA-a:PMDA=1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ 20°C min⁻¹

Heat rate (°Cmin ⁻¹)	Type	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	Heat rate (°Cmin ⁻¹)	Type	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)
Peak 1			Peak 4		
5	F1	128	5	F1	225
10	F1	131	10	F1	230
15	F1	151	15	F1	252
20	F1	150	20	F1	252
Average		140	Average		240
Peak 2			Peak 5		
5	F1	154	5	F1	264
10	F1	160	10	F1	222
15	F1	181	15	F1	291
20	F1	181	20	F1	290
Average	F1	169	Average		267
Peak 3					
5	F1	187			
10	F1	193			
15	F1	216			
20	F1	217			
Average		203			

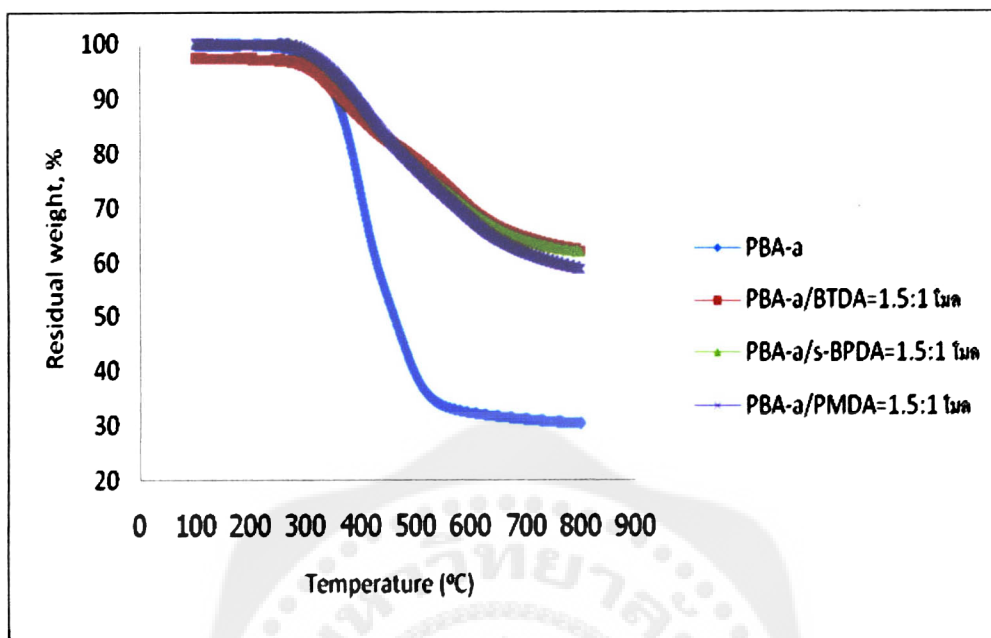
ตารางที่ 4.10 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากการคำนวณโดยใช้วิธี Composite kinetic ของโคพอลิเมอร์
BA-a:PMDA=1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ 20°C min⁻¹

Type	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²
	Peak 1		Peak 2		Peak 3	
A2	70	0.874	85	0.890	103	0.889
A3	49	0.711	60	0.737	73	0.738
A4	39	0.558	48	0.589	58	0.594
R1	104	0.913	126	0.921	152	0.920
R2	116	0.933	141	0.939	170	0.939
R3	121	0.938	146	0.944	176	0.944
D1	199	0.894	240	0.895	289	0.896
D2	215	0.900	258	0.901	311	0.902
D3	234	0.906	282	0.906	339	0.908
D4	221	0.903	266	0.903	320	0.904
F1	131	0.946	159	0.951	192	0.952
F2	75	0.813	91	0.830	110	0.832
F3	141	0.844	171	0.851	206	0.855
Type	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)	R ²		
	Peak 4		Peak 5			
A2	124	0.815	132	0.725		
A3	86	0.624	88	0.518		
A4	66	0.468	66	0.364		
R1	188	0.901	205	0.849		
R2	211	0.933	232	0.886		
R3	220	0.942	242	0.897		
D1	368	0.934	410	0.924		
D2	396	0.945	442	0.935		
D3	433	0.956	483	0.947		
D4	408	0.949	456	0.940		
F1	240	0.958	264	0.917		
F2	134	0.776	142	0.681		
F3	260	0.869	283	0.817		

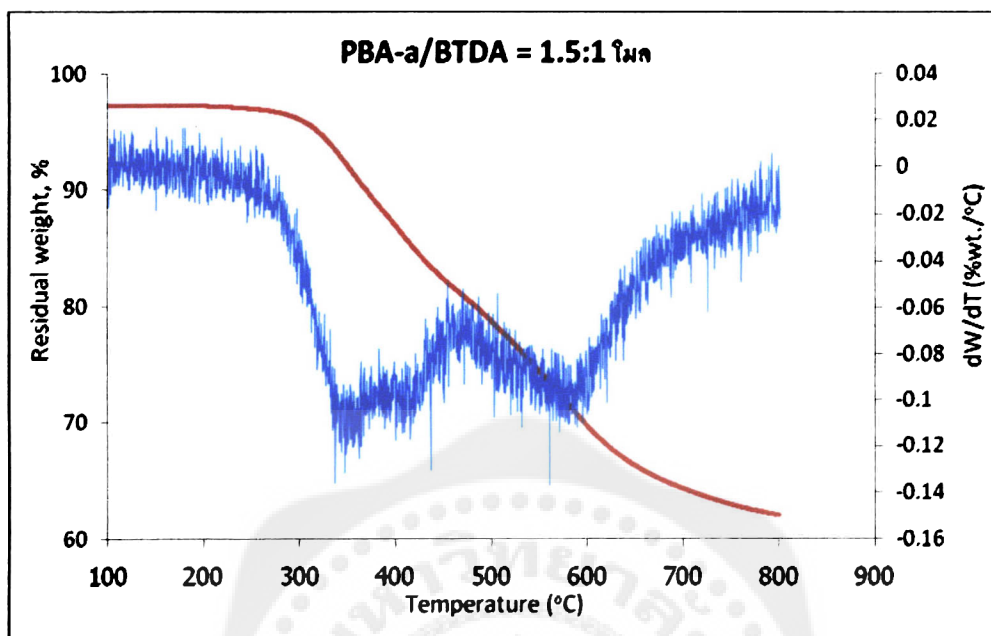
ตารางที่ 4.11 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์และกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนเฉลี่ยทั้ง 5
ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ PBA-a:BTDA, PBA-a:s-BPDA,
PBA-a:PMDA

Method	<i>Ea</i> (kJ mol ⁻¹)		
	BA-a:BTDA (1.5:1 โมล)	BA-a:s-BPDA (1.5:1 โมล)	BA-a:PMDA (1.5:1 โมล)
Coats-Redfern	210	204	204
Composite kinetic	202	203	197
Integral master plot	F1	F1	F1

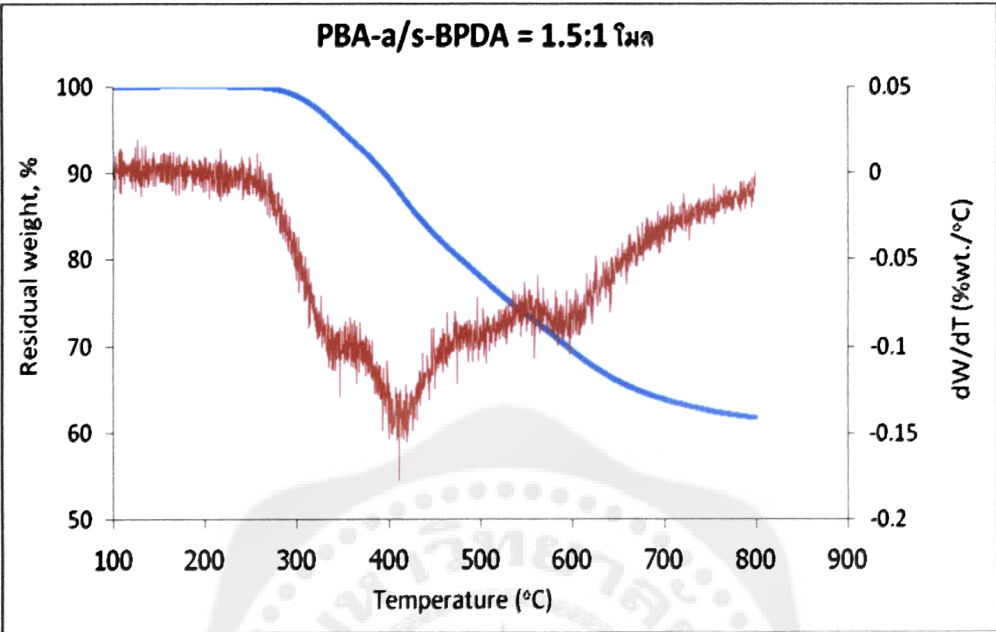




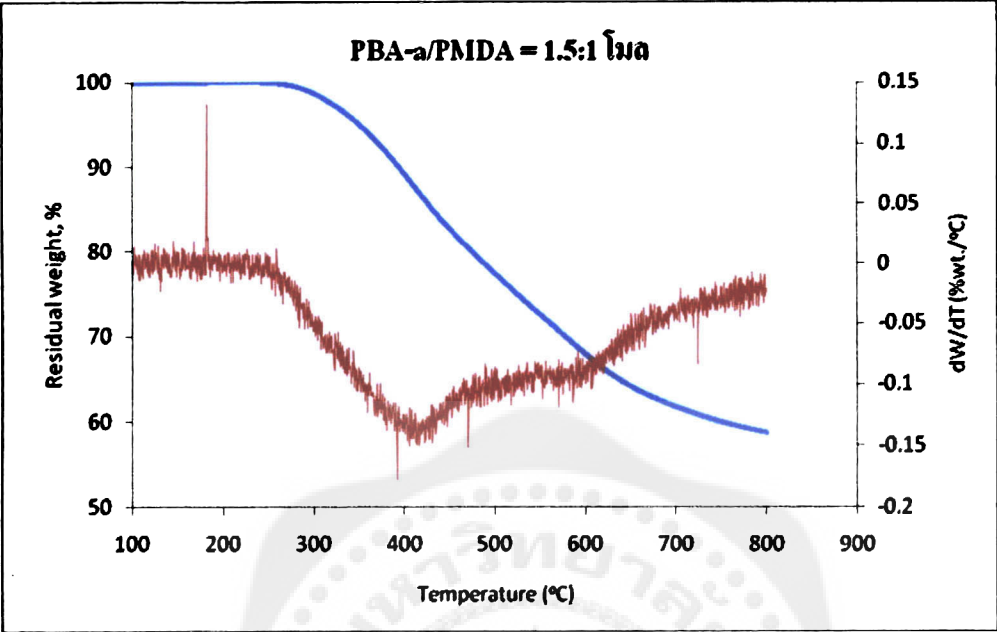
รูปที่ 4.1 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ระบบ PBA-a, BA-a:BTDA = 1.5: 1 โมล, BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล, BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$



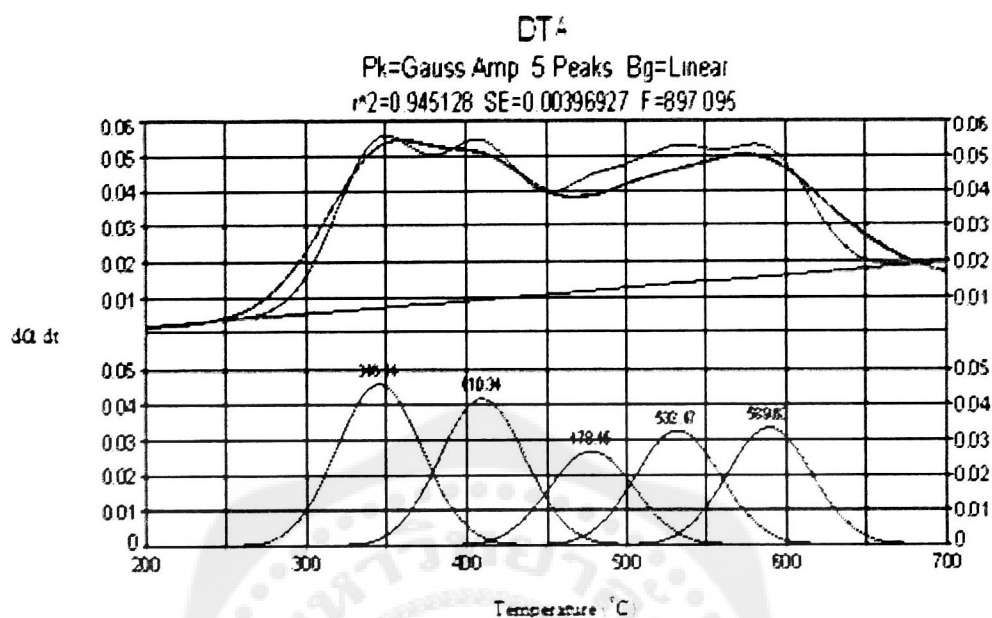
รูปที่ 4.2 TGA เทอร์โมแกรมของโคพอลิเมอร์และผลต่างน้ำหนักตัวอย่างที่หายไปต่ออุณหภูมิ (dW/dt) ของระบบ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$



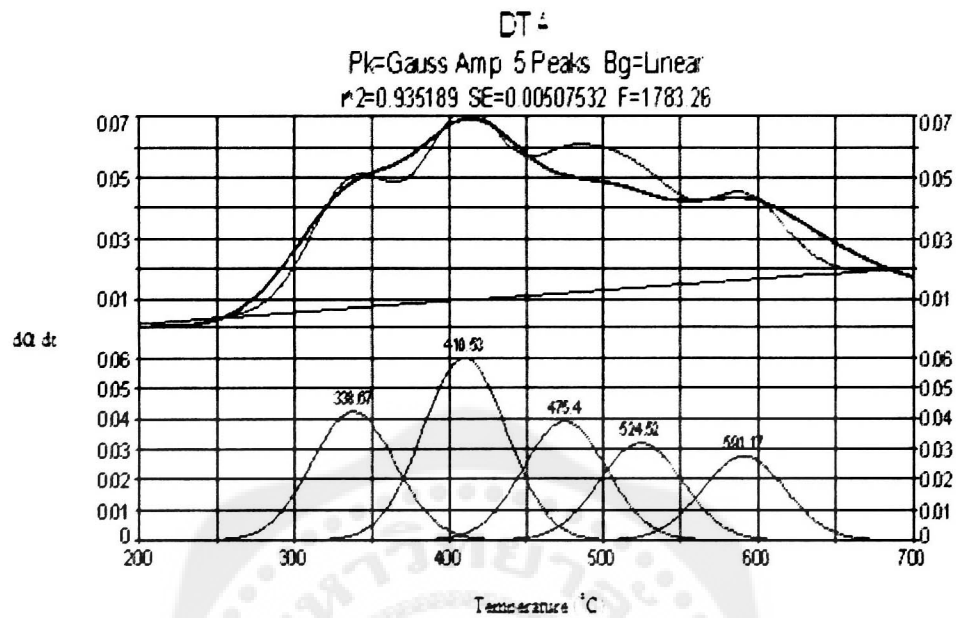
รูปที่ 4.3 TGA เทอร์โมแกรมของโคพอลิเมอร์และผลต่างน้ำหนักตัวอย่างที่หายไปต่ออุณหภูมิ (dW/dt) ของระบบ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$



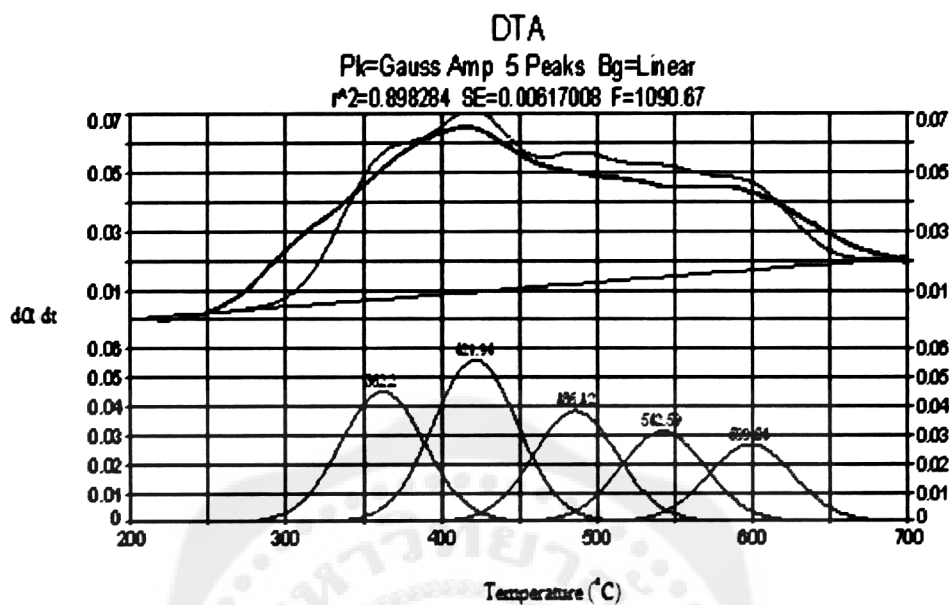
รูปที่ 4.4 TGA เทอร์โมแกรมของโคพอลิเมอร์และผลต่างน้ำหนักตัวอย่างที่หายไปต่ออุณหภูมิ (dW/dt) ของระบบ BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$



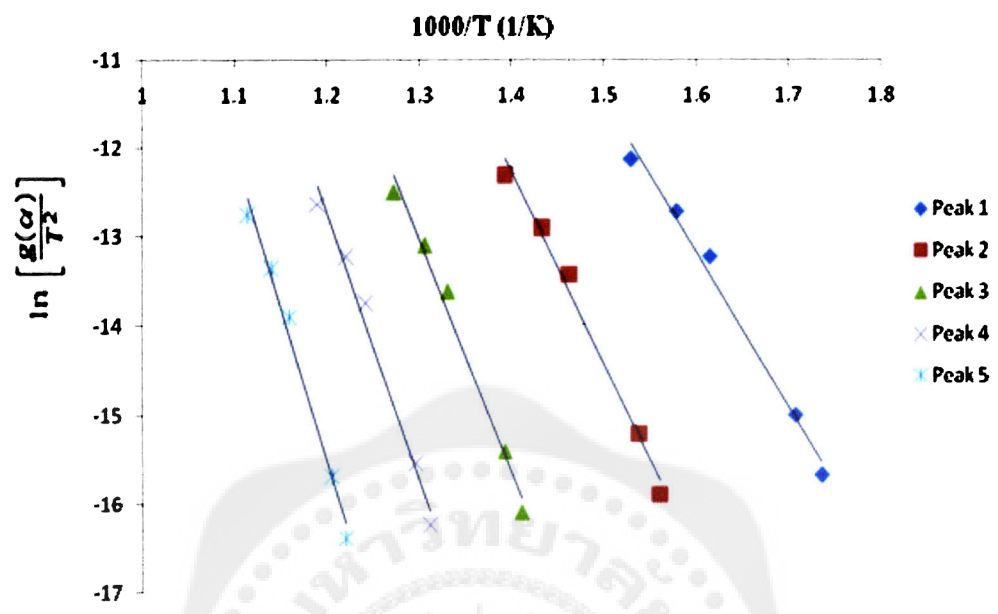
รูปที่ 4.5 Differential thermal analysis (DTA) ของโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) และสารไดแอนไฮโดรด์ชนิด BTDA ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$



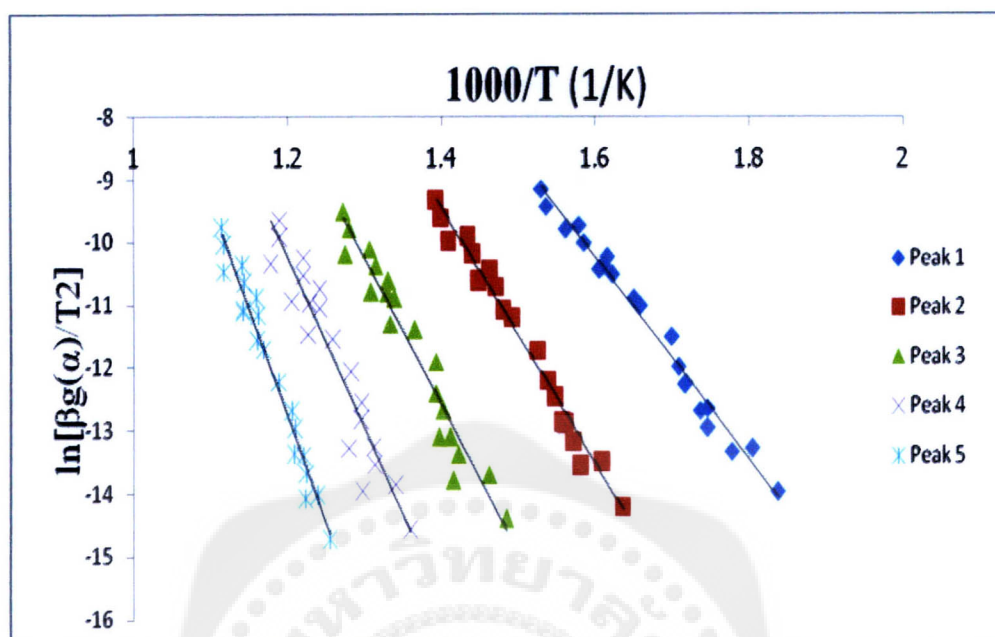
รูปที่ 4.6 Differential thermal analysis (DTA) ของโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) และสารไดแอนไฮไดรด์ชนิด s-BPDA ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$



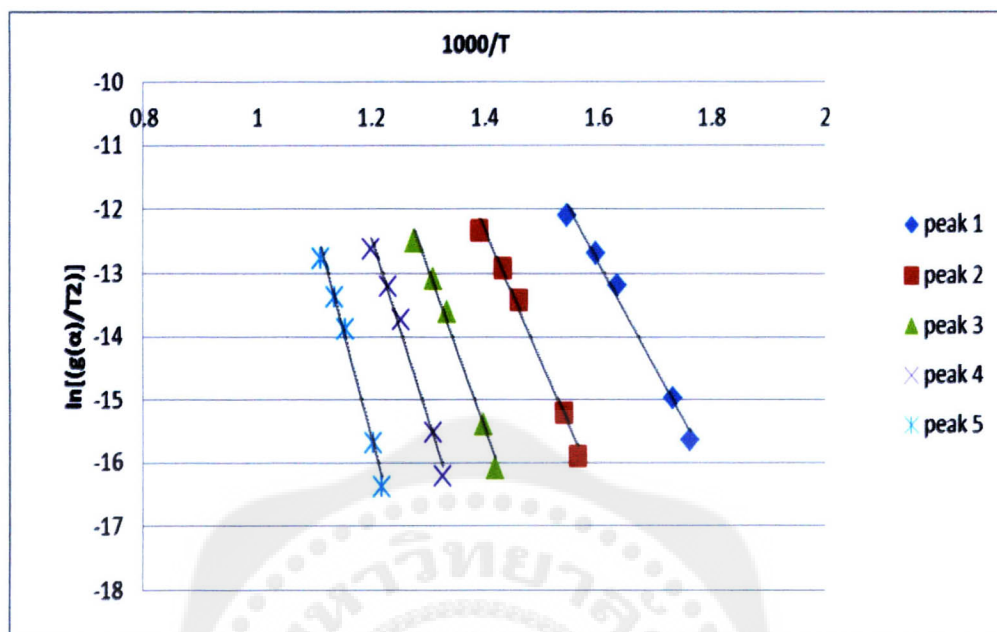
รูปที่ 4.7 Differential thermal analysis (DTA) ของโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) และสารไดแอนไฮไดรด์ชนิด PMDA ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$



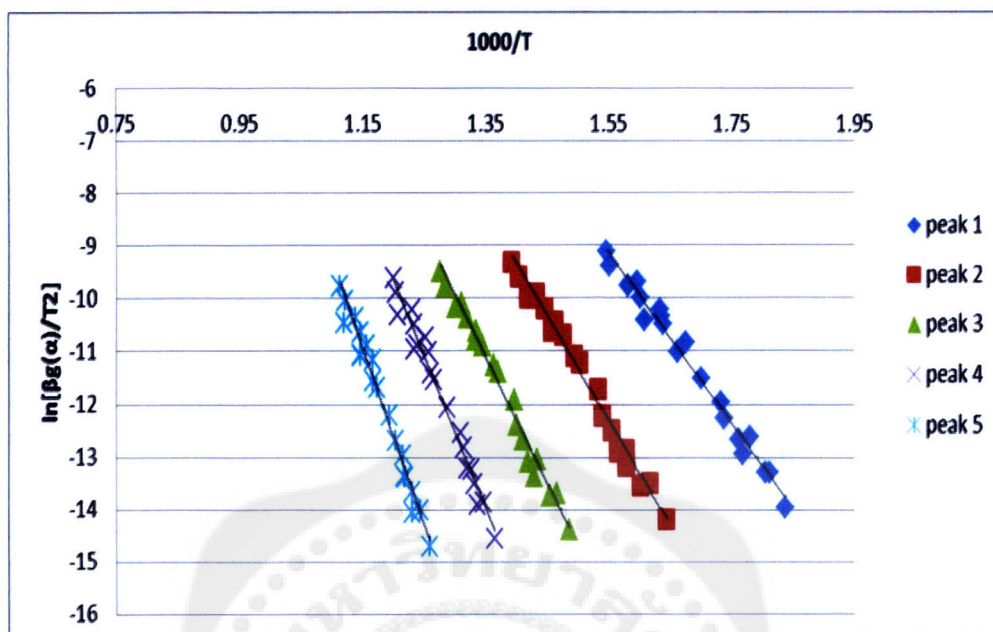
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ (Coats-Redfern method) ที่อัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$ ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:BPDA เมื่อใช้ F1 model



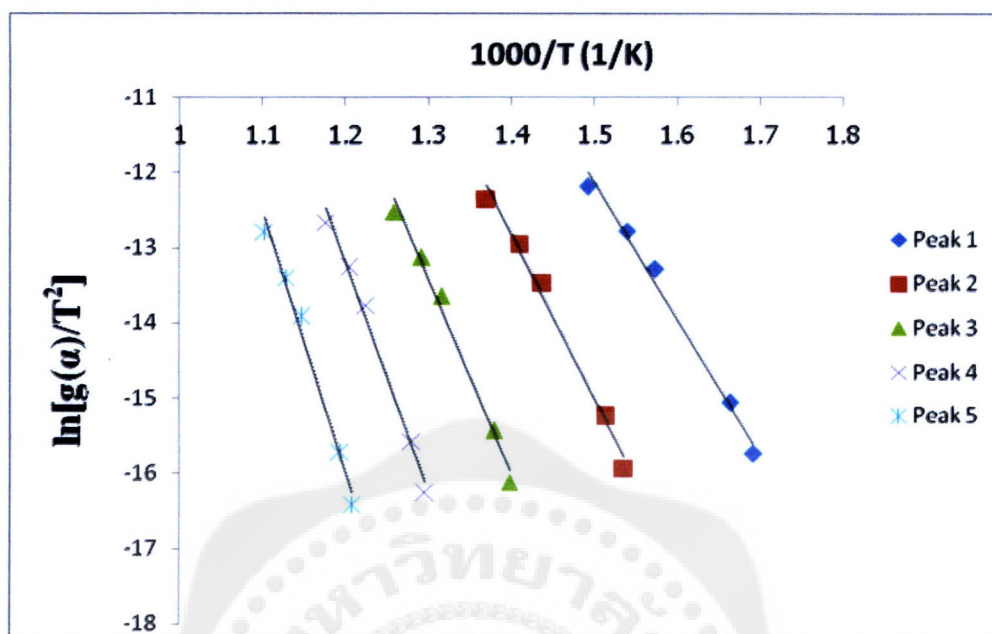
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\beta g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ (Composite kinetic method) ที่อัตราการให้ความร้อน $5-20^\circ\text{C min}^{-1}$ ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:BPDA เมื่อใช้ F1 model



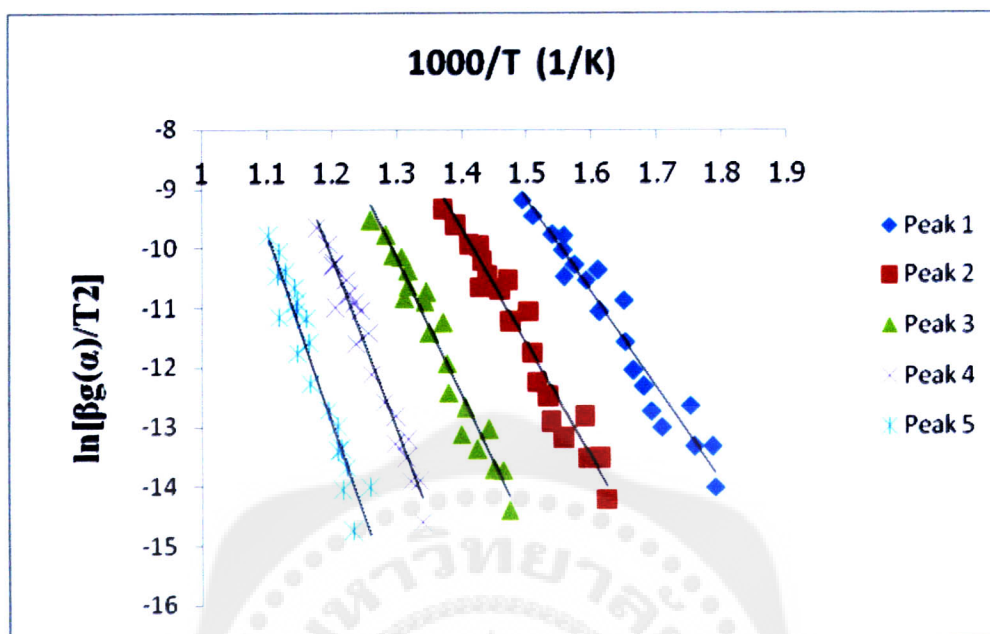
รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ (Coats-Redfern method) ที่อัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$ ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:s-BPDA เมื่อใช้ F1 model



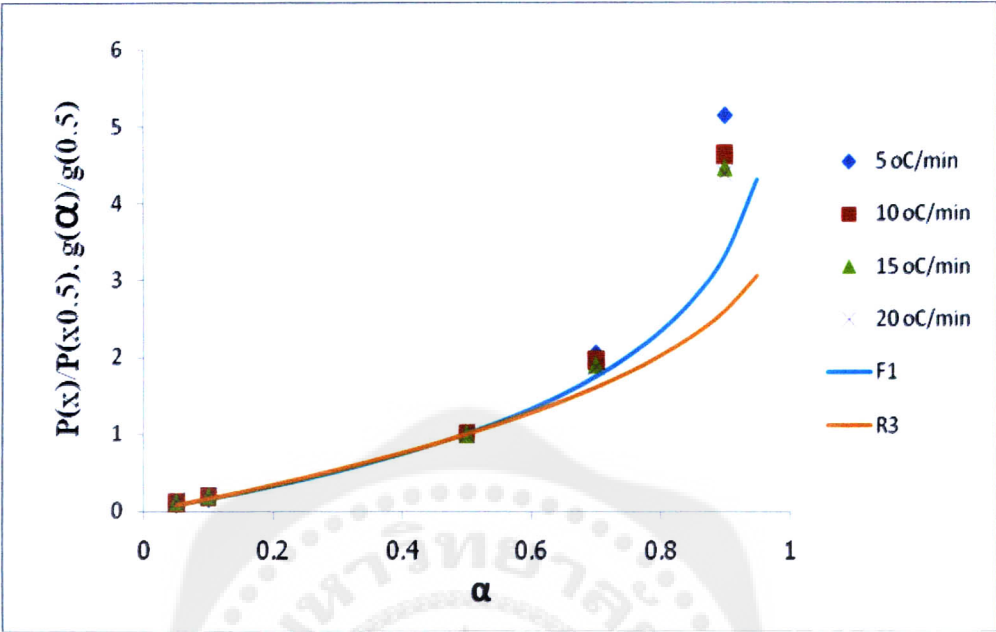
รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\beta g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ (Composite kinetic method) ที่อัตราการให้ความร้อน $5-20^\circ\text{C min}^{-1}$ ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:s-BPDA เมื่อใช้ F1 model



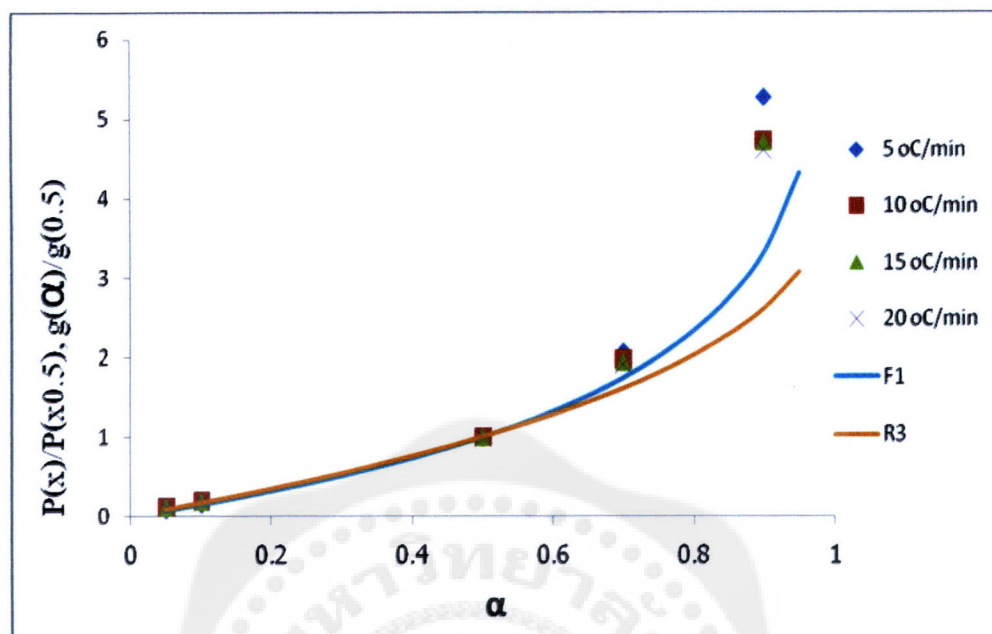
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ (Coats-Redfern method) ที่อัตราการให้ความร้อน $20^\circ\text{C min}^{-1}$ ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:PMDA เมื่อใช้ F1 model



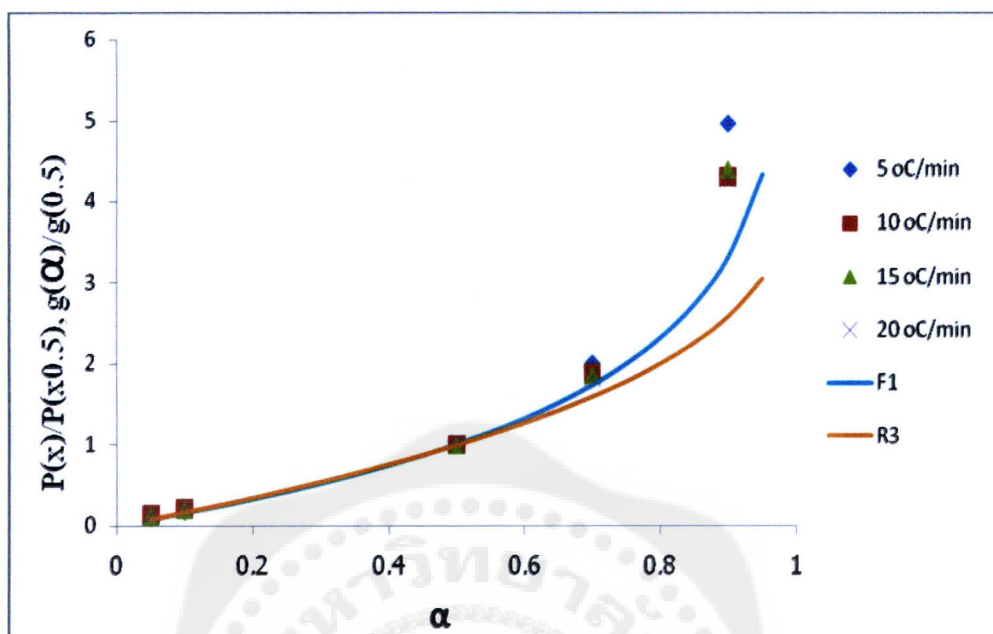
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\beta g(\alpha)/T^2]$ กับ $1/T$ (Composite kinetic method) ที่อัตราการให้ความร้อน $5\text{-}20^\circ\text{C min}^{-1}$ ของโคพอลิเมอร์ PBA-a:PMDA เมื่อใช้ F1 model



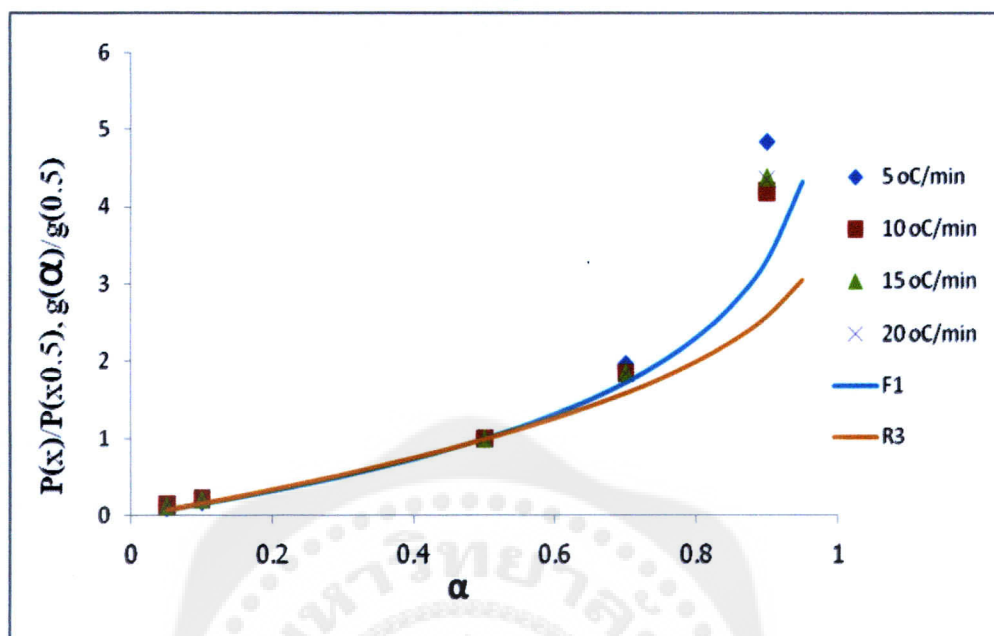
รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20 °C min⁻¹ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนที่ 1 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล



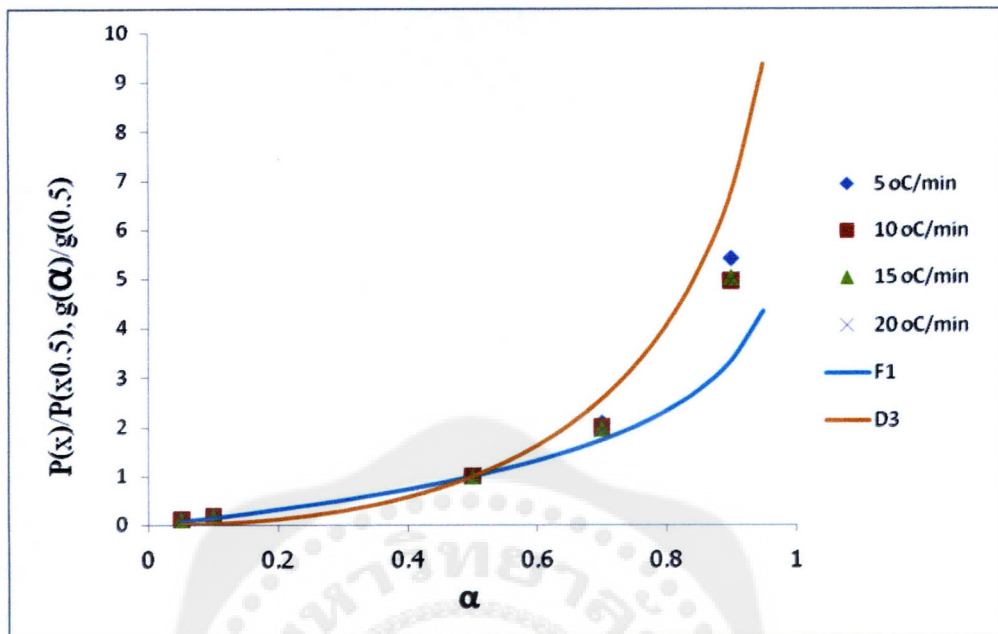
รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20 °C min⁻¹ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนที่ 2 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล



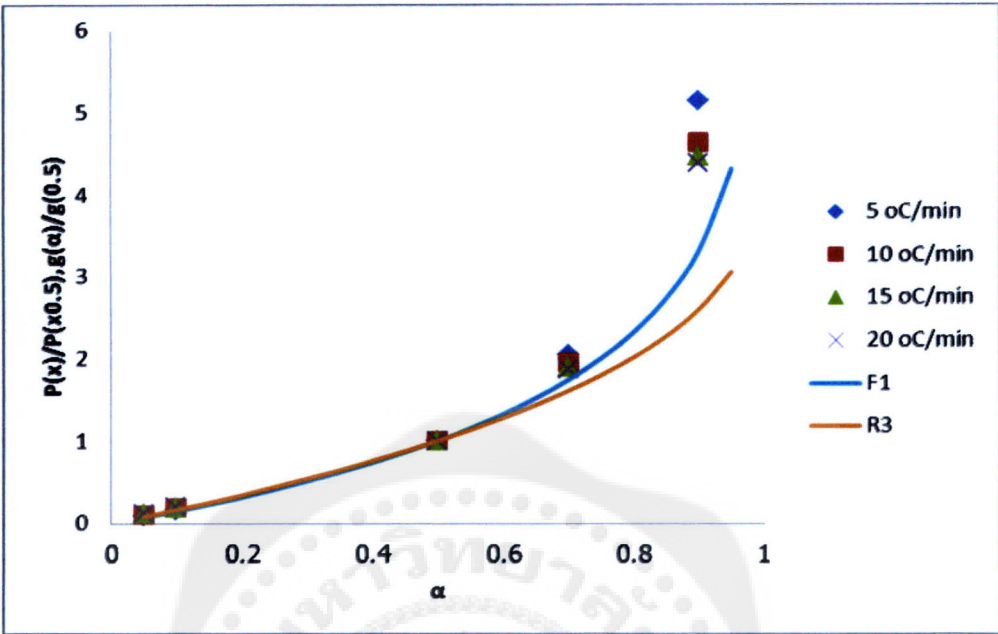
รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน $5-20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนที่ 3 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล



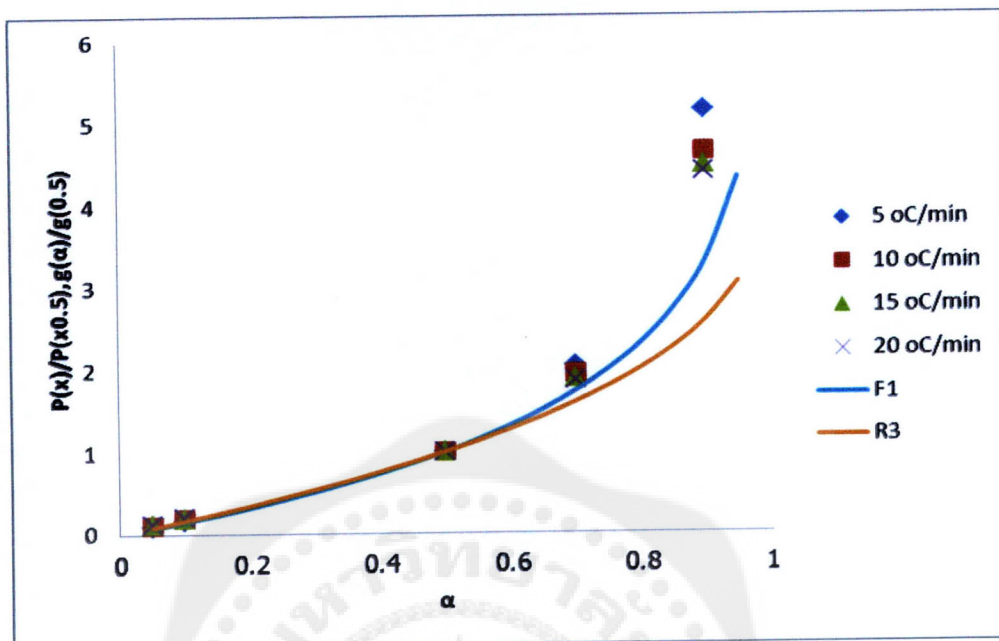
รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20 °C min⁻¹ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนี่ 4 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล



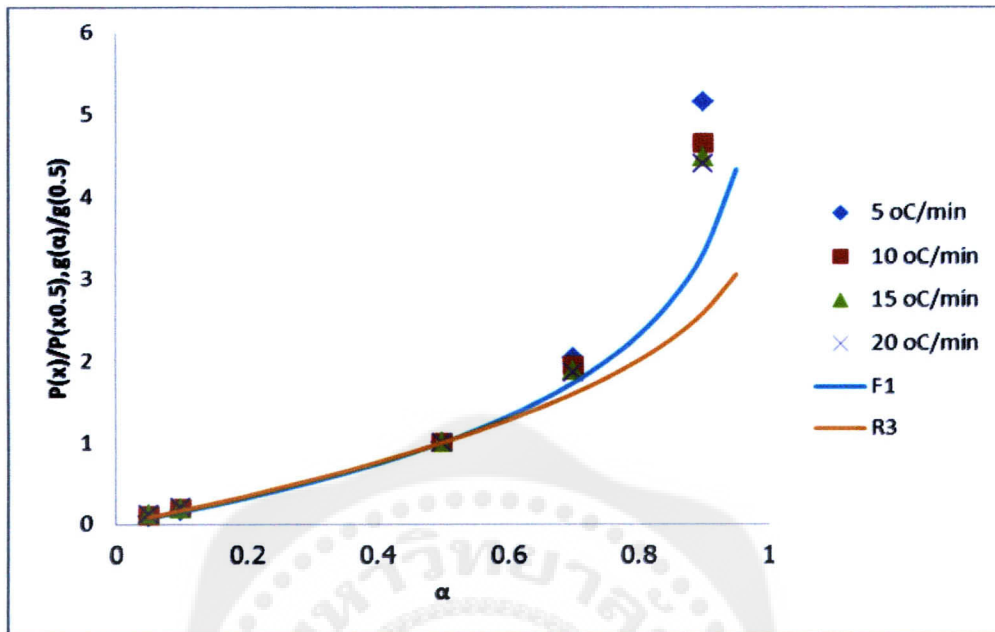
รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.5})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), D3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20 °C min⁻¹ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนที่ 5 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 โมล



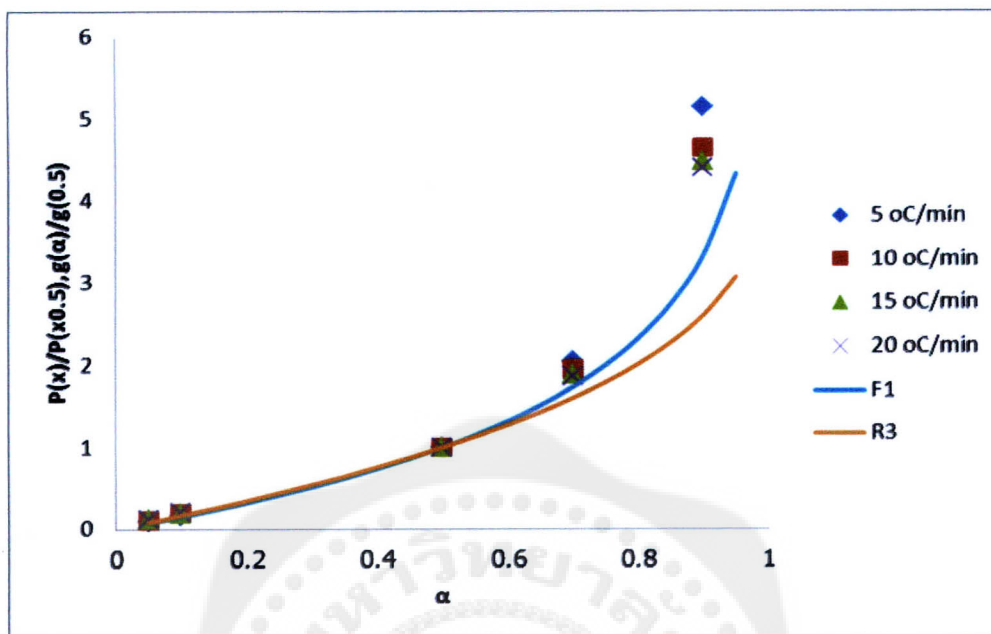
รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20 °C min⁻¹ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนที่ 1 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล



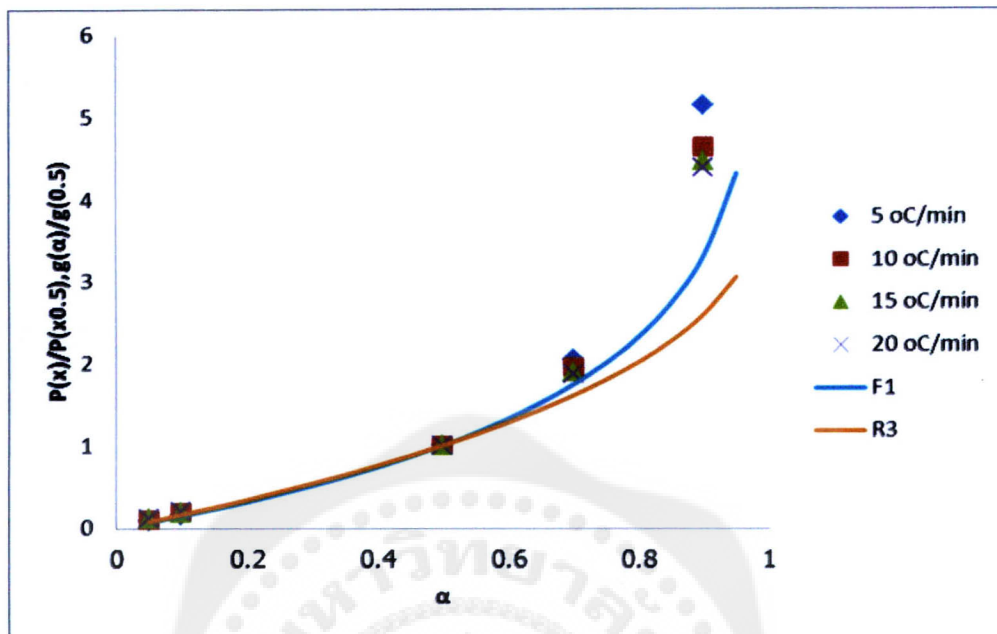
รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน $5-20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนที่ 2 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล



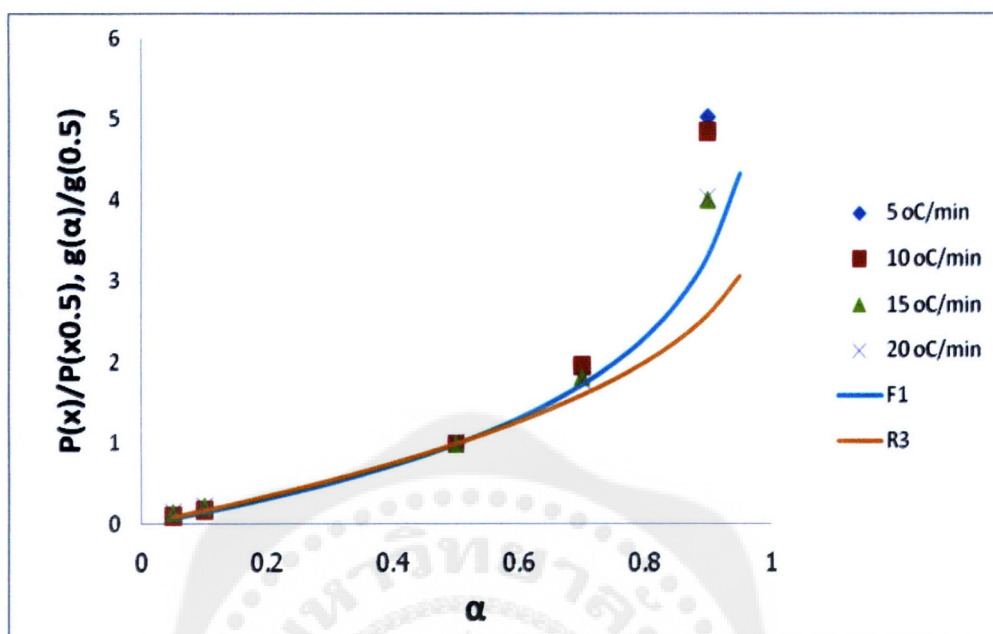
รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน $5-20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนที่ 3 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล



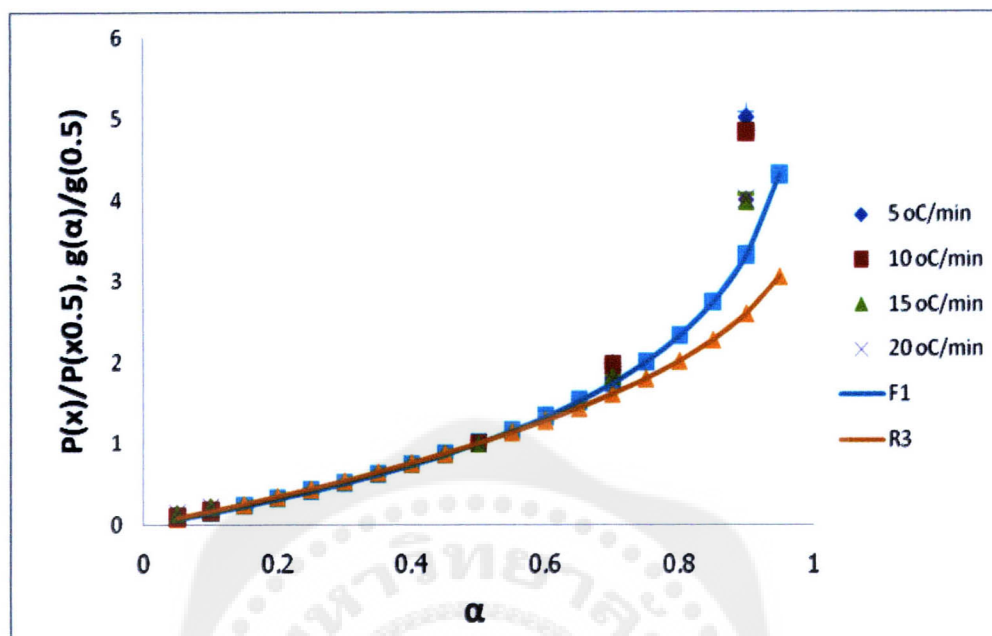
รูปที่ 4.22 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{P(x)}{P(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20 °C min⁻¹ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนที่ 4 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล



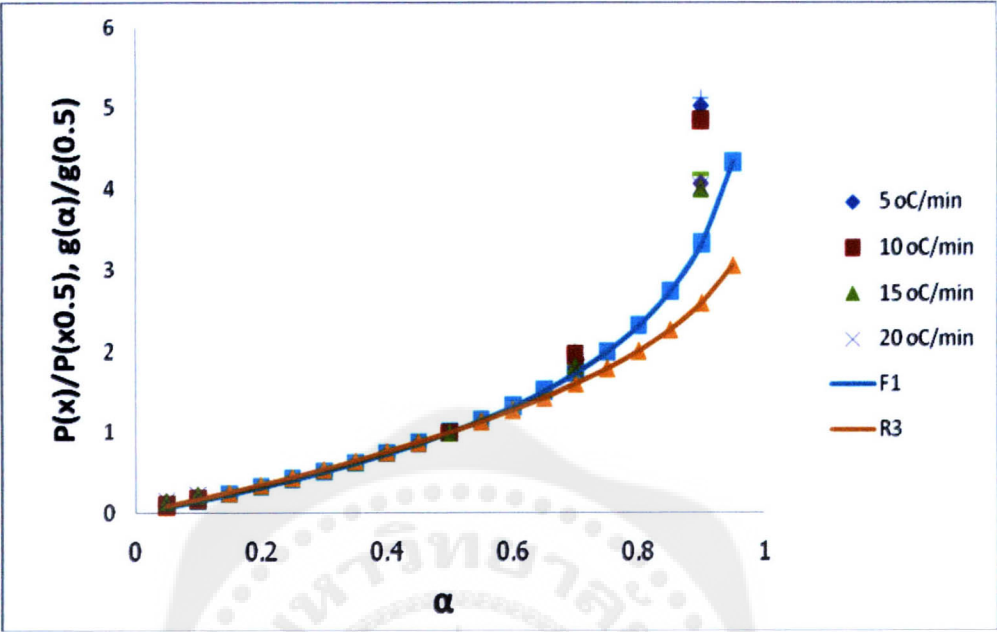
รูปที่ 4.23 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), D3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน $5\text{--}20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนที่ 5 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 โมล



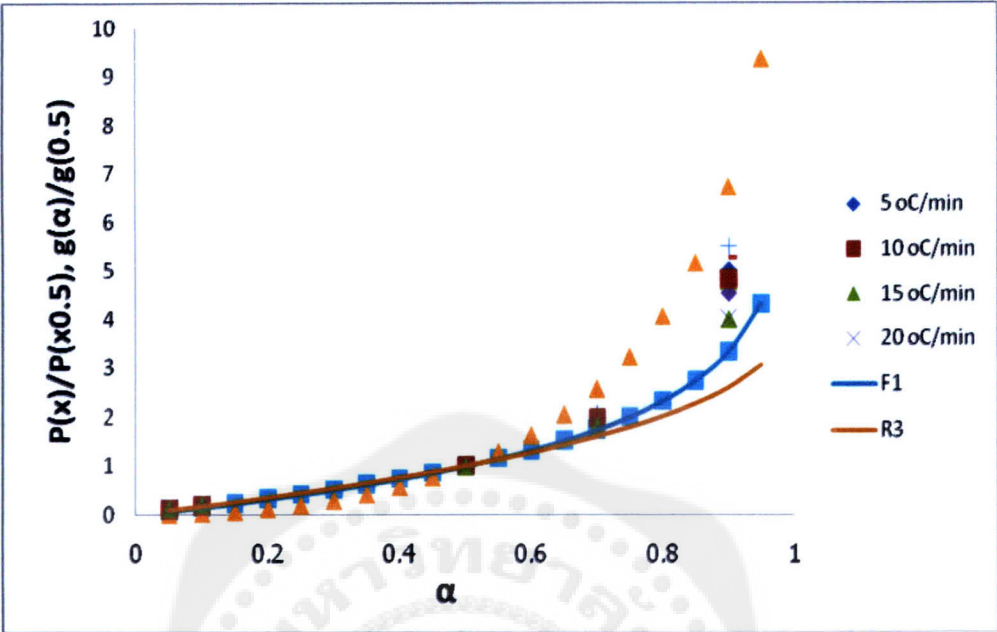
รูปที่ 4.24 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20 °C min⁻¹ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนที่ 1 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล



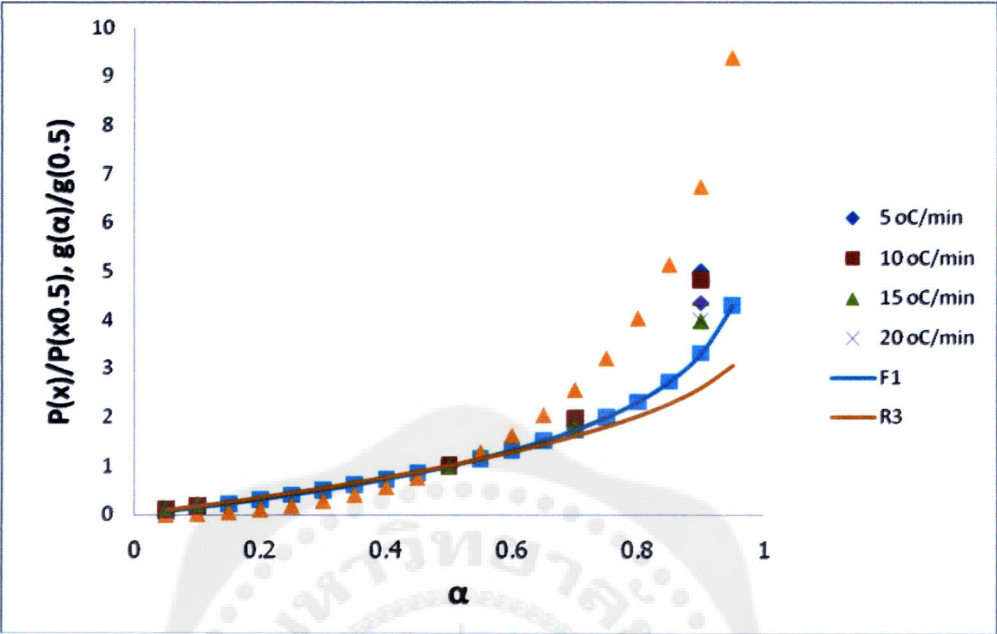
รูปที่ 4.25 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20 °C min⁻¹ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนที่ 2 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล



รูปที่ 4.26 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20 °C min⁻¹ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนที่ 3 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล



รูปที่ 4.27 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), R3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20 °C min⁻¹ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนที่ 4 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล



รูปที่ 4.28 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p(x)}{p(x_{0.50})}$ และ $\frac{g(\alpha)}{g(0.50)}$ ของ F1 model (เส้นทึบสีฟ้า), D3 model (เส้นทึบสีส้ม) ที่ค่า α ต่างๆ ที่อัตราการให้ความร้อน 5-20 °C min⁻¹ ในการสลายตัวทางความร้อน ขั้นตอนที่ 5 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:PMDA = 1.5:1 โมล

บทที่ 5

สรุป อภิปรายผลและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากลไกการสลายตัวของสารไดแอนไฮไดรด์สามชนิด คือ 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), 3,3',4,4'-biphenyl-tetracarboxylic dianhydride (s-BPDA) และ Pyromellitic dianhydride (PMDA) ต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของ โคลิโพลิเมอร์ระหว่างพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ชนิด Thermalgravimatic Analysis (TGA) พบว่าขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของระบบโคลิโพลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิดมี 5 ขั้นตอน โดยวิเคราะห์หาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) โดยวิธี Coats-Redfern method และ Composite kinetic และทำการวิเคราะห์กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนด้วยวิธี Integral master plot จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี Coats-Redfern จะได้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทางความร้อนทั้ง 5 ขั้นตอนสำหรับโคลิโพลิเมอร์ PBA-a:BTDA มีค่าเท่ากับ 139, 172, 210, 247 และ 283 kJ mol^{-1} ตามลำดับ สำหรับโคลิโพลิเมอร์ PBA-a:s-BPDA มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 134, 168, 204, 236 และ 278 kJ mol^{-1} ตามลำดับ และสำหรับโคลิโพลิเมอร์ PBA-a:PMDA มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 140, 169, 203, 240 และ 267 kJ mol^{-1} ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี Composite kinetic จะได้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทางความร้อนทั้ง 5 ขั้นตอนสำหรับโคลิโพลิเมอร์ PBA-a:BTDA มีค่าเท่ากับ 135, 170, 195, 227 และ 284 kJ mol^{-1} ตามลำดับ สำหรับโคลิโพลิเมอร์ PBA-a:s-BPDA มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 135, 170, 195, 227 และ 284 kJ mol^{-1} ตามลำดับ และสำหรับโคลิโพลิเมอร์ PBA-a:PMDA มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 134, 164, 198, 240 และ 278 kJ mol^{-1} ตามลำดับ จะได้ว่าผลการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ด้วยวิธี Coats-Redfern และวิธี Composite kinetic แสดงแนวโน้มของค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทางความร้อนในแต่ละขั้นตอนที่ใกล้เคียงกัน และสำหรับการวิเคราะห์รูปแบบกลไกการสลายตัวทางความร้อนของทั้ง 5 ขั้นตอนของวัสดุ โคลิโพลิเมอร์ระบบ PBA-a:BTDA, PBA-a:s-BPDA และ PBA-a:PMDA มีรูปแบบกลไกการสลายตัวทางความร้อนเป็นแบบสุ่มสลายตัวของแต่ละนิวเคลียส (Random nucleation with one nucleus on the individual particle, F1)

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, U.S. Patent 5,152,939
11. H. Ishida, U.S. Patent 5,266,695
12. H. Ishida, *US Pat.* 5,543,516 (1996).
13. S. Rimdusit, W. Tanthapanichakoon, C. Jubsilp, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 1240 (2006).
14. S. Rimdusit, N. Kampangsaeree, W. Tanthapanichakoon, T. Takechi, N. Suppakarn, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 140 (2007).
15. N. Dansiri, N. Yanumet, W.L. Ellis, H. Ishida, *Polym. Compos.*, **23**, 352 (2002).
16. S. Rimdusit, P. Jongvisuttisun, C. Jubsilp, W. Tanthapanichakoon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 1225 (2009).
17. H. Ishida and T. Chaisuwan, *Polym. Compos.*, **24**, 597 (2003).
18. S. Shen and H. Ishida, *Polym Compos*, **17**, 710 (1996).
19. S. Tiptipakorn, S. Damrongsakkul, S. Ando, K. Hemvichian and S. Rimdusit, *Polym. Degrad. Stabili.*, **92**, 1265 (2007).
20. H. Ardhyanta, M.H. Wahid, M. Sasaki, T. Agag, T. Kawauchi, H. Ismail and T. Takeichi, *Polymer*, **49**, 585 (2008).
21. S. Rimdusit, S. Pirstpindvong, W. Tanthapanichakoon and S. Damrongsakkul, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 288 (2005).
22. C. Jubsilp, T. Takeichi and S. Rimdusit, *Polym. Degrad. Stabili.*, **96**, 1047 (2011).
23. H. Ishida and T. Agag, *Handbook of Benzoxazine*, Elsevier, New York, 2011.
24. H.Y. Low and H. Ishida, *Polymer*, **40**, 4365 (1999).
25. G. Manikandan, J. Jayabharathi, G. Rajarajan and V. Thanikachalam, *J King Saud University-Science*, **24**, 265 (2012).

26. S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Perez-Maqueda, C. Popescu and N. Sbirrazzuoli, *Thermochem. Acta*, **520**, 1 (2011).
27. B. Jankovic, *Thermochim. Acta*, **519**, 114 (2011).







Symposium
BAEKELAND 2011
DYEKELAND 2011



*3rd International Symposium on
Network Polymers*

Program and Abstracts

September 11-14, 2011
Hotel Nikko Toyohashi
Toyohashi, Japan

BAEKELAND 2011

*3rd International Symposium
on Network Polymers*

Program and Abstracts

September 11 – 14, 2011

Hotel Nikko Toyohashi

Toyohashi, JAPAN

Foreword

The inventor of Bakelite, Leo Hendrik Baekeland, was born in Sint-Martens-Latem near Ghent, Belgium in 1863. After getting his PhD from the University of Ghent at the age of 21, he was appointed associate professor of chemistry. In 1907, L. H. Baekeland took his first patent on the novel material based on phenol and formaldehyde, which was commercialized as the first fully synthetic plastic, “Bakelite”. Therefore, the year of 1907 can be considered as the beginning of “the Age of Plastics”.

Celebrating the centennial anniversary of the great invention, the first Baekeland symposium was successfully held in Ghent, Belgium in 2007 by the organization of Professor Eric Goethals. The second Baekeland symposium, Baekeland 2009 “2nd International Symposium on Thermosets”, was held in Antalya, Turkey by the organization of Professor Yusuf Yagci. The second symposium was also a great success. Now, following the successful two symposiums, Baekeland 2011 “3rd International Symposium on Network Polymers” will be held in Toyohashi, Japan during September 11-14, 2011 at Hotel Nikko Toyohashi. It happened that this year is the centennial anniversary of the production of plastic in Japan, because Dr. Joukichi Takamine, a friend of L. H. Baekeland, produced Bakelite as the first plastic in Japan.

The purpose of the meeting is to review the present trends and developments in all types of network polymers, essentially from a R&D point of view.

The following topics have been selected:

- 1. New developments in network polymers**
- 2. Modified resins and composite materials**
- 3. Analysis and characterization of network polymers**
- 4. Modelling, processing and shaping**
- 5. New applications**

The subtitle was changed from “thermosets” to “network polymers”, because now we have various means to get three-dimensional networks other than thermal curing. Traditional phenolics and epoxies are still two main important players, but in this Baekeland 2011, we have presentations on various new concepts towards the construction of networks, on the hard and soft materials, on the quickly developing newcomers, and so on.

The symposium city, Toyohashi, and surrounding area are famous as the industrial and agricultural districts. Especially, this area is famous as the production and import / export center of automobiles.

We hope that all of you will enjoy the scientific program as well as Toyohashi and its surroundings.

Prof. Tsutomu Takeichi
Toyohashi University of Technology

Prof. Em. Eric Goethals
Ghent University

CONFERENCE COMMITTEES

Chair persons

Tsutomu TAKEICHI	<i>Toyohashi University of Technology, JAPAN</i>
Eric GOETHALS	<i>Ghent University, BELGIUM</i>

International Advisory Board

Ingo ALIG	<i>Deutsches Kunststoff-Institut, GERMANY</i>
Ramon BACARDIT	<i>Henkel, GERMANY</i>
Dirk BONTINCK	<i>Cytec Surface Specialties, BELGIUM</i>
Virginia CADIZ	<i>Universitat Rovira i Virgili, SPAIN</i>
John W. CONNELL	<i>NASA Langley Research Center, USA</i>
Wayne D. COOK	<i>Monash University, AUSTRALIA</i>
Takeshi ENDO	<i>Kinki University, JAPAN</i>
Kazuhisa HIRANO	<i>Sumitomo Bakelite Co., Ltd., JAPAN</i>
Ton LOONTJENS	<i>DSM & RU Groningen, NETHERLANDS</i>
Libor MATEJKA	<i>Academy of Sciences of the Czech Republic, CZECH REPUBLIC</i>
Bruno Van MELE	<i>Vrije Universiteit Brussel, BELGIUM</i>
Osama MUSA	<i>International Speciality Products, USA</i>
Eckart NAUSCH	<i>European Phenolic Resins Association, GERMANY</i>
Mitsukazu OCHI	<i>Kansai University, JAPAN</i>
Louis PILATO	<i>Pilato Consulting, USA</i>
Mark D. SOUCEK	<i>University of Akron, USA</i>
Toshikazu TAKATA	<i>Tokyo Institute of Technology, JAPAN</i>
Yusuf YAGCI	<i>Istanbul Technical University, TURKEY</i>
Yichu YIN	<i>Shanghai Research Institute of Synthetic Resins, CHINA</i>

Organizing Committee

Tetsurou AGAWA	<i>DIC Corporation, JAPAN</i>
Akira AKIMOTO	<i>Starlite Co., Ltd., JAPAN</i>
Yasushi ARITA	<i>Sumitomo Bakelite Co., Ltd., JAPAN</i>
Sumitoshi ASAKUMA	<i>Sumitomo Bakelite Co., Ltd., JAPAN</i>
Miyuki HARADA	<i>Kansai University, JAPAN</i>
Naoki HARAGUCHI	<i>Toyohashi University of Technology, JAPAN</i>
Shigeru HAYASHIDA	<i>Hitachi Chemical Co., Ltd., JAPAN</i>
Shinichi ITSUNO	<i>Toyohashi University of Technology, JAPAN</i>
Masashi KAJI	<i>Nippon Steel Chemical Co., Ltd., JAPAN</i>
Takehiro KAWAUCHI	<i>Toyohashi University of Technology, JAPAN</i>

Hajime KISHI	<i>University of Hyogo, JAPAN</i>
Gen-ichi KONISHI	<i>Tokyo Institute of Technology, JAPAN</i>
Akihiko MATSUMOTO	<i>Toyohashi University of Technology, JAPAN</i>
Akihiro MATSUMOTO	<i>Osaka Municipal Technical Research Institute, JAPAN</i>
Hideto MISAWA	<i>Panasonic Electric Works Co., Ltd., JAPAN</i>
Yutaka MOHRI	<i>Meiwa Plastic Industries, Ltd., JAPAN</i>
Toru NISHIMURA	<i>Toray Industries, Inc., JAPAN</i>
Akio TAKAHASHI	<i>Yokohama National University, JAPAN</i>
Yasuyuki TEZUKA	<i>Tokyo Institute of Technology, JAPAN</i>
Yukio TOKUNAGA	<i>Sumitomo Bakelite Co., Ltd., JAPAN</i>
Kyoji TOMINAGA	<i>Asahi Organic Chemicals Industry Co., Ltd., JAPAN</i>
Masaji YOSHIMURA	<i>Gun Ei Chemical Industry, Co., Ltd., JAPAN</i>

Conference Secretariat

Akihiko.MATSUMOTO (Secretary-General, Treasurer)

Takehiro KAWAUCHI (Secretary)

Department of Environmental and Life Sciences,

Toyohashi University of Technology,

Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, JAPAN

E-mail: baekeland2011@tutms.tut.ac.jp

Degradation kinetic of polybenzoxazine modified with aromatic tetracarboxylic dianhydride

Chanchira Jubsilp^{1*}, Tsutomu Takeichi² and Sarawut Rimdusit³

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Srinakharinwirot University, Ongkharak, Nakhonnayok 26120, Thailand

² Department of Environmental and Life Sciences, Toyohashi University of Technology, 1-55 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan

³ Polymer Engineering Laboratory, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand

*E-mail: chanchira@swu.ac.th

Bisphenol-A-aniline type polybenzoxazine (PBA-a) modified with benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride (BTDA) is attractive for those applications that require high thermal and mechanical properties with fire resistant characteristics as recently reported [1,2]. Therefore, it is important to investigate the changes that take place during the thermal degradation of PBA-a/BTDA system. In this work, the activation energy and the reaction mechanism of the degradation processes of the PBA-a/BTDA at 1.5:1 mole presented by thermogravimetric analysis under argon atmosphere have been estimated from non-isothermal kinetic results. The DTG thermograms of the PBA-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 148-210 kJ/mol. Furthermore, the appropriate conversion model of the degradation processes was studied by Criado method as exemplification of the third stage shown in Fig. 1. The degradation reaction mechanism of five stages of the PBA-a/BTDA system is accounted by random nucleation model with one nucleus on the individual particle (F_1).

References

- 1 C. Jubsilp, T. Takeichi, S. Rimdusit, accepted to Polym. Degrad. Stabili. Available online 5 April 2011.
- 2 B. Ramsiri, C. Jubsilp, S. Rimdusit, Proceeding of 2nd TJIA 2009, Kyoto, Japan, 20 Nov. 2008, p.81

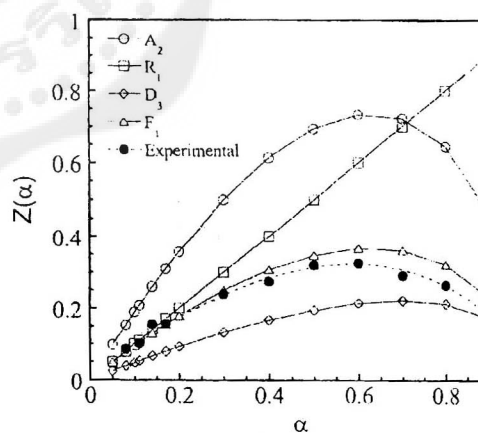
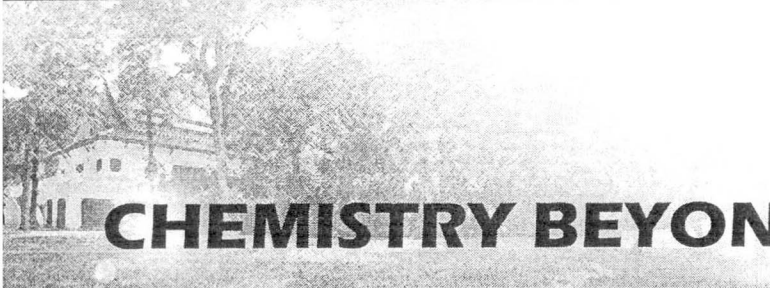


Fig.1 Master curves of $Z(\alpha)$ and experimental data in third stage of degradation processes.

THE 6th PURE AND APPLIED CHEMISTRY INTERNATIONAL CONFERENCE 2012



PACCON 2012- CHEMISTRY BEYOND BOUNDARIES

**11 - 13 JANUARY 2012, THE EMPRESS CONVENTION CENTER
CHIANG MAI, THAILAND**

PROGRAM & HIGHLIGHTS



**DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE, CHIANG MAI UNIVERSITY
& THE CHEMICAL SOCIETY OF THAILAND UNDER THE PATRONAGE OF
HER ROYAL HIGHNESS PRINCESS CHULABHORN MAHIDOL**

Report by

PROFESSOR DR. PONGSAK ANGKASITH

President, Chiang Mai University
Chairman of the Organizing Committee

Opening Ceremony of the 6th Pure and Applied Chemistry
International Conference 2012 (PACCON 2012)

Wednesday 11th January 2012

May It Please Your Royal Highness,

On behalf of the Organizing Committee of the 6th Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON) 2012, and all those convened here today, may I humbly express my deepest gratitude to Your Royal Highness for having graciously consented to preside over this Opening Ceremony.

PACCON has become an annual flagship scientific meeting among chemists and related scientists where recent developments can be shared, ideas and interests can be exchanged, new directions can be explored and new research collaboration can be initiated. This year, PACCON 2012 has been jointly organized by Chiang Mai University and the Chemical Society of Thailand under the Patronage of Her Royal Highness Princess Chulabhorn Mahidol with support from several other local agencies. This conference also celebrates the completion this month of the 4th cycle (48 years) of Chiang Mai University since its founding in January 1964 as the first provincial university in Thailand, outside of the capital Bangkok.

The theme of this conference – “Chemistry Beyond Boundaries” – reflects the relevance and importance of modern-day chemistry to a wide range of related fields. These widening scientific horizons are leading to new and exciting discoveries that are improving the quality of life. This theme is therefore well chosen and is in keeping with the multidisciplinary nature of modern scientific research.

The conference is being attended by more than 1,400 participants from 10 different countries. Three plenary lectures and 36 invited lectures will be given by internationally renowned scientists from all areas of chemistry. Some of the most recent advances in chemistry will be presented in eight oral sessions, three symposia and four poster sessions. An open panel discussion on the topic of global interest in relation to chemistry will also be held by four executives from ones of the most renowned private and government sectors.

The organization of a large meeting as the one today inevitably involves a great deal of time and effort on the part of many staff. For this, I thank my colleagues in the Organizing Committee and join them in hoping that the conference will lead to furthering fruitful academic development and research collaboration, not only in this region, but also in nation and worldwide. This conference provides a valuable opportunity for young scientists to meet and interact with internationally recognized

authorities in their respective fields and to allow the passing on of research experience from generation to generation.

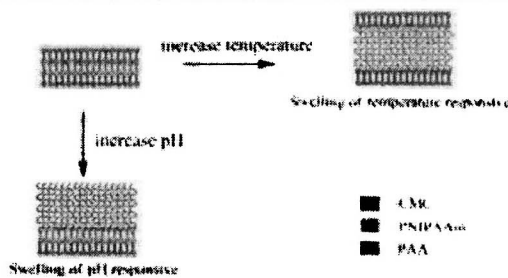
Your Royal Highness, the auspicious moment has now arrived. May I humbly request Your Royal Highness to open officially this Pure and Applied Chemistry International Conference PACCON 2012.



DATE: 11.01.2012			ROOM: CHIANG MAI 2	
TIME SLOT: C1				
14.35-14.50	C1-CM2-MNT-O3	MNT-O-044	S. D. Kumar	POLYHYDROXAMIC ACID FUNCTIONALIZED MEMBRANES FOR SIMULTANEOUS CAPTURE AND EDXRF ANALYSIS OF HEAVY METALS
14.50-15.05	C1-CM2-MNT-O4	MNT-O-046	C. Jubsilp	EFFECTS OF AROMATIC TETRACABOXYLIC DIANHYDRIDE TYPE ON DEGRADATION KINETIC OF POLYBENZOXAZINE COPOLYMERS
15.05-15.20	C1-CM2-MNT-O5	MNT-O-047	C. Chotsuwan	LOW VOLTAGE POLYMER ELECTROCHROMIC DEVICE: STABILITY AND LIFETIME

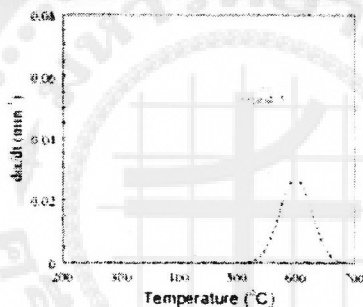
DATE: 11.01.2012			ROOM: CHIANG MAI 1	
TIME SLOT: D1				
16.15-16.35	D1-CM1-MNT-I1	-	K. Aifantis	NEXT GENERATION Sn-BASED NANOSTRUCTURED ANODES
16.35-16.50	D1-CM1-MNT-O1	MNT-O-007	C. Panyawanitchakun	CHARACTERIZATION OF HIGH PERFORMANCE PMDA-POLYBENZOXAZINE COMPOSITES REINFORCED WITH CARBON FIBER
16.50-17.05	D1-CM1-MNT-O2	MNT-O-008	Y. Chang	ELECTRODEPOSITION Ni-W-BN (h) SELF-LUBRICATING COMPOSITE COATING
17.05-17.20	D1-CM1-MNT-O3	MNT-O-009	K. R. V. Mahesh	SYNERGISTIC EFFECT OF NANOCCLAY AND FIRE RETARDANTS ON THE THERMAL STABILITY AND FLAMMABILITY OF VINYLESTER BASED NANOCOMPOSITES
17.20-17.35	D1-CM1-MNT-O4	MNT-O-006	K. Srithamaraj	SILVER-LOADED ON THE SURFACE OF THE POROUS CLAY HETEROSTRUCTURE (PCH) FOR USING AS ETHYLENE SCAVENGER IN FOOD PACKAGING

MNT-O-045	Carboxymethylchitosan hydrogel containing poly(NIPAAm) and poly(acrylic acid)
D1-CM2-MNT-O4	R. Jankaew ¹ , N. Rodkate, M. Rutnakornpituk [*] ¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Thailand



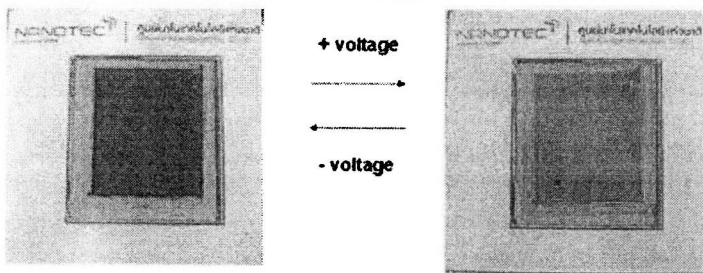
Keywords Carboxymethylchitosan; *N*-isopropylacrylamide; Acrylic acid; Thermo-responsive; pH-Responsive

MNT-O-046	Effects of aromatic tetracarboxylicdianhydride type on degradation kinetic of polybenzoxazine copolymers
C1-CM2-MNT-O4	C. Jubsilp ^{1,*} , S. Rimdusit, I. Dueramae ¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Srinakharinwirot University, Thailand



Keywords Polybenzoxazine; Dianhydride; Copolymer; Thermal stability; Degradation kinetic

MNT-O-047	Low voltage polymer electrochromic device: stability and lifetime
C1-CM2-MNT-O5	T. Jiemsakul, K. Jiramitmongkon, C. Chotsuwan ^{1,*} ¹ National Nanotechnology Center, NSTDA, Thailand



Keywords Electrochromic; Polymer; Electrochromic device

EFFECTS OF AROMATIC TETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDE TYPE ON DEGRADATION KINETIC OF POLYBENZOXAZINE COPOLYMERS

Chanchira Jubsilp^{1*}, Sarawut Rimdusit², and Isala Dueramae²

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Srinakharinwirot University, Nakhonnayok 26120, Thailand.

² Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.

* Author for correspondence; E-Mail: chanchira@swu.ac.th, Tel. +66 2 6495000 ext. 2119, Fax. +66 37 322608

Abstract: The essential properties of polymer films in microelectronic applications are thermal stability, dimensional stability, and glass transition behaviour. Therefore, in this work, polybenzoxazine modified with aromatic tetracarboxylic dianhydride such as 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (s-BTDA), and pyromellitic dianhydride (PMDA) were investigated and were compared with neat polybenzoxazine (PBA-a) in order to develop new materials for microelectronic applications. Thermal stability of s-BTDA and PMDA-modified PBA-a copolymers was estimated by determining the thermal degradation activation energy and the reaction mechanism using non-isothermal thermogravimetric analysis under argon atmosphere. The DTG thermograms of PBA-a modified with s-BTDA, and PMDA exhibited five stages of thermal degradation reaction while the DTG thermograms of thermal degradation reaction of the neat PBA-a displayed three stages. The s-BTDA and PMDA-modified PBA-copolymers similarly exhibited average activation energy values of thermal degradation process using Coats-Redfern method of 204 kJ mol⁻¹. Furthermore, the appropriate conversion model of the degradation processes was also examined by Integral master plot method. The determination of the degradation reaction mechanism or type of solid state reaction of five stages of the PBA-a copolymers is accounted by random nucleation model with one nucleus on the individual particle (F1).

1. Introduction

Polybenzoxazines have excellent thermal properties as high glass transition temperature and thermal stability, good mechanical properties, and low water absorption make them attractive alternatives to widely existing applications such as electronic packaging industry, composite matrices, and protecting coatings [1]. However, some polybenzoxazine types, i.e. bisphenol A-aniline type polybenzoxazine (PBA-a), show brittleness in nature. Recently, multicomponent of the PBA-a materials refer to combination of the PBA-a with other resins and polymers, including PBA-a alloys, and blends to overcome its brittleness. Takeichi et al. [2] investigated thermal and mechanical properties of poly(urethane-benzoxazine) films by blending polyurethane prepolymer (PU) synthesized from TDI and polyethyleneadipate polyol with a benzoxazine monomer based on bisphenol A, BA-a. They reported that increasing the PU, as the content of BA-a increases, both the tensile modulus and strength increase, while the elongation at break decreases.

Consequently, the film characteristics were either plastics or elastomers, depending on the BA-a content. The films with mass content of PU/BA-a (85:15) and PU/BA-a (90:10) were elastic with a good elongation, while the films containing more than 20 wt% of BA-a were plastic with a relatively high modulus. Contrarily, incorporation of the PU into the PBA-a can not improve thermal property, i.e. glass transition temperature (T_g) and degradation temperature (T_d) of the PBA-a. However, T_g improvement of PBA-a/PU system has been reported by Rimdusit et al., [3]. The T_g of PBA-a blended with PU prepared from isophorone diisocyanate and polyether polyol at mass content of PBA-a = 70 wt% and PU = 30 wt% was found to be 220°C. In addition, the alloys becomes more bend via the storage modulus decreased when the PU fraction in the alloys increased as a result of the more flexible characteristics of the elastomeric PU used. Interestingly, in recent years, both toughness and thermal stability enhancement of polybenzoxazine (PBA-a) modified with aromatic tetracarboxylic dianhydrides, i.e. BTDA, s-BPDA, and PMDA has been investigated by Jubsilp et al., [4,5]. The authors reported that the copolymers prepared from PBA-a/dianhydride displayed T_g (263-300°C), T_d (410-426°C), and char yield (60%) significantly higher than those of the neat PBA-a with T_g = 178°C, T_d = 361°C, and char yield = 38%. Furthermore, all of the copolymers exhibited greatly improved toughness compared to the neat PBA-a. The bend enhancement of all copolymers due to additional ester linkages, structurally flexible functional group, formed in the PBA-a network. Thus, aromatic tetracarboxylic dianhydride-modified PBA-a copolymers are one of the important thermally stable copolymers due to the high thermal and mechanical properties. Therefore, thermal stability and thermal degradation kinetics may be significant to production and application.

In this work, the effect of aromatic tetracarboxylic dianhydride types, i.e. s-BPDA and PMDA on thermal degradation of PBA-a copolymers was studied by dynamic thermogravimetric analysis (TGA) under argon as different heating rates. The triple kinetic parameters, i.e. activation energy (E_a), pre-exponential factor (A), and solid state degradation mechanism ($f(\alpha)$ or $g(\alpha)$) for copolymer's thermal degradation were examined using Coats-Redfern and Integral master plot methods.

2. Materials and Methods

2.1 Chemicals

Bisphenol-A-aniline based benzoxazine resin (BA-a), dianhydrides, and NMP solvent are materials used in this study. The BA-a based on bisphenol-A, para-formaldehyde and aniline was synthesized according to the patented solventless technology [6]. Bisphenol-A, polycarbonate grade, was supported by Thai Polycarbonate Co., Ltd. (TPCC). Para-formaldehyde (AR grade) and aniline (AR grade) were purchased from Merck Co. and Panreac Quimica SA, respectively. Aromatic tetracarboxylic dianhydrides were PMDA purchased from Acros organics and s-BPDA obtained from Japan Aerospace Exploration Agency, JAXA, (Prof. R. Yokota). NMP solvent was purchased from Fluka Chemical Co. All chemicals were used as-received.

2.2 Sample Preparation

BA-a resin was blended with s-BPDA and PMDA at BA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol ratio and BA-a:PMDA = 1.5:1 which is an optimal composition with good thermomechanical properties as reported in our published work [4,5]. The mixtures were dissolved in NMP and stirred at 80°C until a clear homogeneous mixture was obtained. The solution was cast on Teflon sheet and dried at room temperature for 24h. Additional drying was carried out at 80°C for 24h in a vacuum oven followed by thermal curing at 170°C for 1h, at 190°C, 210°C, 230°C for 2h each and 240°C for 1h to obtain complete cure of the mixtures.

2.3 Characterization

Degradation temperatures at 10% weight loss ($T_{d,10\%}$) and char yield at 800°C of all samples were acquired using thermogravimetric analysis (TGA), Rigaku Thermo Plus 2 TG-DTA TG8120 model. The testing temperature program was ramped at different heating rate of 5, 10, 15, and 20°C min⁻¹ from 50°C to 820°C under dry argon atmosphere. The sample mass used was measured to be approximately 10 mg.

3. Results and Discussion

3.1 Thermal Stability of PBA-a Copolymers

Fig. 1 shows the non-isothermal thermogravimetric (TG) curve of PBA-a, PBA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol ratio, and PBA-a:PMDA = 1.5:1 mol ratio at a heating rate of 20°C min⁻¹. From the figure, we can see that $T_{d,10\%}$ and char yield at 800°C of the PBA-a increased with an addition of s-BPDA and PMDA, indicating that the addition of dianhydrides are effective for the improvement of the thermal stability of the PBA-a. Furthermore, the char yield of the PBA-a copolymers increased as compared with the neat PBA-a, showing that the flame retardancy was also improved. This is due to the formation of additional crosslinking sites through ester linkage between the anhydride group in the aromatic tetracarboxylic dianhydride and hydroxyl group of the neat PBA-a, and a greater

aromatic content unit in the molecule structure of the copolymers than that of the neat PBA-a [4,5].

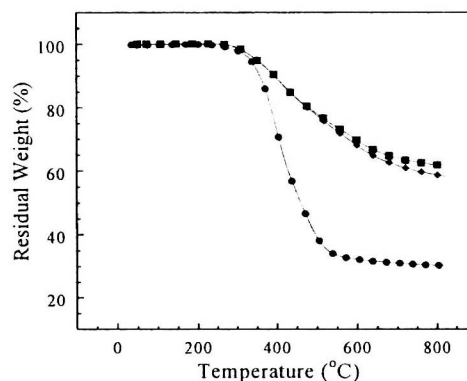


Figure 1: TGA thermograms of PBA-a (●), PBA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol ratio (■), PBA-a:PMDA = 1.5:1 mol ratio (◆).

TG curves at the different heating rates ($\beta = 5, 10, 15$, and 20°C min⁻¹) as example of PBA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol ratio are displayed in Fig. 2. It can be seen from Fig. 2 that increasing heating rate, TG curve PBA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol ratio is shifted to higher experimental temperatures like PBA-a:PMDA = 1.5:1 mol ratio (not shown here), which is a typical case of thermally activated heterogeneous degradation process.

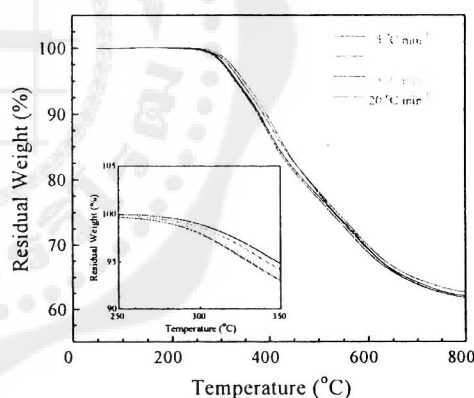


Figure 2: TGA thermogram of PBA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol ratio at different heating rate of 5, 10, 15, and 20°C min⁻¹.

3.2 Degradation Behavior of PBA-a Copolymers

TG and DTG curves at a heating rate of 20°C min⁻¹ for thermal degradation process of the PBA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol ratio are depicted in Fig. 3. From DTG curve, we can see that thermal degradation stages of the PBA-a:s-BPDA copolymer are composed of at least five overlapping stages while that of neat PBA-a showed three stages [7]. To clearly separate of the overlapping thermal degradation stage, Gaussian Peakfit was used to separate the DTG curve and to analyse the distinct characterization of each as displayed in Fig. 4. For the PBA-a:PMDA = 1.5:1 mol ratio, the DTG curve using the same analysis are similar to that of s-BPDA-modified PBA-a copolymer (not shown here).

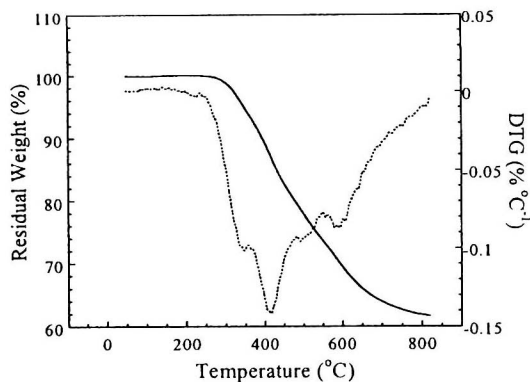


Figure 3: TG and DTG curves of PBA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol ratio at a heating rate of 20°C min⁻¹.

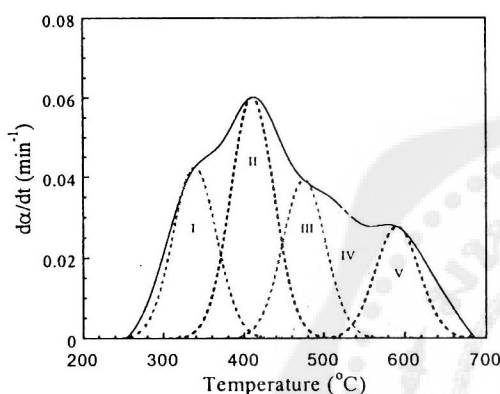


Figure 4: DTG curve and individual contributions of PBA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol ratio at a heating rate of 20°C min⁻¹ (α is conversion calculated from Eq. 2).

3.3 Degradation Kinetic of PBA-a Copolymers

The kinetics of thermal degradation at different heating rates was analyzed with Coats-Redfern method [8] as Eq. (1).

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} \cong \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{M_0 - M_t}{M_0 - M_f} \quad (2)$$

where α , β , $g(\alpha)$, E_a , A and R are the relative mass loss, heating rate (°C min⁻¹), a function of α or reaction model, the activation energy (kJ mol⁻¹), the pre-exponential factor (min⁻¹) and the gas constant (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) and the M_t is the measured experimental mass at time t , M_0 the initial mass, and M_f the mass at the end of non-isothermal experiments.

As example, five linear plots were evaluated using Eq. (1) for the first degradation stages from five various values of conversion (α) of PBA-a:s-BPDA and PBA-a:PMMA are indicated in Fig. 5 and Fig. 6, respectively. Similar plots of other stages of PBA-a:s-BPDA and PBA-a:PMMA copolymers are not shown here.

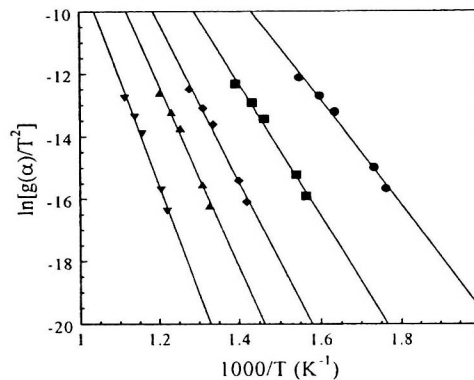


Figure 5: Plot of $\ln[g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ with α from 0.05 to 0.9 for F1 of PBA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol at heating rate of 20°C min⁻¹: (●) stage I, (■) stage II, (◆) stage III, (▲) stage IV, (▼) stage V.

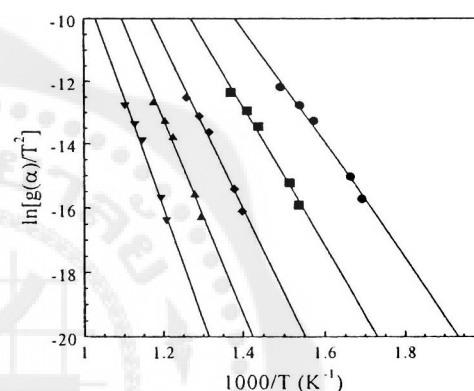


Figure 6: Plot of $\ln[g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ with α from 0.05 to 0.9 for F1 of PBA-a:s-PMMA = 1.5:1 mol at heating rate of 20°C min⁻¹: (●) stage I, (■) stage II, (◆) stage III, (▲) stage IV, (▼) stage V.

From Fig. 5 and Fig. 6, E_a and A values of various $g(\alpha)$ were obtained from slope and y-intercept, respectively, as presented in Table 1.

Table 1: E_a and A determined using Coats-Redfern method for degradation process of PBA-a copolymers.

Kinetic parameters	PBA-a:s-BPDA		PBA-a:PMMA	
	Stage I		Stage I	
	A2	F1	A2	F1
E_a (kJ min ⁻¹)	64	139	70	150
$\ln A$	11.5	21.6	12.0	27.7
A (min ⁻¹)	9.55×10^4	3.44×10^{11}	1.66×10^5	1.03×10^{12}
R^2	0.9878	0.9897	0.9875	0.9894

From Table 1., R-square (R^2) of A2 and F1 type of solid state thermal degradation mechanism are not significantly different. Therefore, integral master plot method, which is defined by Eq. (3), was used to confirm type of degradation mechanism.

$$\frac{g(\alpha)}{g(0.50)} = \frac{p(x)}{p(x_{0.50})} \quad (3)$$

where $p(x_{0.50})$ is the temperature integral at the value of $\alpha = 0.50$. The fourth rational approximation of Senum and Yang is used for $p(x)$ in this article.

For example of stage I of the thermal degradation process of the PBA-a:s-BPDA copolymer, Fig. 7 shows the theoretical integral master curves for A2 and F1 models, and also the experimental master curves that are derived using the constant value of $E_a = 139 \text{ kJ mol}^{-1}$, calculated from the Coats-Redfern method, in the range of $0.05 \leq \alpha \leq 0.90$. It can be observed in Fig. 7 that the experimental master curves of all heating rates are in good agreement with theoretical master curve for F1 model.

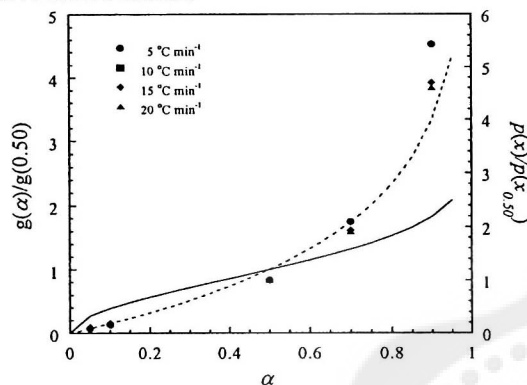


Figure 7: Comparison between the theoretical integral master curves of PBA-a:s-BPDA copolymer (stage I) for A2 model (Full line), F1 (dash line) model, and the experimental master curves (symbols) at heating rate of 5-20 °C min⁻¹.

Therefore, all data of E_a , $\ln A$, and $g(\alpha)$ of each stage of PBA-a:s-BPDA and PBA-a:PMDA copolymers obtain from Coats-Redfern method were summarized in Table 2.

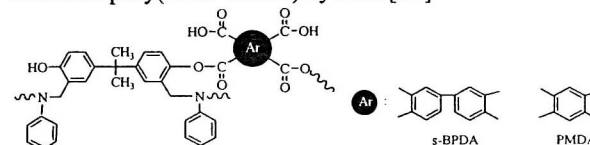
Table 2: Kinetic parameters of obtain from Coats-Redfern method PBA-a copolymers of each thermal degradation stage

PBA-a:s-BPDA		Kinetic parameters		
	$E_a \text{ (kJ min}^{-1}\text{)}$	$\ln A \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$g(\alpha)$	
Stage I	134	25.5	F1	
Stage II	168	28.8	F1	
Stage III	204	32.1	F1	
Stage IV	236	34.7	F1	
Stage V	278	37.9	F1	
PBA-a:PMDA		Kinetic parameters		
	$E_a \text{ (kJ min}^{-1}\text{)}$	$\ln A \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$g(\alpha)$	
Stage I	140	25.8	F1	
Stage II	169	28.7	F1	
Stage III	203	31.7	F1	
Stage IV	239	34.7	F1	
Stage V	267	36.1	F1	

3.4 Thermal Degradation Mechanisms

The five thermal degradation stages of the s-BPDA-modified PBA-a copolymers as shown in Fig. 4 are proposed that thermal degradation mechanism of stage I (340 °C) and stage 2 (410 °C) occurred mainly at Mannich base and phenolic cleavages in the PBA-a while that of stage III (480 °C) in the copolymer are possibly closed to that of stage III in the PBA-a [7]

and carboxylic cleavage. In addition, benzoic acid and carbon dioxide occurred from the cleavage of ester linkage at stage IV (530 °C) are presented as reported in Ref. 9. Furthermore, biphenyl and benzene is released in Stage 5 (590 °C) as same as reported in aromatic poly(ester-amide) system [10]



Scheme 1: Copolymer of aromatic tetracarboxylic dianhydride-modified polybenzoxazine.

4. Conclusions

The thermal degradation of polybenzoxazine modified with aromatic tetracarboxylic dianhydride modified copolymers was found to be a multistage process composed of five overlapping stages, of which the E_a can be calculated by Coats-Redfern method. The study of separated curves from integral master plot method indicates that the copolymers follow F1 thermal degradation mechanism. In addition, type of dianhydride shows no effect on activation energy and thermal degradation mechanism of the copolymers.

Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund-the Commission on Higher Education (TRF-CHE; MRG5380077) and by Matching Fund of Srinakharinwirot University (2010-2012) and the National Research University Project of the Ministry of Education, Thailand (AM1076A). Additional fund was also provided by Research Grants of Faculty of Engineering and Research Grants of Graduate School, Srinakharinwirot University 2011. The authors also would like to acknowledge the research grants from Japan-East Asia Network of Exchange for Students and Youth Programme (JENESYS) 2010.

References

- [1] H. Ishida, Handbook of benzoxazine resins. New York, Elsevier 2011.
- [2] T. Takeichi, Y. Guo and T. Agag, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **38** (2000) 4165-4176.
- [3] S. Rimdusit, S. Pirstpindvong, W. Tanthapanichakoon and S. Damrongsakkul, *Polym. Eng. Sci.* **45** (2005) 288-296.
- [4] C. Jubsilp, T. Takeichi and S. Rimdusit *Polym. Degrad. Stabili.* **96** (2011) 1047-1053.
- [5] C. Jubsilp, B. Ramsiri and S. Rimdusit *accepted to Polym. Eng. Sci.* 2012.
- [6] H. Ishida US Patent 5,543,516 (1996).
- [7] H.Y. Lee and H. Ishida *Polymer* **40** (1999) 4365-4376.
- [8] A.W. Coats and J.P. Redfern *Nature* **201** (1964) 68-69.
- [9] W. Guo, W.-T. Leu, S.-H. Hsiao and G.-S. Liou *Polym. Degrad. Stabili.* **91** (2006) 21-30.
- [10] W. Guo, T.-H. Chuang, S.-T. Huang, W.-T. Leu and S.-H. Hsiao *J. Polym. Res.* **14** (2007) 401-409.



การประชุมวิชาการและประกวดโครงงาน วิศวกรรมเคมีระดับปริญญาตรีระดับชาติ ครั้งที่ 1

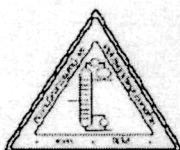
4 - 5 กุมภาพันธ์ 2555
ณ ตึกเพียรวิจิตร

จัดโดย

ภาควิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ร่วมกับ

สภาวิศวกร และสมาคมวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย



กองบรรณาธิการ

รศ.ดร. สมนึก อีระกุลพิศุทธิ์	คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ผศ.ดร.สุธาสนี เนรมิตตกพงศ์	รองคณบดีฝ่ายวิชาการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ดร.อธิป เหลืองไพโรจน์	รองคณบดีฝ่ายพัฒนานักศึกษา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ผศ.ดร.อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์	หัวหน้าภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ดร.ยุรัตน์ เงินเย็น	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
อาจารย์มัลลิกา ถาบุตร	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ดร.ทินกร คำแสน	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ดร.กิติโรจน์ หวันตาหลา	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
คุณสุทธดา ทรงจอหอ	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
คุณวัลลภา วิภูสัทยา	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น



เจ้าภาพร่วมจัด

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

คณบดี คณะวิศวกรรมศาสตร์

รศ.ดร. สมนึก อีระกุลพิศุทธิ์

รองคณบดีฝ่ายวิชาการ คณะวิศวกรรมศาสตร์

ผศ.ดร.สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์

รองคณบดีฝ่ายพัฒนานักศึกษา คณะวิศวกรรมศาสตร์

ดร.อธิป เหลืองไพโรจน์

คณะกรรมการดำเนินงาน

ที่ปรึกษา

คณบดี คณะวิศวกรรมศาสตร์

รองคณบดีฝ่ายวิชาการ คณะวิศวกรรมศาสตร์

รองคณบดีฝ่ายพัฒนานักศึกษา คณะวิศวกรรมศาสตร์

ประธาน

ผศ.ดร.อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์

กรรมการ

ดร.กิติโรจน์ หวันตาหลา

ดร.ยุรัตน์ เงินเย็น

อาจารย์มัลลิกา ถาบุตร

ดร.ทินกร คำแสน

คุณสุทธดา ทรงจอหอ

คุณวัลลภา วิภูสัทยา

คุณวิมลพร เอี่ยมอมรพันธ์

คุณอภิวัฒน์ พูลไธสง

คุณจານิพร ทะเสนอด

คุณศุภชัย ทุมมา

คุณเทียนชัย ภูชนะ

คุณเกรียงไกร ไตรคุ้มกัน

คุณสุนันทา มัครมย์

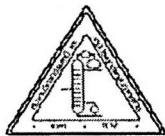
คุณบดินทร์ ชมนิรัตน์

คุณจารุณี นวลบุญมา

หน่วยงานร่วมจัด

สภาวิศวกร

สมาคมวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย

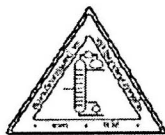


ประชุมวิชาการ โครงการวิศวกรรมเคมี ระดับปริญญาตรีแห่งชาติ ครั้งที่ 1 วันที่ 4-5 กุมภาพันธ์ 2555

1st National Conference for Undergraduate Chemical Engineering, 4 – 5 February, 2012

ด้านวิจัยพื้นฐาน





ประชุมวิชาการ โครงการงานวิศวกรรมเคมี ระดับปริญญาตรีแห่งชาติ ครั้งที่ 1 วันที่ 4-5 กุมภาพันธ์ 2555

1st National Conference for Undergraduate Chemical Engineering, 4 – 5 February, 2012

ผลของโครงสร้างทางเคมีของสารไดแอนไฮไดรต์ต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของ พอลิเบนซอกซาซีน-ไดแอนไฮไดรต์ โคพอลิเมอร์

Effects of Chemical Structure of Dianhydrides on Thermal Degradation Behavior of Polybenzoxazine-Dyanhydride Copolymers

รัฐพล อินสว่างวงศ์, กรกช นันทะน้อย, จันจิรา จับศิลป์*

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ องครักษ์ นครนายก 26120

*e-mail: chanchira@swu.ac.th

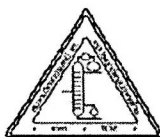
บทคัดย่อ: งานวิจัยศึกษาผลของโครงสร้างทางเคมีของสารไดแอนไฮไดรต์ 3 ชนิด คือ BTDA, s-BPDA และ PMDA ต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ระหว่างเบนซอกซาซีน (BA-a)-ไดแอนไฮไดรต์ โดยใช้เครื่องมือ Thermogravimetric analysis (TGA) ที่อัตราการให้ความร้อน (β) 5-20°C/min ในบรรยากาศอาร์กอน จากการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด พบว่า โคพอลิเมอร์ผสมทั้ง 3 ชนิดมีการสลายตัวทางความร้อน 5 ขั้นตอน ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) เฉลี่ยของโคพอลิเมอร์ที่ตัดแปรด้วยสารไดแอนไฮไดรต์ชนิด BTDA, s-BPDA และ PMDA จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี Composite Kinetic มีค่าเท่ากับ 202, 203, และ 197 kJ/mol และจากการวิเคราะห์ด้วยวิธี Integral master plot จะได้ว่า กลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน ($g(\alpha)$) ในแต่ละขั้นตอนของโคพอลิเมอร์มีรูปแบบ F1 (Random nucleation with one nucleus on the individual particle)

คำสำคัญ: พอลิเบนซอกซาซีน, ไดแอนไฮไดรต์, โคพอลิเมอร์, การสลายตัวทางความร้อน

บทนำ: พอลิเบนซอกซาซีนเป็นพอลิเมอร์ชนิดใหม่ประเภทเทอร์โมเซตที่สามารถทนความร้อนและทนการติดไฟได้ดี แต่มีลักษณะแข็งเปราะ ยืดหยุ่นได้น้อย โดยเฉพาะพอลิเบนซอกซาซีนชนิดไบฟังก์ชันนอล [1] เช่น ชนิดบิสฟีนอลเอ-อะนิลีน พอลิเบนซอกซาซีน (Poly(BA-a)) เป็นต้น ดังนั้นเพื่อเพิ่มความสามารถในการยืดหยุ่นและสมบัติทางความร้อน เช่น อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน (T_d) จึงได้มีการนำเบนซอกซาซีนเรซินผสมกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ เช่น อีพอกซีเรซินและยูรีเทน [2] นอกจากนี้มีการรายงานสมบัติของระบบโคพอลิเมอร์ระหว่าง BA-a:BTDA [1] ซึ่งมีค่า T_g สูงเท่ากับ 200-250°C และสามารถยืดหยุ่นได้ดีเมื่อเปรียบเทียบกับ Poly(BA-a) จันจิราและคณะ [3] ได้มีการศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของระบบโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA อีกด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาผลของโครงสร้างทางเคมีของสาร

3,3',4,4'-Benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA), Pyromellitic dianhydride (PMDA) และ 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride (s-BPDA) ต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของระบบโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเบนซอกซาซีนและไดแอนไฮไดรต์

วิธีการทดลอง: เบนซอกซาซีนเรซิน (BA-a) ซึ่งสังเคราะห์จากบิสฟีนอลเอ ฟอสโฟไรต์และอะนิลีน สารไดแอนไฮไดรต์ชนิด BTDA, s-BPDA และ PMDA รวมทั้งตัวทำละลายชนิด 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) ขึ้นงานโคพอลิเมอร์เตรียมโดยการละลายเรซินผสม BA-a:dianhydride = 1.5:1 โดยโมล ในตัวทำละลาย NMP ที่อุณหภูมิ 80°C จนได้สารละลายใส จากนั้นทำการขึ้นรูปแบบแผ่นฟิล์มและทำการบ่มที่อุณหภูมิ 120°C ถึง 240°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง



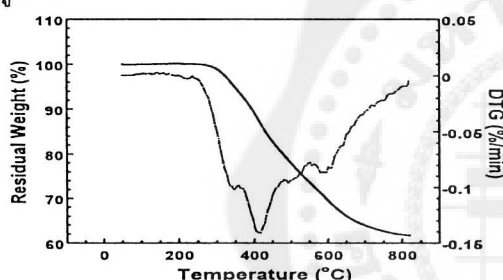
ประชุมวิชาการ โครงการงานวิศวกรรมเคมี ระดับปริญญาตรีแห่งชาติ ครั้งที่ 1 วันที่ 4-5 กุมภาพันธ์ 2555

1st National Conference for Undergraduate Chemical Engineering, 4 – 5 February, 2012

อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนและปริมาณเถ้าของชิ้นงานได้จากการทดสอบด้วยเครื่อง TGA ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ 20°C/min จากอุณหภูมิห้องถึง 800°C ภายใต้สภาวะอาร์กอนน้ำหนักของตัวอย่างประมาณ 8-15 mg

ผลการทดลองและวิจารณ์การทดลอง

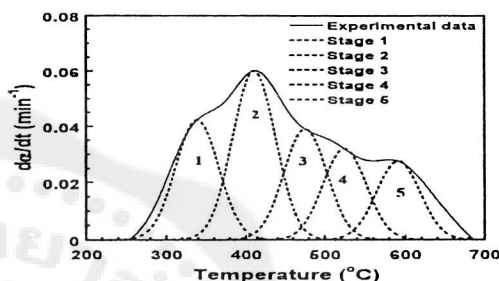
ปริมาณและขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol ที่อัตราการให้ความร้อน 20°C/min แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 TGA และ DTG เทอร์โมแกรมของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol ที่ $\beta = 20^\circ\text{C/min}$

จาก TGA เทอร์โมแกรมจะได้ว่า โคพอลิเมอร์เกิดการสลายตัวทางความร้อน ส่งผลให้น้ำหนักสาร ณ เวลาใดๆ มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และโคพอลิเมอร์ (BA-a):s-BPDA = 1.5:1 mol มีค่า T_{d10} เท่ากับ 370°C และปริมาณเถ้า (Char yield) ที่อุณหภูมิ 800°C ประมาณ 62% ในขณะที่ DTG เทอร์โมแกรมแสดงขั้นตอน (Stage) การสลายตัวของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol อย่างน้อย 5 ขั้นตอน สำหรับ DTG เทอร์โมแกรมของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA = 1.5:1 mol ($T_{d10} = 356^\circ\text{C}$, char yield = 62%) และโคพอลิเมอร์ BA-a:PMDA = 1.5:1 mol ($T_{d10} = 396^\circ\text{C}$, char yield = 59%) ประกอบด้วยขั้นตอนการสลายตัวอย่างน้อย 5 ขั้นตอน เช่นเดียวกับโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol

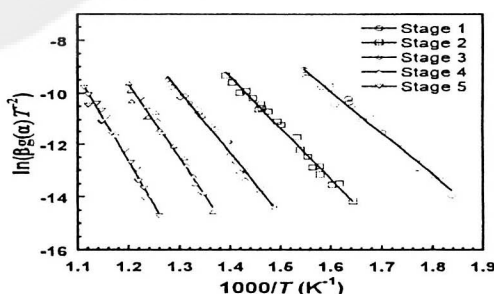
ตัวอย่างการวิเคราะห์ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol โดยใช้โปรแกรม PeakFit แสดงดังรูปที่ 2 จากรูปจะเห็นว่าโคพอลิเมอร์มีขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน 5 ขั้นตอน



รูปที่ 2 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของระบบ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol ที่ $\beta = 20^\circ\text{C/min}$

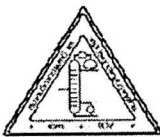
จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี Composite kinetic ดังสมการที่ 1 จะได้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ของการสลายตัวทางความร้อน 5 ขั้นตอนของโคพอลิเมอร์จากความชันของเส้นกราฟดังรูปที่ 3 และสามารถทราบกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ร่วมด้วย

$$\ln[\beta g(\alpha)T^{-2}] = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\beta g(\alpha)T^{-2}]$ กับ $1000/T$ ที่ $\beta = 5, 10, 15$ และ 20°C/min เมื่อกำหนดรูปแบบ $g(\alpha)$ เป็น F1 และ $\beta = 0.05-0.9$

ในการตรวจสอบความถูกต้องรูปแบบ $g(\alpha)$ ของพฤติกรรมการณ์การสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์



ประชุมวิชาการโครงการวิศวกรรมเคมี ระดับปริญญาตรีแห่งชาติ ครั้งที่ 1 วันที่ 4-5 กุมภาพันธ์ 2555

1st National Conference for Undergraduate Chemical Engineering, 4 – 5 February, 2012

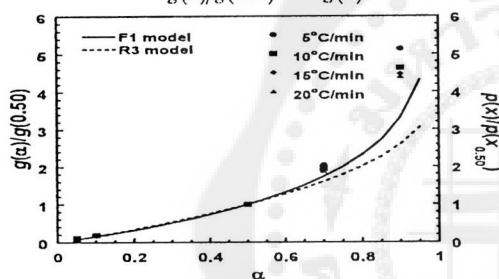
สามารถใช้วิธี Integral master plot ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ดังสมการที่ 2

$$\frac{g(\alpha)}{g(0.50)} = \frac{p(x)}{p(x_{0.50})} \quad (2)$$

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

$$x = Ea/RT$$

ตัวอย่างความสัมพันธ์ในสมการที่ 2 ของการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนที่ 1 ของโคพอลิเมอร์ BA-a:s-BPDA แสดงดังรูปที่ 4 ซึ่งพบว่าค่า $p(x)/p(x_{0.50})$ มีค่าใกล้เคียงกับค่า $g(\alpha)/g(0.50)$ เมื่อ $g(\alpha)$ เป็น F1



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าจากการทดลอง $p(x)/p(x_{0.50})$ และค่าทางทฤษฎี $g(\alpha)/g(0.50)$ เมื่อ $g(\alpha)$ เป็น F1 (เส้นทึบ) และ R3 (เส้นทึบประจํา) กับค่า α ของ BA-a:s-BPDA = 1.5:1 mol ที่ $\beta = 20^\circ\text{C/min}$

ตารางที่ 2 พลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ในการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ BA-a:BTDA, BA-a:s-BPDA และ BA-a:PMDA ที่สัดส่วน 1.5:1 โมล

Stage	E_a (kJ/min)		
	BA-a:BTDA	BA-a:s-BPDA	BA-a:PMDA
Stage 1	135	134	131
Stage 2	170	164	159
Stage 3	195	198	192
Stage 4	227	240	240
Stage 5	284	278	264

สรุปผลการทดลอง

พฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์พอลิเบนซอกซาซีน-ไดแอนไฮไดรด์ ประกอบด้วย 5

ขั้นตอน ค่าพลังงานก่อกัมมันต์คำนวณด้วยวิธี Composite Kinetic และจากการวิเคราะห์ด้วยวิธี Integral master plot พบว่า โคพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิดมีกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนแบบ F1 นอกจากนี้โคพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด มีพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนที่ไม่แตกต่างกัน

กิตติกรรมประกาศ : งานวิจัยได้รับการสนับสนุนจากทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ร่วมกับมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ (MRG 5380077) ประจำปี 2553-2555 ทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ และทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประจำปีงบประมาณ 2554

เอกสารอ้างอิง

- [1] C. Jubsilp, T. Takeichi, S. Rimdusit, Property enhancement of polybenzoxazine modified with dianhydride, Polym. Degrad. Stabil. 96 (2011) 1047-1053.
- [2] S. Rimdusit, S. Pirstpindvong, W. Tanthapanichakoon, S. Damrongsakkul, Toughening of polybenzoxazine by alloying with urethane prepolymer and flexible epoxy: A comparative study, Polym. Engr. Sci. 45 (2005) 288-296.
- [3] C. Jubsilp, T. Takeichi, S. Rimdusit, Degradation kinetic of polybenzoxazine modified with aromatic tetracarboxylic dianhydride, 3rd International Symposium on Network Polymers, Toyohashi, Japan, 11-14 September 2011, p. L27



คณะผู้ทำวิจัย

1. ชื่อสกุล นาย/นาง/นางสาว/อื่น ๆ จันจิรา จับศิลป์ หัวหน้าโครงการวิจัย
 ผู้รับทุน
 สังกัด คณะ/สถาบัน/สำนัก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัย ศรีนครินทรวิโรฒ
 ที่ตั้ง ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
คลอง 16 อำเภอ ออรัญชัย 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 ริมดลิต
 สังกัด คณะ/สถาบัน/สำนัก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
 ที่ตั้ง ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
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 รัฐพล อินสว่างวงศ์
 สังกัด คณะ/สถาบัน/สำนัก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัย ศรีนครินทรวิโรฒ
 ที่ตั้ง ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
คลอง 16 อำเภอ ออรัญชัย จังหวัด นครนายก 26120
 โทรศัพท์ที่ทำงาน 02-649-5000 ต่อ 22069 โทรสาร 037-322608
 อีเมลล์ sad_story34@hotmail.com

4. ชื่อสกุล นาย/นาง/นางสาว/อื่น ๆ กรกช นันทะน้อย
 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 037-322608
 อีเมลล์ jaen_kubb@hotmail.com

5. ชื่อสกุล นาย/นาง/นางสาว/อื่น ๆ อิสลาห์ ดือราแม
 สังกัด คณะ/สถาบัน/สำนัก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
 ที่ตั้ง ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พญาไท ปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330
 โทรศัพท์ที่ทำงาน 02-218-6443 โทรสาร 02-218-6877
 อีเมลล์ improve_isl@hotmail.com