

ผลของชนิดพอลิออลต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย



3966965806

CU Thesais 5971030721 thesis / recv: 31072562 00:56:15 / seq: 25

นายอำนาจ กลิ่นชั้น

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2561  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.



5971030721\_3966965806

EFFECTS OF TYPES OF POLYOLS ON THERMAL DEGRADATION BEHAVIORS OF  
POLY(BENZOXAZINE-URETHANE) ALLOYS

Mr. Aumnart Klinchan

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering  
Department of Chemical Engineering  
Faculty of Engineering  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2018  
Copyright of Chulalongkorn University



396965806

CU ThesIs 5971030721 thesis / recv: 31072562 00:56:15 / seq: 25

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของชนิดพอลิออลต่อพฤติกรรมการสลายตัวของความ  
ร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย

โดย

นายอำนาจ กลิ่นชั้น

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ศาสตราจารย์ ดร.ศราวุธ ริมดุสิต

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.สีรุ้ง ปรีชานนท์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ศาสตราจารย์ ดร.ศราวุธ ริมดุสิต)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปารวี วาศน์อำนวย)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(รองศาสตราจารย์ ดร.จันจิรา จัปศิลป์)

อำนาจ กลิ่นชั้น : ผลของชนิดพอลิออลต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย. ( EFFECTS OF TYPES OF POLYOLS ON THERMAL DEGRADATION BEHAVIORS OF POLY(BENZOXAZINE-URETHANE) ALLOYS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ศ. ดร.ศราวุธ รีมดูลิต

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย ที่ได้จากการผสมของพอลิเบนซอกซาซีนและพอลิยูรีเทน ที่อัตราส่วนโดยโมล 1.5:1 โดยศึกษาถึงผลของชนิดของพอลิออลต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนและจลนพลศาสตร์ทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย ได้ศึกษาพอลิออล 3 ชนิด คือ พอลิโพรพิลีนไกลคอล, วอแรนอลพอลิอีเทอร์ และ พอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล โดยสัดส่วนที่สนใจศึกษาของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย คือ 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 และ 60:40 ซึ่งนำสัดส่วนที่สนใจศึกษาไปทำการทดสอบการสลายตัวทางความร้อนผ่านเครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis: TGA) โดยเพิ่มอัตราการให้ความร้อน 3 ระดับ คือ 15, 20 และ 25 องศาเซลเซียสต่อนาที ผลการทดลองพบว่า สัดส่วนที่ดีที่สุดคือ 70:30 โดยเป็นสัดส่วนที่ให้ค่าการสลายตัวทางความร้อนสูงสุดในทุกๆ อัตราการให้ความร้อน จากนั้นนำสัดส่วนที่ดีที่สุดไปศึกษาการสลายตัวทางจลนพลศาสตร์ทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย โดยใช้โมเดลของ Advanced isoconversional method พบว่า พอลิออลทั้ง 3 ชนิดมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทั้งหมด 5 ขั้นตอน ดังนี้ พอลิโพรพิลีนไกลคอล คือ 61, 93, 103, 56 และ 70 กิโลจูลต่อโมล วอแรนอลพอลิอีเทอร์ คือ 120, 144, 372, 354 และ 397 กิโลจูลต่อโมลตามลำดับ และพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล คือ 68, 358, 187, 204 และ 135 กิโลจูลต่อโมลตามลำดับ โดยค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ได้ จะเห็นว่าพอลิออลชนิดวอแรนอลพอลิอีเทอร์ จะให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์สูงกว่าพอลิออลชนิดอื่นๆ ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่อไป

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

# # 5971030721 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: THERMAL DEGRADATION, POLYBENZOXAZINE, POLYURETHANE,  
ALLOYS, BLENDS, KINETICS

Aumnart Klinchan : EFFECTS OF TYPES OF POLYOLS ON THERMAL  
DEGRADATION BEHAVIORS OF POLY(BENZOXAZINE-URETHANE) ALLOYS.  
Advisor: Prof. SARAWUT RIMDUSIT, Ph.D.

This research aims to investigate thermal stability of polybenzoxazine (PBA-a) / polyurethane (PU) alloys at a molar ratio of 1.5:1 with different types of polyols on their thermal degradation and kinetics behaviors. The polyols studied are 3 different types including polypropylene glycol, voranol polyether and polyethylene adipate glycol. The ratios of poly(benzoxazine-urethane) alloys were evaluated at 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 and 60:40 mass:mass accordingly. Thermal degradation of the alloys was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) at multiple heating rates of 15, 20 and 25 (°C/min). The results revealed that 70:30 poly(benzoxazine-urethane) alloys exhibited the best thermal stability under all the conducted heating rates. The thermal degradation kinetics of this optimal ratio was then studied kinetically using an advanced isocoverisional method. The results revealed activation energy ( $E_a$ ) values for 5 steps of thermal degradations for all three polyols to be 61, 93, 103, 56 and 70 kJ/mol for polypropylene glycol, 120, 144, 372, 354 and 397 kJ/mol for voranol polyether and 68, 358, 187, 204 and 135 kJ/mol for polyethylene adipate glycol. From all three polyols, alloys from voranol polyether polyols provided the highest  $E_a$ , suitable for further potential industrial applications especially for high thermal stability purposes.

Field of Study: Chemical Engineering

Student's Signature .....

Academic Year: 2018

Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ด้วยคำแนะนำและความกรุณาของ ศาสตราจารย์ ดร.ศราวุธ ริมดุสิต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งได้ให้ความรู้ คำปรึกษา คำชี้แนะ ข้าพเจ้ารู้สึกซาบซึ้งและขอขอบพระคุณสำหรับการดูแลเอาใจใส่อย่างสม่ำเสมอตลอดมา

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.สีรุ้ง ปรีชานนท์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ผศ.ดร.ปารวี วาศน์อำนวยการ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ รศ.ดร.จันจิรา จัปศิลป์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ภายนอก ที่ได้สละเวลาให้คำแนะนำ คำชี้แนะ จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

คณาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความรู้ และคำแนะนำอันเป็นประโยชน์ต่างๆ ตลอดระยะเวลาที่ได้ศึกษาที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณบิดามารดาและครอบครัว ที่ให้การสนับสนุนเสมอมา ทั้งด้าน กำลังใจและกำลังทรัพย์ ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ในภาควิชาวิศวกรรมเคมีและห้องวิจัยพอลิเมอร์ ตลอดจนเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ทุกคนที่ได้ให้ความช่วยเหลือข้าพเจ้าตลอดระยะเวลาที่ศึกษาที่ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย รวมไปถึงทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จและผ่านไปได้ด้วยดี

อำนาจ กลิ่นชั้น

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	3
1.4 วิธีการดำเนินการศึกษา.....	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis: TGA).....	6
2.2 การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ (Kinetics Analysis).....	8
2.2.1 Kissinger method (differential method).....	8
2.2.2 Flynn-Wall-Ozawa method (integration method).....	8
2.2.3 Coats-Redfern method.....	9
2.2.4 Criado method.....	9
2.2.5 Advanced isoconversional method.....	10
2.3 พอลิยูรีเทน (Polyurethane: PU).....	12



396958506

CD IThesis 5971030721 thesis / rev: 31072562 00:56:15 / seq: 25

2.3.1	ลักษณะทั่วไปของพอลิยูรีเทน (Polyurethane Characteristics).....	12
2.3.2	ปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูรีเทน (Polyurethane reaction).....	13
2.3.3	วัตถุดิบในการผลิตพอลิยูรีเทน (Raw material of polyurethane).....	13
2.4	พอลิเบนซอกซาซีน (Polyubenzoxazine: PBA) .....	18
2.4.1	ลักษณะทั่วไปของพอลิเบนซอกซาซีน (Polybenzoxazine Characteristics) .....	18
2.5	พอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย (Polybenzoxazine/urethane Alloys) .....	20
2.5.1	ลักษณะทั่วไปของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย (Polybenzoxazine - Urethane Alloys Characteristics).....	20
2.6	ค่าพลังงานของพันธะ (Multiple bond energy).....	21
2.7	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
2.7.1	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทน อัลลอย.....	22
2.7.2	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีน.....	23
2.7.3	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสลายตัวทางความร้อนของพอลิยูรีเทน.....	26
2.7.4	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการย่อยสลายทางความร้อนของพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ .....	28
บทที่ 3	อุปกรณ์ เคมีภัณฑ์ และวิธีดำเนินงานวิจัย.....	31
3.1	สารเคมี.....	31
3.1.1	การเตรียมสารยูรีเทน (Urethane pre-polymer).....	31
3.1.2	การเตรียมสารเบนซอกซาซีน (Benzoxazine resin).....	31
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ .....	31
3.3	วิธีการทดลอง.....	31
3.4	การวิเคราะห์ข้อมูลการทดลอง.....	33
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง .....	34
4.1	ผลของสัดส่วนปริมาณพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย .....	34





4.1.1 ผลของปริมาณสัดส่วนของอัลลอยของพอลิออลชนิดพอลิโพรพิลีนไกลคอล..... 34

4.1.2 ขั้นตอนพฤติกรรมกลายตัวทางความร้อนของอัลลอย พอลิออลชนิดพอลิโพรพิลีน  
ไกลคอล..... 36

4.1.3 ผลของปริมาณสัดส่วนของอัลลอยของพอลิออลชนิดพอลิเอทานอลพอลิอีเทอร์..... 39

4.1.4 ขั้นตอนพฤติกรรมกลายตัวทางความร้อนของอัลลอย พอลิออลชนิดพอลิเอทานอล พอลิ  
อีเทอร์..... 41

4.1.5 ผลของปริมาณสัดส่วนของอัลลอยของพอลิออลชนิดพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล..... 44

4.1.6 ขั้นตอนพฤติกรรมกลายตัวทางความร้อนของอัลลอย พอลิออลชนิดพอลิเอทิลีนอดิ  
เปตไกลคอล..... 46

4.2 ผลของสัดส่วนปริมาณพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอยต่อจลนพลศาสตร์ทางความร้อน.... 49

4.2.1 ผลของปริมาณสัดส่วนอัลลอยของพอลิออลต่อจลนพลศาสตร์ทางความร้อน ..... 50

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ..... 51

บรรณานุกรม..... 52

ประวัติผู้เขียน..... 57

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1 Algebraic expressions for $g\alpha$ and $f\alpha$ for the most frequently used mechanisms of solid state processes.....	11
ตารางที่ 2 ค่าพลังงานพันธะ (Multiple bond energy) .....	21
ตารางที่ 3 ค่าการสลายตัวทางความร้อนของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ของน้ำหนักที่หายไป 5% (Thermal degradation temperature at 5% weight loss, $T_{d5}$ ) ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min.....	35
ตารางที่ 4 อุณหภูมิของการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ที่ตำแหน่งพีค ( $T_{peak}$ ) ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min .....	38
ตารางที่ 5 ค่าการสลายตัวทางความร้อนของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ของน้ำหนักที่หายไป 5% (Thermal degradation temperature at 5% weight loss, $T_{d5}$ ) ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min.....	40
ตารางที่ 6 อุณหภูมิของการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ที่ตำแหน่งพีค ( $T_{peak}$ ) ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min .....	43
ตารางที่ 7 ค่าการสลายตัวทางความร้อนของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ของน้ำหนักที่หายไป 5% (Thermal degradation temperature at 5% weight loss, $T_{d5}$ ) ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min.....	45
ตารางที่ 8 อุณหภูมิของการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ที่ตำแหน่งพีค ( $T_{peak}$ ) ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min .....	48
ตารางที่ 9 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เฉลี่ยที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min ของการสลายตัวทางความร้อนของ PBA-a/PU ทั้งพอลิออล 3 ชนิด จากการคำนวณด้วยวิธี Advanced isoconversional method (AIC) .....	50

## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 โครงสร้างทั่วไปของพอลิยูรีเทน.....	12
รูปที่ 2 ลักษณะพันธะของยูรีเทน .....	13
รูปที่ 3 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูรีเทน.....	13
รูปที่ 4 สูตรโครงสร้างโทลูอินไดไอโซไซยาเนต.....	14
รูปที่ 5 สูตรโครงสร้างเมทิลีนไดฟีนิลไอโซไซยาเนต .....	15
รูปที่ 6 สูตรโครงสร้างไอโซฟลอรอนไดไอโซไซยาเนต .....	15
รูปที่ 7 สูตรโครงสร้างเฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต.....	16
รูปที่ 8 สูตรโครงสร้างของพอลิอีเทอร์พอลิออล.....	16
รูปที่ 9 สูตรโครงสร้างของพอลิเอสเทอร์พอลิออล .....	16
รูปที่ 10 สูตรโครงสร้างของพอลิโพรไพลีนไกลคอล .....	17
รูปที่ 11 สูตรโครงสร้างของพอลิอีเทอร์วอแรนอล.....	17
รูปที่ 12 สูตรโครงสร้างของพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล .....	18
รูปที่ 13 การสังเคราะห์เบนซอกซาซินมอนอเมอร์ชนิดไบฟังก์ชัน .....	19
รูปที่ 14 เบนซอกซาซินเรซินชนิดไบฟังก์ชัน .....	19
รูปที่ 15 เบนซอกซาซินเรซินชนิดโมโนฟังก์ชัน .....	20
รูปที่ 16 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารระหว่างเบนซอกซาซินเรซินและยูรีเทน.....	20
รูปที่ 17 กราฟ TGA ของ PBA/PU (70:30).....	22
รูปที่ 18 กราฟ DTG ของ PBA/PU (70:30).....	22
รูปที่ 19 กราฟ DTG และการกระจายตัวของ PBA-a (20 °C/min).....	23
รูปที่ 20 กราฟ DTG และการกระจายตัวของ SPI (20 °C/min).....	24
รูปที่ 21 กราฟ DTG และการกระจายตัวของ SPI ผสม 75 wt% (20 °C/min) .....	24



39695806

CD IThesis 5971030721 thesis / rev: 31072562 00:56:15 / seq: 25

รูปที่ 22 น้ำหนักที่สูญเสียไปต่ออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของพอลิคาร์บอเนตผสม..... 28

รูปที่ 23 อัตราการสลายตัวของ LDPE,HDPE,PP,PLA ที่ heating rate 7 ระดับ..... 29

รูปที่ 24 ผลการเปรียบเทียบของรูปแบบกลไกการสลายตัวทางความร้อนในแบบต่างๆ ..... 29

รูปที่ 25 TGA เทอร์โมแกรมของ PBA-a/PU (70:30) พอลิออลชนิดพอลิโพรพิลีนไกลคอล ที่อัตรา  
การให้ความร้อน 15, 20 และ 25 (°C/min)..... 34

รูปที่ 26 DTG เทอร์โมแกรมของ PBA-a/PU (70:30) พอลิออลชนิดพอลิโพรพิลีนไกลคอล ที่อัตรา  
การให้ความร้อน 15, 20 และ 25 (°C/min)..... 35

รูปที่ 27 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลชนิดพอลิ  
โพรพิลีนไกลคอล ที่อัตราการให้ความร้อน 15°C/min..... 36

รูปที่ 28 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลชนิดพอลิ  
โพรพิลีนไกลคอล ที่อัตราการให้ความร้อน 20°C/min..... 37

รูปที่ 29 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลชนิดพอลิ  
โพรพิลีนไกลคอล ที่อัตราการให้ความร้อน 25°C/min..... 37

รูปที่ 30 TGA เทอร์โมแกรมของ PBA-a/PU (70:30) พอลิออลชนิดวอราโนลพอลิอีเทอร์ ที่อัตรา  
การให้ความร้อน 15, 20 และ 25 (°C/min)..... 39

รูปที่ 31 DTG เทอร์โมแกรมของ PBA-a/PU (70:30) พอลิออลชนิดวอราโนลพอลิอีเทอร์ ที่อัตรา  
การให้ความร้อน 15, 20 และ 25 (°C/min)..... 40

รูปที่ 32 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลชนิด วอ  
ราโนลพอลิอีเทอร์ ที่อัตราการให้ความร้อน 15°C/min ..... 41

รูปที่ 33 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลชนิด วอ  
ราโนลพอลิอีเทอร์ ที่อัตราการให้ความร้อน 20°C/min ..... 42

รูปที่ 34 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลชนิด วอ  
ราโนลพอลิอีเทอร์ ที่อัตราการให้ความร้อน 25°C/min ..... 42

รูปที่ 35 TGA เทอร์โมแกรมของ PBA-a/PU (70:30) พอลิออลชนิดพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล ที่  
อัตราการให้ความร้อน 15, 20 และ 25 (°C/min) ..... 44

รูปที่ 36 DTG เทอร์โมแกรมของ PBA-a/PU (70:30) พอลิออลชนิดพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล ที่  
อัตราการให้ความร้อน 15, 20 และ 25 (°C/min) ..... 45

รูปที่ 37 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลซนิตพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอลที่อัตราการให้ความร้อน 15°C/min..... 46

รูปที่ 38 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลซนิตพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอลที่อัตราการให้ความร้อน 20°C/min..... 47

รูปที่ 39 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลซนิตพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอลที่อัตราการให้ความร้อน 25°C/min..... 47

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

พอลิเมอร์ (Polymer) เป็นสิ่งที่มีบทบาทมากในชีวิตประจำวัน ประโยชน์ที่ได้จากพอลิเมอร์นั้นมีมากมาย ซึ่งพอลิเมอร์ในปัจจุบันมีทั้งเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติและการสังเคราะห์ขึ้นมา โดยรูปแบบการใช้งานของพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับความต้องการที่จะนำไปใช้ ซึ่งในปัจจุบันก็มีอยู่หลากหลายชนิด เช่น เส้นใย, พลาสติก, ยาง และ ซิลิโคน เป็นต้น

พอลิโออล (Polyols) คือ สายประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxylgroup-OH) หลากๆ หมู่ออยู่ด้วยกัน โดยพอลิโออลแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิดหลัก คือ พอลิอีเทอร์พอลิโออล (Polyether Polyols) ที่มีความนิยมใช้มากอย่างแพร่หลาย ในกระบวนการผลิตพอลิยูรีเทนประเภทโฟม และพอลิเอสเทอร์พอลิโออล (Polyester Polyols) ที่ส่วนใหญ่ใช้ในกระบวนการผลิตพอลิยูรีเทนที่ไม่ใช่โฟม

พอลิอีเทอร์พอลิโออล (Polyether Polyols) มีวัตถุดิบตั้งต้นที่สำคัญคือ โพรพิลีนออกไซด์ (Propylene Oxide-PO) และสำหรับชนิดของพอลิอีเทอร์พอลิโออล (Polyether Polyols) ที่นำไปขึ้นรูปโฟม สามารถแบ่งย่อยออกมาตามชนิดของวัตถุดิบร่วมที่นำมาผลิตพอลิโออลตัวนั้นๆ เช่น กลีเซอริน เป็นต้น

พอลิยูรีเทน (Polyurethane: PU) ผลิตได้จากปฏิกิริยาของพอลิโออลกับไดไอโซไซยาเนต หรือ พอลิเมอร์ไดไอโซไซยาเนต โดยจะมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ซึ่งพอลิยูรีเทนส่วนใหญ่ จะเป็นพลาสติกชนิดเทอร์โมเซต คือ ไม่สามารถหลอมเหลวและขึ้นรูปใหม่ได้ ซึ่งผลิตออกมาหลายรูปแบบ ได้แก่ โฟมยืดหยุ่น, โฟมแข็ง, สารเคลือบป้องกันสารเคมี, กาว, สารฉนวน และ อีลาสโตเมอร์ เป็นต้น

พอลิเบนซอกซาซีน (Polybenzoxazine: PBA) พอลิเบนซอกซาซีนเป็นพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมเซต ซึ่งมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น ทนต่อความร้อนได้สูง, ขึ้นรูปได้ง่าย, ดูดซับน้ำได้น้อย, ไม่หดตัวหลังจากทำการขึ้นรูป และมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี สามารถสังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบที่ราคาไม่สูงมาก และไม่มี by-products เกิดขึ้นระหว่างการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน อีกทั้งยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้อีกหลายอย่าง ไม่ว่าจะนำไปผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น

ซึ่งอาจทำให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้น ไม่ว่าจะในด้านของคุณสมบัติเชิงกล หรือการทนต่อการสลายตัวทางความร้อน เป็นต้น

การสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ [Thermal Degradation of Polymers] คือ การแตกตัวของพอลิเมอร์เมื่อสัมผัสความร้อน โดยมีปัจจัยที่ส่งผลต่อการสลายตัวทางความร้อนมากมาย ได้แก่ สภาวะแวดล้อม, ชนิดของสารเติมแต่ง หรือ โครงสร้างของพอลิเมอร์ เช่น น้ำหนักของโมเลกุล, ระดับของการเชื่อมขวาง, โครงสร้างอะตอมขั้นสุดท้าย และ โครงสร้างของสารที่เข้ามาแทนที่ เป็นต้น (Thaweewatthananon, 2002)

การสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์แบบผสม (Concept on the thermal degradation of polymer blends) (La Mantia และคณะ, 2017) การสลายตัวของพอลิเมอร์แบบเดี่ยวจำเป็นต้องมีการกระจาย ตัวของโครงสร้างอนุภาคของโมเลกุล เนื่องจากถูกแรงกระทำภายนอกบางอย่างเช่น อุณหภูมิ, สมบัติ เชิงกล หรือ การแผ่รังสี เป็นต้น จากผลลัพธ์ของแรงที่มากระทำในข้างต้นกับอนุภาคโมเลกุลของพอลิเมอร์และออกซิเจนที่รวมตัวของสารทั้งสองข้างต้นนั้น เป็นรูปแบบที่ไม่เสถียรและนำไปสู่การพัฒนาอนุภาคโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เสถียรกับกลุ่มออกซิเจน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โมเลกุลอย่างยิ่งยวดในทางด้านน้ำหนักโมเลกุล, ค่าของน้ำหนักการกระจายตัวของโมเลกุล, การแตกกิ่งของพอลิเมอร์ เป็นต้น โดยเฉพาะถ้าลดน้ำหนักของโมเลกุล ในบางกรณีจะทำให้เกิดการเชื่อมโยงของพอลิเมอร์มากขึ้น โดยอาจเกิดขึ้นได้กับพอลิเมอร์ชนิดพอลิเอทิลีน แต่พอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ จะเป็น การลดน้ำหนักโมเลกุล ซึ่งการผสมผสานของพอลิเมอร์นั้น ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปจะมีความซับซ้อนค่อนข้างมาก

สำหรับงานวิจัยในครั้งนี้มุ่งเน้นถึงการศึกษาการสลายตัวทางความร้อน (Thermal Degradation) โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ผ่านเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์สูง โดยใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุ โดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อนและน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิในช่วงต่างๆ สภาพของพอลิเมอร์ก็จะมีการเปลี่ยนแปลงจากเดิมออกไป ทั้งนี้ผู้ทำการวิจัยสนใจศึกษาในส่วนของพอลิเบนซอซซินยูริเทนอัลลอย โดยมีสัดส่วนของสารที่ใช้ในการวิเคราะห์ที่แตกต่างกันออกไป คือ 100/0, 90/10, 80/20, 70/30 และ 60/40 ซึ่งงานวิจัยนี้ศึกษาเพื่อให้ทราบถึงลักษณะการสลายตัวของสารเพื่อที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมจริงเป็นลำดับถัดไป



## 1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 เพื่อศึกษาผลของชนิดพอลิออลต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนและ  
จลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย

## 1.3 ขอบเขตการวิจัย

- 1.3.1 การสังเคราะห์เบนซอกซาซีนเรซินด้วยเทคนิคไม่ใช้ตัวทำละลาย (Solventless technology) ทำการผสมสารเคมีบิสฟีนอลเอ (Bisphenol-A), พาราฟอร์มัลดีไฮด์ (Paraformaldehyde) และอะนิลีน (Aniline) ที่อัตราส่วน 1:4:2
- 1.3.2 การเตรียมยูริเทนเรซินจากไอโซไซยานต (Isocyanate) ชนิดโทลูอินไดไอโซไซยานต (Toluene diisocyanate: TDI) และพอลิออล (Polyols) ที่อัตราส่วน 1.5:1 โดยพอลิออลสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท 3 ชนิด คือ
- 1.3.2.1 พอลิอีเทอร์พอลิออล (Polyether polyols)
- 1.3.2.1.1 พอลิโพรพิลีนไกลคอล (Polypropylene glycol), (Mw=1,000)
- 1.3.2.1.2 วอราโนลพอลิอีเทอร์ (Voranol Polyether), (Mw=3,000)
- 1.3.2.2 พอลิเอสเทอร์พอลิออล (Polyester polyols), (Mw=1,000)
- 1.3.2.2.1 พอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล (Polyethylene adipate glycol)
- 1.3.3 การเตรียมชิ้นงานพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย จากเบนซอกซาซีนในข้อที่ 1.3.1 และ ยูริเทนจากพอลิออล 3 ชนิด ข้อที่ 1.3.2 โดยผสมในอัตราส่วน 100/0, 90/10, 80/20, 70/30 และ 60/40
- 1.3.4 นำตัวอย่างในแต่ละอัตราส่วนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย ไปทำการวิเคราะห์ใน แต่ละสัดส่วนผสมเพื่อหาค่าการสลายตัวทางความร้อน โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermogravimetric Analysis: TGA)
- 1.3.5 ศึกษาผลของสัดส่วนชนิดของพอลิออลที่สัดส่วนของอัลลอยคงที่ต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย
- 1.3.5 ศึกษาผลของสัดส่วนและชนิดของพอลิออลในพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอยต่อจลนพลศาสตร์ทางความร้อน



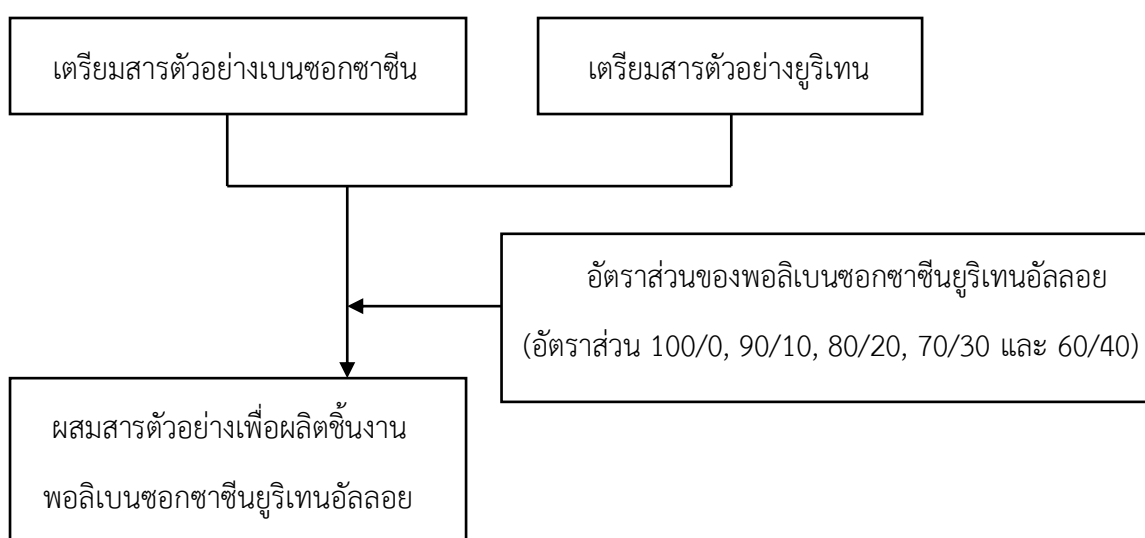
## 1.4 วิธีการดำเนินการศึกษา

### 1.4.1 สถานที่ (พื้นที่การศึกษา)

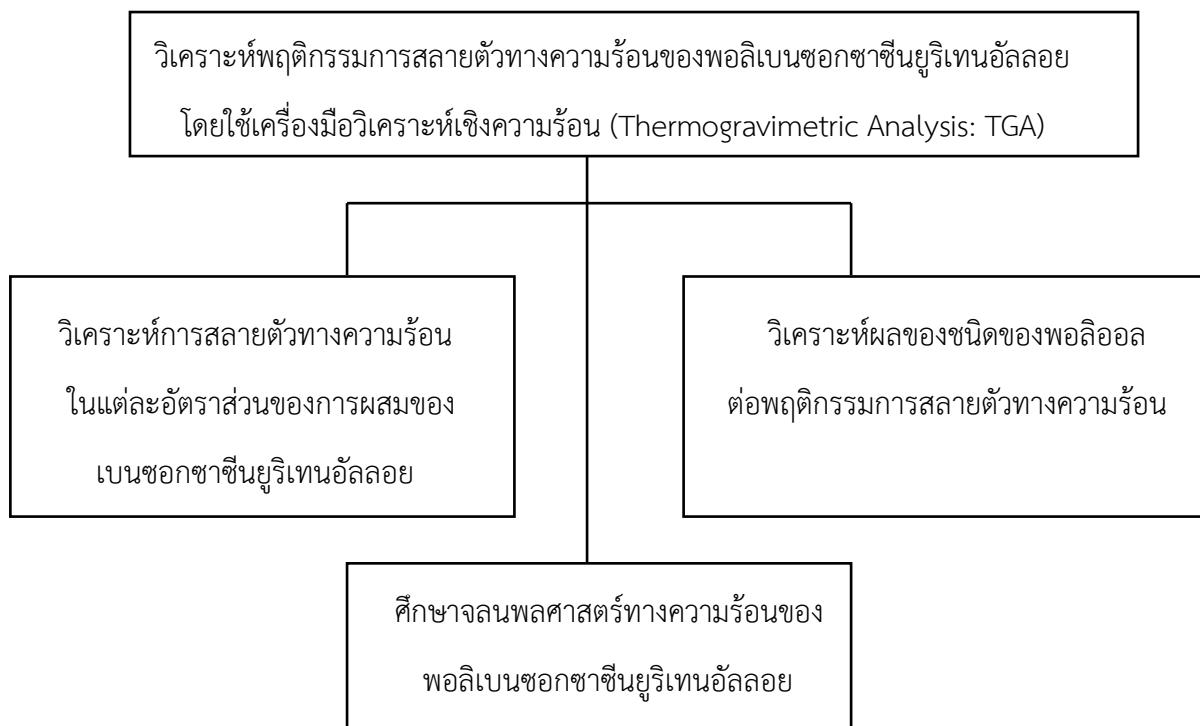
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 1.4.2 วิธีการศึกษา

#### ขั้นตอนที่ 1: เตรียมตัวอย่างชิ้นงาน



## ขั้นตอนที่ 2: วิเคราะห์ตัวอย่างชิ้นงาน



## ขั้นตอนที่ 3: สรุปและรายงานผลงานวิจัย พร้อมนำเสนอรูปเล่มงานวิจัย

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 ได้ทราบถึงผลของชนิดของพอลิออลต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย
- 1.5.2 ได้ทราบถึงอัตราส่วนที่เหมาะสมของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอยที่สามารถทนต่อการสลายตัวทางความร้อนได้ดีที่สุด
- 1.5.3 สามารถนำข้อมูลที่ได้ไปประยุกต์ใช้กับโรงงานในภาคส่วนของอุตสาหกรรมได้

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis: TGA)

การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Tiptipakorn และคณะ, 2007 ; Jubsilp และคณะ, 2011) โดยใช้เครื่อง TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อสัมผัสความร้อน โดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงของอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลง การแตกตัวของวัสดุ (decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันหรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry) ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะ เป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือ แก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลง จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของแต่ละสาร โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดจากการระเหย การย่อยสลาย หรือเกิดจากปฏิกิริยาต่างๆ (Tiptipakorn และคณะ, 2007 ; Jubsilp และคณะ, 2011)

โดยทั่วไปแล้วพฤติกรรมของการสลายตัวของพอลิเมอร์ สามารถกำหนดได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลงของพอลิเมอร์ (rate of conversion) ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาการสลายตัว ดังสมการที่ (1)

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

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

สำหรับการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis: TGA) สามารถหาค่าการเปลี่ยนแปลงของ  $(\alpha)$  ได้ เนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ ได้จากอัตราส่วนของน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไปในแต่ละช่วงเวลา โดยน้ำหนักของสารที่สูญเสียไปเมื่อสิ้นสุดการสลายตัว จะได้เป็นสมการ (2)

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

- เมื่อ  $M_0$  = น้ำหนักของสารตัวอย่างเริ่มต้น  
 $M_t$  = น้ำหนักของสารตัวอย่าง ณ เวลาหนึ่งๆ  
 $M_f$  = น้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อสิ้นสุดการสลายตัว

จากสมการที่ (1) กำหนดให้ค่า  $k$  เป็นไปตามสมการของอาร์เรเนียส

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

แทนค่า  $k$  จากสมการ (3) ในสมการที่ (1) จะได้

$$\frac{d\alpha}{dT} = A \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (4)$$

พิจารณาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะแบบ Non-isothermal โดยให้ความร้อนในอัตราที่คงที่ (Constant heating rate,  $\beta$ )

$$\beta = dT/dt \quad (5)$$

แทนค่าสมการ (4) ด้วยสมการ (5) จะได้สมการ (6)

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (6)$$

- เมื่อ  $f(\alpha)$  คือ อนุพันธ์ของจลนพลศาสตร์  
 $\alpha$  คือ สัดส่วนการสลายตัว  
 $\beta$  คือ อัตราการให้ความร้อน (K/min)  
 $E_a$  คือ พลังงานก่อกัมมันต์ (kJ/mol)  
 $A$  คือ ค่าพรีเอกซ์โพเนนเชียล (1/min)  
 $R$  คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 J/mol.K)

## 2.2 การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ (Kinetics Analysis)

สำหรับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ของการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ (Tiptipakorn และคณะ, 2007 ; Jubsilp และคณะ, 2011) สามารถคำนวณได้จากหลายวิธี คือ

1. Kissinger method
2. Flynn-Wall-Ozawa method
3. Coats-Redfern method
4. Criado method
5. Advance isoconventional method

### 2.2.1 Kissinger method (differential method)

Kissinger method (Tiptipakorn และคณะ, 2007 ; Jubsilp และคณะ, 2011) เป็นวิธีที่ใช้สำหรับหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ของการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ ซึ่งมีสถานะเป็นของแข็ง ดังสมการที่ (7)

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} + \ln[n(1 - \alpha_p)^{n-1}] - \frac{E_a}{RT_p} \quad (7)$$

เมื่อ  $T_p$  คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

$\alpha_p$  คือ น้ำหนักที่สูญเสียสูงสุด

$n$  คือ อันดับปฏิกิริยา

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

### 2.2.2 Flynn-Wall-Ozawa method (integration method)

Flynn-Wall-Ozawa method (Tiptipakorn และคณะ, 2007 ; Jubsilp และคณะ, 2011) เป็นวิธีที่ใช้สำหรับหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ได้โดยไม่ต้องทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ เช่นเดียวกับวิธี Kissinger method ดังสมการที่ (8)

$$\log\beta = \log\frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2.315 - \frac{0.457E_a}{RT} \quad (8)$$

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\log \beta$  กับ  $\left(\frac{1}{T}\right)$  สามารถคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) จากความชันของเส้นกราฟ ข้อดีของวิธีนี้ คือ ไม่จำเป็นต้องทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่เกิดขึ้นเหมือนกับวิธีของ Kissinger method

### 2.2.3 Coats-Redfern method

นอกจาก 2 วิธีดังที่กล่าวมาข้างต้น วิธีวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ยังมีอีกวิธีที่เป็นที่นิยมมาก คือ Coats-Redfern method (Tiptipakorn และคณะ, 2007 ; Jubsilp และคณะ, 2011) เป็นวิธีที่ใช้วิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของกระบวนการสารที่อยู่ในระบบสถานะของแข็ง (Solid State process) ดังสมการที่ (9)

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left( \frac{AR}{\beta E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

### 2.2.4 Criado method

Criado method (Tiptipakorn และคณะ, 2007 ; Jubsilp และคณะ, 2011) เป็นวิธีที่สามารถหากลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของกระบวนการของสารที่อยู่ในสถานะของแข็ง (Solid state process)

โดยทางคณะวิจัยของ Criado ได้ให้คำนิยามของฟังก์ชัน Z ไว้ดังสมการที่ (10)

$$Z(\alpha) = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\beta} \pi(x) T \quad (10)$$

เมื่อ  $x = \frac{E_a}{RT}$  และ  $\pi(x)$  คือ ค่าที่ประมาณได้จากการอินทิเกรตเทียบกับอนุกรม ซึ่งไม่สามารถวิเคราะห์ได้โดยง่าย จึงต้องใช้ความสัมพันธ์ของ  $\pi(x)$  และ  $P(x)$  ดังสมการที่ (11)

$$\pi(x) = x e^x P(x) \quad (11)$$

เมื่อ 
$$P(x) = \left(\frac{e^{-x}}{x}\right) \left(\frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120}\right) \quad (12)$$

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

จากการรวมสมการของสมการที่ (1),(10) และ (11) จะได้สมการที่ (13)

$$Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) \quad (13)$$

จากความสัมพันธ์ของสมการ (1),(10) และ (11) เมื่อนำมา derive สมการ จะได้สมการที่ (14)

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} e^{E_a/RT} P(x) \quad (14)$$

โดยสมการที่ (13) แสดงกราฟ Master curve ซึ่งเป็นฟังก์ชันของระดับการเกิดปฏิกิริยา (Degree of reaction) โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่ง การเขียนกราฟ Master curve ที่มีการคำนวณค่ามาจากข้อมูลที่ได้จากการทดลอง ดังสมการที่ (13) เปรียบเทียบกับ master curve ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ (10) หากแนวโน้มดังกล่าวใกล้เคียงกัน ก็จะทำให้สามารถทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ได้ (Tiptipakorn และคณะ, 2007 ; Jubsilp และคณะ, 2011)

## 2.2.5 Advanced isoconversional method

วิธี Advanced isoconversional method (Vyazovkin และคณะ, 2011) เป็นวิธีการที่ใช้การคำนวณค่าโดยการประมาณค่าทางคณิตศาสตร์สำหรับการคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ โดยสามารถหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ได้อย่างเดียว ซึ่งจะช่วยแก้ไขปัญหาในเรื่องของการประมาณค่า ทำให้สามารถประมาณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ได้แม่นยำ จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงของมวลสาร โดยมีสมมติฐานของกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิหรืออัตราการให้ความร้อน ดังสมการที่ (15)

$$g(\alpha) = \frac{(A\alpha)}{\beta_1} I(E_\alpha, T_{\alpha,1}) = \frac{(A\alpha)}{\beta_2} I(E_\alpha, T_{\alpha,2}) = \dots == \frac{(A\alpha)}{\beta_1} I(E_n, T_{n,1}) \quad (15)$$

เมื่อ  $n$  คือสัญลักษณ์แทนจำนวนอัตราการให้ความร้อนทั้งหมด ซึ่งค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ได้จะเป็นค่าที่ทำให้ฟังก์ชันมีค่าน้อยที่สุด ( $\Phi E_\alpha$ ) ดังสมการที่ (16)

$$\Phi E_\alpha = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq 1}^n \frac{I[E_\alpha, T_{\alpha,i}] \beta_j}{I[E_\alpha, T_{\alpha,j}] \beta_i} \quad (16)$$

เมื่อ  $\Phi E_\alpha$  คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำสุด

$T_\alpha$  คือ อุณหภูมิที่ค่า Conversion ( $\alpha$ ) ต่างๆ

$i, j$  คือ สัญลักษณ์กำกับแทนจำนวนการทดลองภายใต้การให้อัตราการให้ความร้อนต่างๆ

$I[E_\alpha, T_{\alpha,i}]$  คือ อินทิเกรตฟังก์ชันของพลังงานก่อกัมมันต์กับอุณหภูมิ มีค่าดังสมการที่ (17)

$$I[E_\alpha, T_{\alpha,i}] = \int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_\alpha} \exp\left[\frac{-E_\alpha}{RT_i}\right] dT \quad (17)$$

สำหรับในการหาค่าฟังก์ชันที่น้อยที่สุดตามสมการที่ (16) สามารถใช้ Microsoft excel optimization tool (Solver with generalized reduced gradient method) ส่วนปฏิกิริยาของอนุพันธ์ของฟังก์ชันพลังงานก่อกัมมันต์กับอุณหภูมิตั้งสมการที่ (17) สามารถใช้ Trapezoidal Numerical Method ในการแก้สมการ

### ตารางที่ 1 Algebraic expressions for $g(\alpha)$ and $f(\alpha)$ for the most frequently used mechanisms of solid state processes

(Tiptipakorn และคณะ, 2007 ; Jubsilp และคณะ, 2011)

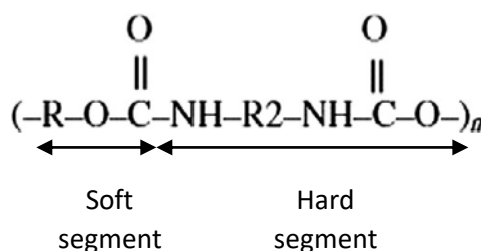
Symbol, Mechanism	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
A <sub>2</sub> , Nucleation and growth (Avrami equation (1))	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A <sub>3</sub> , Nucleation and growth (Avrami equation (2))	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A <sub>4</sub>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



## 2.3 พอลิยูรีเทน (Polyurethane: PU)

### 2.3.1 ลักษณะทั่วไปของพอลิยูรีเทน (Polyurethane Characteristics)

พอลิยูรีเทน (Polyurethane: PU) (Phuangngamphan, 2014 ; Ashter, 2016) พอลิเมอร์ชนิดหนึ่งซึ่งประกอบไปด้วยหน่วยชีวเคมี ระหว่างการเชื่อมต่อของพอลิเมอร์ของพอลิยูรีเทน โดยมีการประกอบกันขึ้นมาจากมอนอเมอร์อย่างน้อย 2 ชนิด โดยเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถทำให้มีลักษณะแข็งเหนียวหรือนุ่มคล้ายฟองน้ำ สำหรับการผลิตจะขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งาน โดยมีความโดดเด่นของคุณสมบัติต่างๆ ได้แก่ ความเหนียว ความแข็งและความหนาแน่น ซึ่งมีวัตถุประสงค์การผลิตขึ้นเพื่อใช้ทดแทนยางธรรมชาติ และยังใช้ในการผลิตกระดาษ ผลิตผ้าที่มีความทนทาน ผลิตสารเคลือบผิวเครื่องบิน สารเคลือบโลหะ ไม้ และอิฐ เพื่อป้องกันการกัดกร่อนของสารเคมี จึงทำให้มีแนวโน้มการผลิตที่เพิ่มขึ้นในปัจจุบัน



รูปที่ 1 โครงสร้างทั่วไปของพอลิยูรีเทน

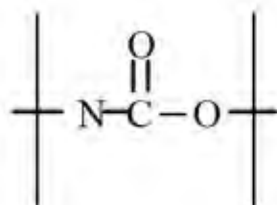
(Dombrow, 1957 ; Dumitriu, 2001)

ลักษณะโครงสร้างของพอลิยูรีเทน นอกจากหมู่เอสเตอร์ที่ทำให้เกิดความแตกต่างของยูรีเทนแต่ละชนิดแล้ว ยังสามารถบอกถึงคุณสมบัติของพอลิยูรีเทนชนิดนั้นๆด้วย โดยพื้นฐานทั่วไปของหน่วยซ้ำๆ แบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่นิ่มและส่วนที่แข็ง (Soft segment and hard segment) โดอนส่วนที่นิ่มจะเกิดจากกลุ่มของไดออล ส่วนที่แข็งจะเกิดจากไดไอโซไซยาเนต

ลักษณะพฤติกรรมของพอลิยูรีเทนเกิดจาก -C-O-C- ที่อยู่ในไดออล มีความยืดหยุ่นได้ แต่ในส่วนของ -NH-CO- ที่อยู่ในส่วนของไอโซไซยาเนต จะให้ความแข็งแรงที่มากกว่า โดยพันธะของยูรีเทน (urethane linking) เป็นปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไอโซไซยาเนต (-N=C=O) กับหมู่ไฮดรอกซิลของ (-OH)

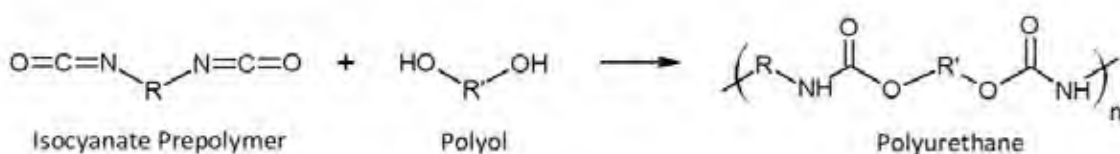
### 2.3.2 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูรีเทน (Polyurethane reaction)

ผลิตได้จากปฏิกิริยาของพอลิออลกับไดไอโซไซยาเนต หรือ พอลิเมอร์ไอโซไซยาเนต โดยจะมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ซึ่งเป็นหลักการทั่วไปในการผลิตพอลิยูรีเทน โดยใช้วัตถุดิบในการผลิต คือ พอลิออล กับ ไดไอโซไซยาเนต



รูปที่ 2 ลักษณะพันธะของยูรีเทน  
(Rimduisit และคณะ, 2013)

จากที่กล่าวข้างต้น พอลิยูรีเทนเกิดจากการทำปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ กับ ไดไอโซไซยาเนต ทำให้เกิดพอลิยูรีเทน จากการเชื่อมโยงด้วยปฏิกิริยาคายความร้อน



รูปที่ 3 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูรีเทน  
(Dombrow, 1957)

### 2.3.3 วัตถุดิบในการผลิตพอลิยูรีเทน (Raw material of polyurethane)

#### 2.3.3.1 ไอโซไซยาเนต (Isocyanate)

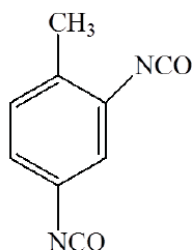
เทคโนโลยีของพอลิยูรีเทนเกิดขึ้นมาไม่นานมากนัก โดยได้มีการสังเคราะห์ไอโซไซยาเนตคนแรก คือ Wutz (Pirstpindvong, 2003) โดยสังเคราะห์เมื่อปี ค.ศ. 1849 โดยต้นกำเนิดของ (-N=C=O) เกิดขึ้นจาก สารประกอบของไอโซไซยาเนต โดยมีพันธะคู่ในการสร้างโครงสร้าง ซึ่งมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูง โดยไดไอโซไซยาเนตจะมีหมู่ฟังก์ชันมากกว่า 2 หมู่ ที่ใช้ในการผลิตพอลิยูรีเทน โดยอะโรมาติกไอโซไซยาเนต จะมีการใช้ในปริมาณที่ค่อนข้างมาก ส่วน

อะลิฟาติกไอโซไซยาเนต จะมีการใช้ในปริมาณน้อยกว่า เนื่องจากอะโรมาติกมีวงแหวนเชื่อมของไอโซไซยาเนต ซึ่งมีความ ว่องไวของปฏิกิริยาที่มากกว่าและมีราคาที่ถูกกว่า จึงค่อนข้างเป็นที่นิยม

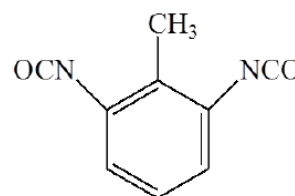
โดยชนิดของไอโซไซยาเนต พบว่า ถ้าเป็นประเภทอะโรมาติก คือ โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต (Toluene diisocyanate: TDI) และ เมทิลีนไดฟีนิลไอโซไซยาเนต (Methylene diphenyl diisocyanate: MDI) ซึ่งจะเป็นที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในตลาดของกลุ่มพอลิยูรีเทน ส่วนประเภทอะลิฟาติก คือ ไอโซฟลอร์โตนไดไอโซไซยาเนต (Isophorone diisocyanate: IPDI) และ เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต (Hexamethylene diisocyanate: HDI) นิยมนำไปใช้ผลิตสารเคลือบผิวชนิดต่างๆ เป็นต้น (Fink, 2013)

### 2.3.3.1.1 อะโรมาติก ไอโซไซยาเนต (Aromatic isocyanate)

โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต (Toluene diisocyanate: TDI) การผลิตปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาระหว่างไดอะมิโนโทลูอีน (diamino toluene) กับฟอสจีน (phosgene) ใช้เป็นตัวกลางในการเชื่อมพอลิเอเทอร์และพอลิเอสเทอร์สำหรับการผลิตพอลิยูรีเทน (Phuangngamphan, 2014 ; Szycher, 2017) โดยโครงสร้างที่พบมาก คือ รูปที่ 4



Toluene 2,4-diisocyanate (TDI)

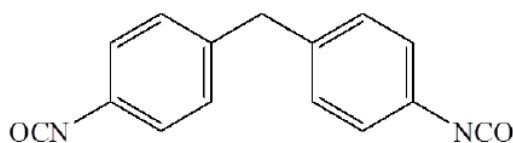


Toluene 2,6-diisocyanate (TDI)

รูปที่ 4 สูตรโครงสร้างโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต

(Szycher, 2017)

เมทิลีนไดฟีนิลไอโซไซยาเนต (Methylene diphenyl diisocyanate: MDI) การผลิตปฏิกิริยานี้เป็นการคอนเดนเซชันของอะนิลีนและฟอร์มัลดีไฮด์ ได้เป็นไดฟีนิลเมเทนไดเอมีน จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับฟอสจีน (phosgene) จะได้เป็นเมทิลีนไดฟีนิลไอโซไซยาเนต โดยมักจะนิยมนำไปใช้ในการผลิตพอลิยูรีเทนสำหรับทำโฟม เนื่องจากมีความสามารถในการระเหยต่ำ และมีโครงสร้างที่สมมาตร จึงมีโครงสร้างที่มีสมบัติที่แข็งแรง (Phuangngamphan, 2014 ; Szycher, 2017) ดังรูป 5



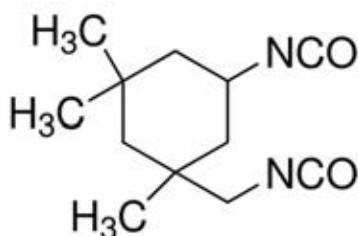
4,4'-methylene diphenyl diisocyanate (MDI)

รูปที่ 5 สูตรโครงสร้างเมทิลีนไดฟีนิลไอโซไซยาเนต

(Szycher, 2017)

### 2.3.3.1.2 อะลิฟาติก ไอโซไซยาเนต (Aliphatic isocyanate)

ไอโซฟลอโรน ไดไอโซไซยาเนต (Isophorone diisocyanate: IPDI) เป็นไอโซไซยาเนตประเภทอะลิฟาติกแบบมีวงแหวน นิยมใช้ในอุตสาหกรรมของสารเคลือบผิวต่างๆ เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ทนต่อการขีดข่วนหรือการเสียดสีได้ดี และทนต่อการสลายตัวจากแสงอัลตราไวโอเล็ต อีกทั้งยังมีความเป็นพิษน้อยกว่าไดไอโซไซนิตอื่นๆ (Fink, 2013 ; Heath, 2017) โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 6

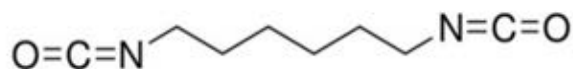


Isophorone diisocyanate (IPDI)

รูปที่ 6 สูตรโครงสร้างไอโซฟลอโรนไดไอโซไซยาเนต

(Szycher, 2017)

เฮกซะเมทิลีน ไดไอโซไซยาเนต (Hexamethylene diisocyanate: HDI) เป็นไอโซไซยาเนตประเภทอะลิฟาติกแบบไม่มีวงแหวน นิยมใช้ในอุตสาหกรรมของสารเคลือบผิวต่างๆ คล้ายๆ กับ PDI แต่ต่างตรงที่ HDI มีค่าความเป็นพิษและส่งผลต่อมนุษย์ เนื่องจากเป็นสารระเหย ส่งพิษโดยตรงผ่านการสูดดมเข้าสู่ร่างกาย (Fink, 2013 ; Heath, 2017) โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 7



Hexamethylene diisocyanate (HDI)

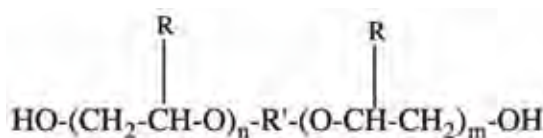
รูปที่ 7 สูตรโครงสร้างเฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต

(Szycher, 2017)

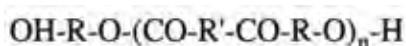
### 2.3.3.2. พอลิออล (Polyols)

พอลิออลเป็นส่วนประกอบหลักที่สำคัญ สำหรับการผลิตพอลิยูรีเทน โดยพอลิออลที่นิยม สำหรับการเตรียมเพื่อทำพอลิยูรีเทนหลักๆ มีอยู่ 2 ชนิด คือ พอลิอีเทอร์ (Polyether) และ พอลิเอสเทอร์ (Polyester) ซึ่งเป็นที่นิยมและรู้จักกันสำหรับการผลิตพอลิยูรีเทน เนื่องจากทำให้ พอลิยูรีเทนที่ผลิตได้มีคุณสมบัติที่พิเศษขึ้น โดยพอลิอีเทอร์พอลิออล (Polyether polyols) จะมีความเสถียรต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลติกมากกว่าพวกพอลิเอสเทอร์พอลิออล (Polyester polyols) แต่ จะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยพอลิเอสเทอร์จะใช้ในกลุ่มของ non-foam และ พอลิอีเทอร์จะใช้ในกลุ่มของ foam หรือเป็นที่รู้จักกันในระบบของ PU-foam (Phuangngamphan, 2014)

พอลิออลที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นอะโรมาติก มีวงแหวนในโครงสร้าง จะนิยมนำไปใช้ในงานการผลิตอุตสาหกรรมทำโฟมชนิดแข็ง เนื่องจากวงแหวนจะเพิ่มความแข็งแรงให้กับโฟม และส่วนมากจะเป็นกลุ่มของพอลิอีเทอร์ (Phuangngamphan, 2014)



รูปที่ 8 สูตรโครงสร้างของพอลิอีเทอร์พอลิออล

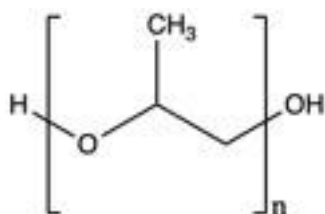


รูปที่ 9 สูตรโครงสร้างของพอลิเอสเทอร์พอลิออล

### 2.3.3.2.1 พอลิอีเทอร์ พอลิโออล (Polyether polyols)

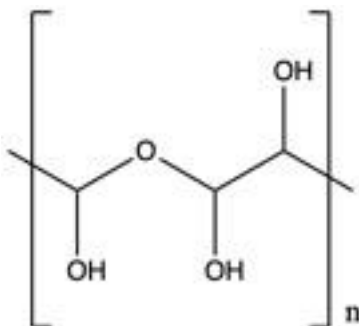
พอลิอีเทอร์ พอลิโออล มีการพัฒนามาจากการเป็นตัวกลางในการผลิตพอลิยูรีเทน ที่ได้จากเอทิลออกไซด์ (Ethylene oxide) หรือ โพรพิลีนออกไซด์ (Propylene oxide) โดยลำดับแรก ในการเตรียมพอลิยูรีเทน คือ พอลิออกซิเตตระเมทิลีนไกลคอล Poly(oxy tetra methylene) glycol ที่ได้จากเตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) จะใช้แอลคิลีนออกไซด์ (Alkylene oxide) โดยปกติ จะใช้โพรพิลีนออกไซด์ (Propylene oxide) ร่วมกับแอลกอฮอล์ (Alcohol) หรือ เอมีน (Amine) ที่เรียกว่า “initiators” ซึ่งทำปฏิกิริยากับกลุ่มของไอโซไซยาเนต (Isocyanate) โดยการทำปฏิกิริยา ขึ้นกับลำดับความเข้มข้นของกลุ่มไฮดรอกซิลจากสารประกอบออกไซด์ (Herrington และ Hock, 1997 ; Pirstpindvong, 2003)

#### พอลิโพรพิลีนไกลคอล (Polypropylene glycol: PPG)



รูปที่ 10 สูตรโครงสร้างของพอลิโพรพิลีนไกลคอล

#### วอแรนอล (Voranol Polyether Polyols)

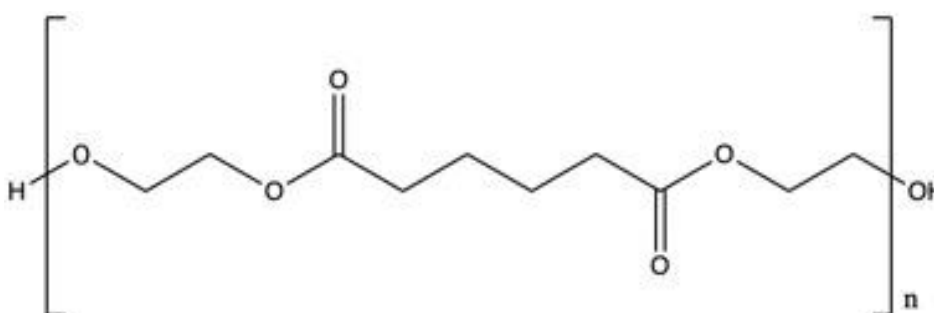


รูปที่ 11 สูตรโครงสร้างของพอลิอีเทอร์วอแรนอล

### 2.3.3.2 พอลิเอสเทอร์ พอลิโออล (Polyester polyols)

พอลิเอสเทอร์ พอลิโออล ได้มีการพัฒนาที่แรกโดย Otto Bayer (Ionescu, 2005) โดยปัจจุบัน มีการใช้น้อยกว่า พอลิอีเทอร์ พอลิโออล (Polyether polyols) เนื่องจากมีราคาแพงกว่า และมีความต้านทานต่อน้ำ แต่เข้ากันได้ดีกับน้ำมันและความหนืดมาก ซึ่งยากต่อการจัดการ ดังนั้น จึงนิยมนำไปใช้กับการทำยาง เนื่องจากเมื่อนำไปผลิตพอลิยูเทน จะมีคุณสมบัติต่อการทนต่อดึงแรงสูง และทนต่อการเสียดสี (Pirstpindvong, 2003)

### พอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล (Polyethylene adipate glycol)

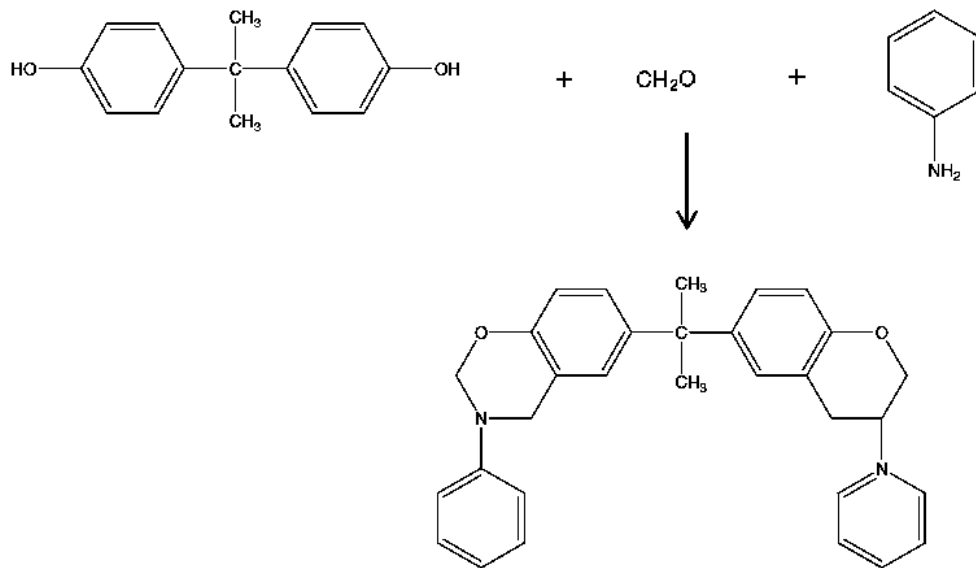


รูปที่ 12 สูตรโครงสร้างของพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล

## 2.4 พอลิเบนซอกซาซีน (Polybenzoxazine: PBA)

### 2.4.1 ลักษณะทั่วไปของพอลิเบนซอกซาซีน (Polybenzoxazine Characteristics)

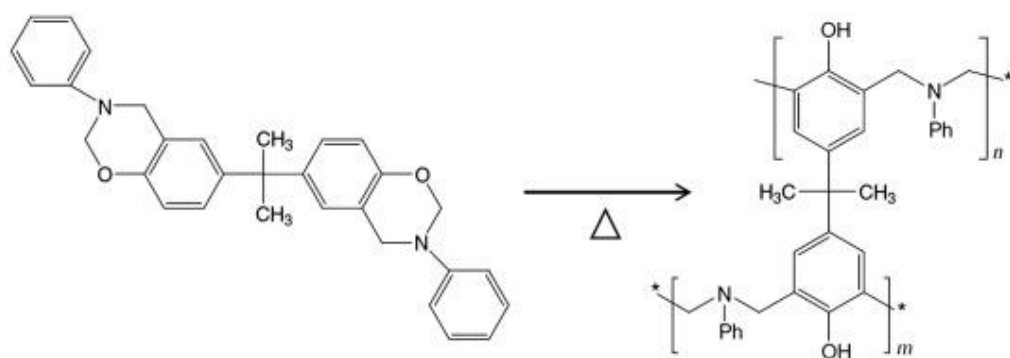
พอลิเบนซอกซาซีนเป็นพลาสติกเทอร์โมเซตติงใหม่ ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของกลุ่มฟีนอล โดยถูกนำมาใช้ใหม่โดย Holly และ Cope ในปี ค.ศ. 1940 (Ishida, 2011 ; Rimdusit และคณะ, 2013) โดยมีคุณสมบัติที่พิเศษเพิ่มขึ้น คือ มีความต้านทานต่อความร้อนสูง ค่าความหนืดต่อการขึ้นรูปต่ำ ค่าการดูดซึมน้ำต่ำ ค่าการขยายตัวทางความร้อนใกล้ศูนย์ ทนไฟ และไม่ปล่อยสารพิษเมื่อมีการติดไฟ มีการยึดติดกับผิวต่างๆ ได้ดี รวมถึงต้นทุนในการผลิตต่ำและมีเสถียรภาพทางเคมีที่ดีขึ้น (Jubsilp และคณะ, 2011)



รูปที่ 13 การสังเคราะห์เบนซอกซาซีนมอนอเมอร์ชนิดไบฟังก์ชัน

(Vijayakumar และคณะ, 2013)

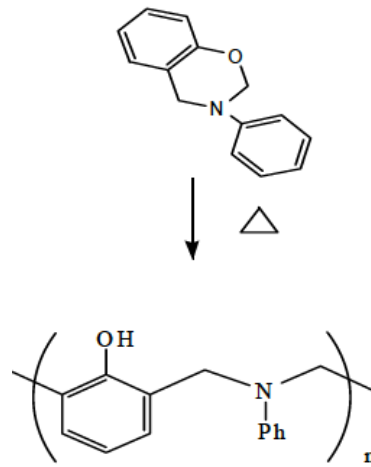
ลักษณะของโครงสร้างของโมเลกุลของพอลิเบนซอกซาซีน มักจะมีความยืดหยุ่น ซึ่งช่วยในการควบคุมคุณสมบัติของสารในการหลอมละลาย เพื่อที่จะนำมาประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย โดยพอลิเบนซอกซาซีนสามารถสังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบหลายชนิด ที่ประกอบด้วยอนุพันธ์เบื้องต้นของฟีนอลและเอมีนเป็นหลัก ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการผลิตเบนซอกซาซีน (Pirstpindvong, 2003)



รูปที่ 14 เบนซอกซาซีนเรซินชนิดไบฟังก์ชัน

(Vijayakumar และคณะ, 2013)



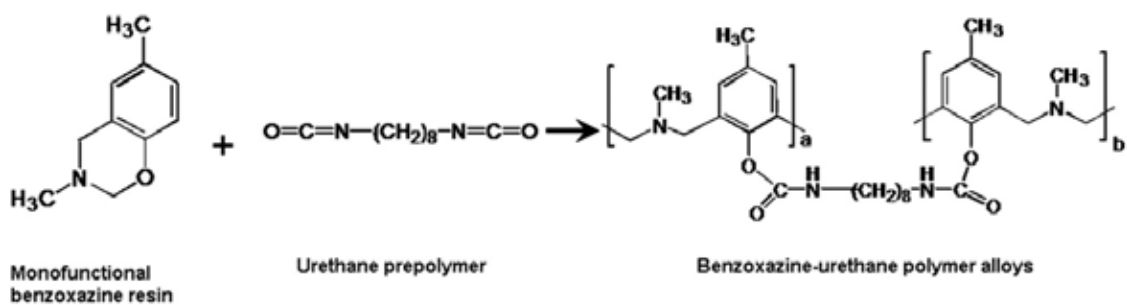


รูปที่ 15 เบนซอกซาซีนเรซินชนิดโมโนฟังก์ชัน  
(Pirstpindvong, 2003)

## 2.5 พอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย (Polybenzoxazine/urethane Alloys)

### 2.5.1 ลักษณะทั่วไปของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย (Polybenzoxazine - Urethane Alloys Characteristics)

จุดเริ่มต้นของการศึกษาเกี่ยวกับพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย เกิดจาก Takeichi,T และคณะ (Takeichi และคณะ, 2000 ; Takeichi และ Guo, 2001) ได้ทำการศึกษาพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย โดยเตรียมสารยูรีเทนที่มีกลุ่มฟังก์ชันเดี่ยวหรือที่มีสองกลุ่มฟังก์ชันกับกลุ่มฟีนอลิกไฮดรอกซิลของเบนซอกซาซีนมอนอเมอร์ ซึ่งมีโครงสร้างวงแหวนแบบเปิดทำปฏิกิริยากับกลุ่ม NCO จากนั้นเกิดการ Crosslink และเกิดเป็นชั้นฟิล์มของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทน และผสมเข้ากันได้ดีจนกลายเป็นพอลิเบนซอกซาซีนอัลลอย โดยคุณสมบัติของพอลิเบนซอกซาซีน ช่วยให้พอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอยมีอัตราการสลายตัวทางความร้อนที่ต่ำ



รูปที่ 16 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารระหว่างเบนซอกซาซีนเรซินและยูรีเทน

(Rimdsut และคณะ, 2013)

## 2.6 ค่าพลังงานของพันธะ (Multiple bond energy)

ตารางที่ 2 ค่าพลังงานพันธะ (Multiple bond energy)

พันธะ (Bond)	ค่าพลังงานของพันธะ Bond energy(kJ/mol)	พันธะ (Bond)	ค่าพลังงานของพันธะ Bond energy(kJ/mol)
H-F	565	N≡N	946
H-O	464	C≡N	891
H-H	436	C≡C	837
H-Cl	431	C=O	736
H-C	414	C=N	615
H-N	389	C=C	611
H-S	368	N=O	590
H-BR	364	O=O	498
H-I	297	N=N	418
C-O	360	Br-Br	193
C-C	347	N-N	163
C-Cl	339	F-F	159
C-N	305	I-I	151
Cl-Cl	243	O-O	142
N-O	222		

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

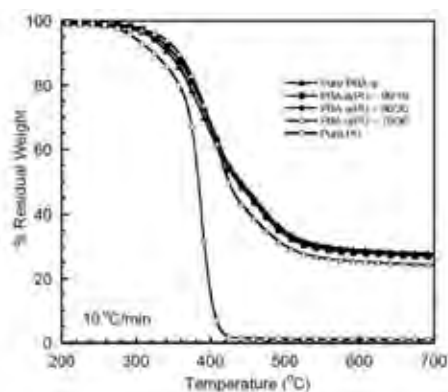
### 2.7.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย

(Ghosh และคณะ, 2007)

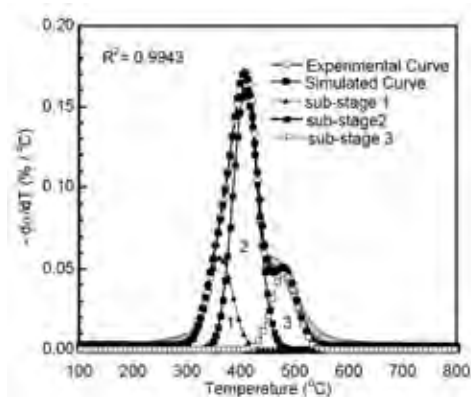
งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาและรวบรวมข้อมูลของพอลิเบนซอกซาซีน โดยมีการศึกษาถึงพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พบว่าเมื่อทำการผสมพอลิเบนซอกซาซีนกับยูริเทนอัลลอยที่ได้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้นในด้านทนต่อการเสียดสี และมีความต้านทานต่อสภาวะความชื้นที่ดีขึ้น แต่ในด้านการทนต่อการสลายตัวทางความร้อนยังคงไม่ต่างจากเดิม โดยค่าการสลายตัวทางความร้อนของพอลิยูริเทนอยู่ที่ประมาณ 80-90 °C ส่วนค่าการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอยอยู่ที่ประมาณ 200 °C

(Tiptipakorn และคณะ, 2011)

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย โดยงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยอุณหภูมิก คือ (Thermogravimetric Analysis: TGA) ที่มีการให้อัตราความร้อนที่แตกต่างกัน คือ 10, 20 และ 25 °C ต่อนาที โดยการทดลองเริ่มตั้งแต่ 40-800 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยใช้ตัวอย่างสารทดลองประมาณ 20 มิลลิกรัม และวิเคราะห์โดยวิธีการของ Kissinger และ Flynn-Wall-Ozawa โดยอัตราส่วนของพอลิเบนซอกซาซีนและพอลิยูริเทนที่ดีที่สุด คือ 70:30 และเมื่อเทียบค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ของทั้ง 2 วิธี พบว่า มีค่าใกล้เคียงกัน โดยแบ่งได้ 3 ขั้นตอน โดยระยะแรก มีค่าประมาณ 340-355 KJ/mol ส่วนระยะที่สองและสาม มีค่าประมาณ 200-230 KJ/mol



รูปที่ 17 กราฟ TGA ของ PBA/PU (70:30)

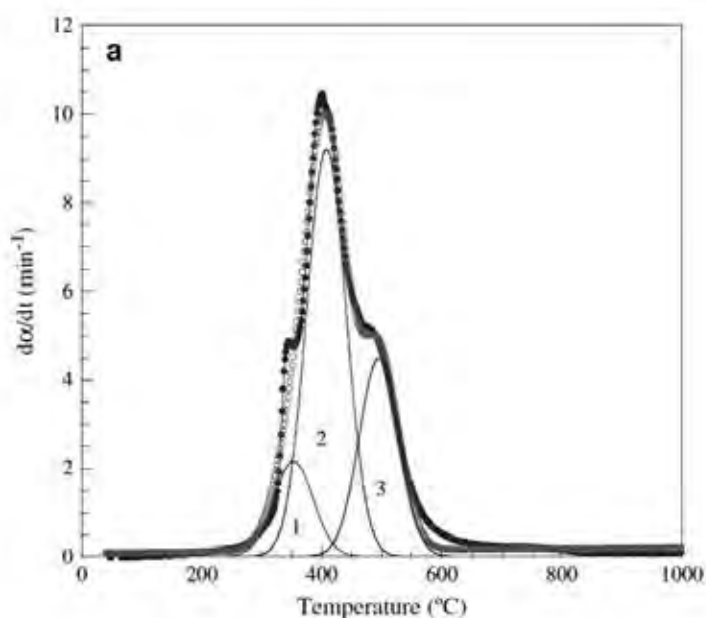


รูปที่ 18 กราฟ DTG ของ PBA/PU (70:30)

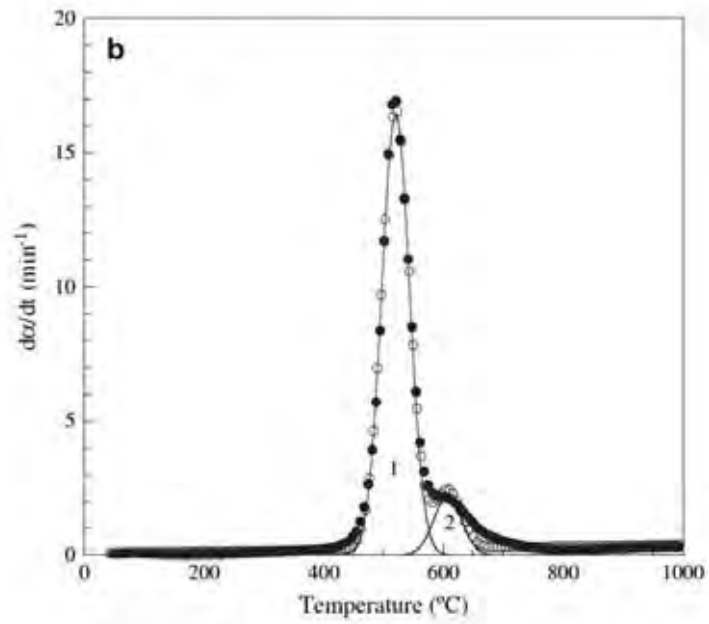
## 2.7.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีน

(Tiptipakorn และคณะ, 2007)

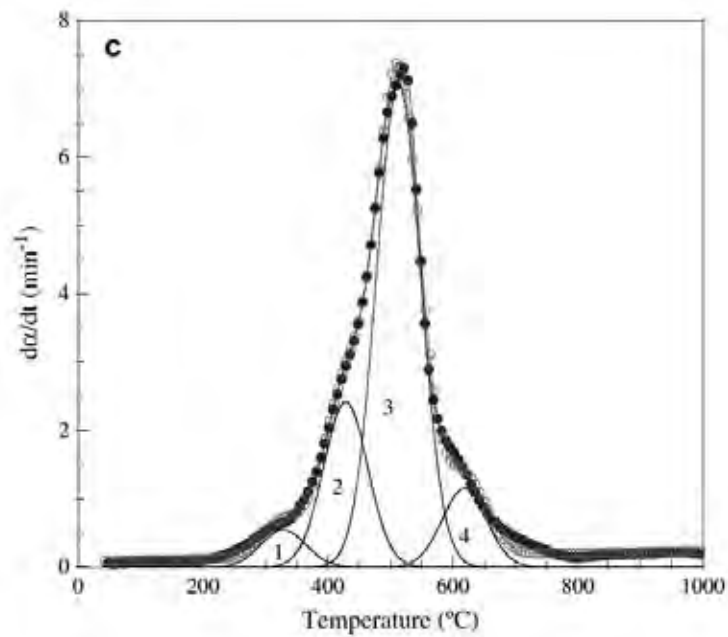
งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาถึงพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง พอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) และสารประกอบซิลิกอน-พอลิไอไมด์ (SPI) โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis: TGA) โดยได้ทำการศึกษาหาค่าพารามิเตอร์ของจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) และค่าพรีเอกโพเนนเชียล (A) ซึ่งสามารถหาได้ 3 วิธี คือ Kissinger method, Flynn-Wall-Ozawa method และ Coat-Redfern method โดยผลจากการทดลอง พบว่า ค่าความเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม ประกอบไปด้วย 4 ขั้นตอน และมีกลไกการสลายตัวของวัสดุเมื่ออยู่ในสถานะของแข็งแบบ F1 (Random nucleation having one nucleus on individual particle) คือ เกิดการสุมนิวเคลียส 1 นิวเคลียส ในแต่ละอนุภาค คือ พอลิเบนซอกซาซีน, สารประกอบซิลิกอนพอลิไอไมด์ และสารผสมพอลิเบนซอกซาซีนกับพอลิไอไมด์ โดยมีการสลายตัวทางความร้อนดังนี้



รูปที่ 19 กราฟ DTG และการกระจายตัวของ PBA-a (20 °C/min)



รูปที่ 20 กราฟ DTG และการกระจายตัวของ SPI (20 °C/min)



รูปที่ 21 กราฟ DTG และการกระจายตัวของ SPI ผสม 75 wt% (20 °C/min)



396965806

(Zhang และคณะ, 2018)

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ และจลนพลศาสตร์การสลายตัวของความร้อนโดยสังเคราะห์เบนซอกซาซีนจากพาราเมทอลฟังก์ชัน โดยการควบแน่นแบบแมนนิช โดยคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ตามวิธีของ Kissinger method และ Flynn-Wall-Ozawa method มีค่า 79.8 KJ/mol และ 81.5 KJ/mol และจากการทดลองการสลายตัวของความร้อน พบว่า เบนซอกซาซีนที่ได้จากการสังเคราะห์จากพาราเมทอลฟังก์ชัน มีคุณสมบัติการสลายตัวของความร้อนที่ดี โดยคิดที่ 5% ของน้ำหนักที่สูญหายไป และถ่าน 60% ที่ 800°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

(Ishida และ Lee, 2001)

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเบนซอกซาซีน และพอลิคาร์โพรแลคโตน ในด้านสมบัติทางกลและการสลายตัวของความร้อน โดยพบว่าเมื่อทำการผสมกันระหว่างพอลิเบนซอกซาซีนกับพอลิคาร์โพรแลคโตนแล้วนั้น สารผสมมีสมบัติการสลายตัวของความร้อนที่ดีขึ้นกว่าเดิม เมื่อเทียบกับพอลิเบนซอกซาซีนแบบบริสุทธิ์ รวมไปถึงคุณสมบัติเชิงกลที่มีความแข็งแรงที่เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าเมื่อมีส่วนผสมของพอลิคาร์โพรแลคโตนเข้ามา การสลายตัวของความร้อนล่าช้าขึ้น ซึ่งพอลิคาร์โพรแลคโตนมีสมบัติที่ดีคือ ค่า  $T_g$  ต่ำ และมีความเสถียรทางความร้อนถึง 400°C

(Yee Low และ Ishida, 1999)

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสลายตัวของความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) คือ ค่าอุณหภูมิการสลายตัวของน้ำหนักที่สูญหายไป ( $T_d5$ ) 5% โดยน้ำหนัก และปริมาณถ่าน (Char yield) มีค่าเท่ากับ 339°C และ 32% ตามลำดับ ซึ่งในขั้นตอนของการสลายตัวของความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีน พบว่า มีด้วยกัน 3 ขั้นตอน คือ 300°C, 388°C และ 450°C ซึ่งขั้นตอนแรก คือ ปฏิกิริยาการสลายตัวของความร้อนบริเวณตำแหน่ง Mannich bridge, ขั้นที่สองคือ ปฏิกิริยาการสลายตัวของความร้อนบริเวณ ตำแหน่ง Isopropylidene group และขั้นที่สามคือ ปฏิกิริยาการสลายตัวของความร้อนบริเวณตำแหน่ง Schiff base

### 2.7.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสลายตัวของพอลิยูรีเทน

(Byczynski และคณะ, 2014)

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาลักษณะและกลไกการย่อยสลายทางความร้อนของพอลิยูรีเทนไฮลอคเซน (Poly(siloxane-urethane)) บนพื้นฐานของ co-poly(dimethyl)(methyl, hydroxy polyoxyethylenepropyl) โดยใช้รูปแบบการคำนวณของ Friedman และ Ozawa-Flynn-Wall model โดยความเสถียรทางความร้อนขึ้นกับไดไอโซไซยาเนตที่ใช้ แล้วแต่ละชนิดคือ (HDI,IPDI,H12MDI) โดยมีค่าการสลายตัวทางความร้อนอยู่ 2 ช่วง คือ 205-350°C และ 350-650°C โดยช่วงแรกเป็นช่วง ของกลุ่มยูรีเทน และช่วงที่สองเป็นช่วงของกลุ่มไฮลอคเซน โดยมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) คือ 110-137 KJ/mol ในช่วงแรก และ 159-215 KJ/mol ในช่วงสอง ตามลำดับ

(Chuang และคณะ, 2008)

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาลักษณะและกลไกการย่อยสลายทางความร้อนของพอลิไฮลอคเซนยูรีเทนโคพอลิเมอร์ (Poly (siloxane-urethane)) โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation analysis: TGA) โดยพบว่ามี การสลายตัวทางความร้อน 2 ขั้นตอนหลัก คือ ช่วงอุณหภูมิ 250-410 °C และ 410-650 °C โดยในช่วงแรกจะเป็นการย่อยสลายของพอลิยูรีเทน และส่วนที่สองจะเป็นการย่อยสลายของพอลิไฮลอคเซน โดยพบว่ามีบริเวณ 410-470°C ผลกระทบจาก Hard segment content ของไฮโคไฮลอคเซน มีผลต่อการย่อยสลายและเสถียรภาพทางความร้อน โดยทำให้ มีความสามารถในการทนต่อการสลายความร้อนได้มากขึ้น

(Khatua และ Das, 2000)

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม ระหว่าง พอลิยูรีเทนกับ อีลาสโตเมอร์ 3 ชนิด คือ คลอโรซัลโฟเนทพอลิเอทิลีน (Chlorosulfonated polyethylene: CSM), อีพิกลโรไฮดริน (Epichlorohydrin: EPH) และ พอลิคลอโรพรีน (Polychloroprene: CR) โดยมีสัดส่วนการผสม 50:50 ซึ่งมีวิธีการผสมทั้งหมด 3 แบบ คือ Masterbatch technique, Pre blending technique and preheating technique เป็นต้น โดยผสมที่อุณหภูมิ 25°C และเริ่มให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150°C โดยดูการสลายตัวทางความร้อนตั้งแต่ 25 - 600 °C โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/min พบว่า วิธีการผสมพอลิยูรีเทนกับสารอีลาสโตเมอร์ ที่มีค่าการสลายความร้อนมากที่สุดคือวิธีแบบ Master batch technique โดยมีค่าการสลายตัวทางความร้อน คือ (PU/CSM = 2,230 J/g), (PU/EPH = 900 J/g) และ (PU/CR = 3,350 J/g) ซึ่งพบว่า พอลิยูรีเทน

ผสมพอลิคลอโรพรีน (PU/CR) สูญเสียความร้อนมากที่สุด ตามด้วยพอลิยูรีเทนผสมคลอโรซัลโฟเนท พอลิเอทิลีน (PU/CSM) และพอลิยูรีเทนผสมอีพิกคลอโรไฮดริน (PU/EPH) สูญเสียความร้อนน้อยที่สุด

(Jin และคณะ, 2015)

งานวิจัยนี้ได้ทำการทำการสังเคราะห์อีพ็อกซีเรซินยูรีเทน (urethane-containing epoxy resin) และศึกษาการสลายตัวทางความร้อน (thermal degradation) โดยใช้ปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย บิฟีนอลเอ (Bisphenol A) กับเฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต และอีพิกคลอไฮดริน (hexamethylene diisocyanate and epichlorohydrin) โดยพบว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอีพ็อกซีเรซินจากบิฟีนอลเอนั้นมีค่าการสลายตัวทางความร้อนที่ต่ำกว่า ซึ่งค่าการสลายตัวทางความร้อนของอีพ็อกซีเรซินยูรีเทน มีค่าเท่ากับ 199.9°C และ 247.5°C ส่วนค่าการสลายตัวทางความร้อนของอีพ็อกซีเรซินจากบิฟีนอลเอนั้นมีค่าเท่ากับ 252.5°C และ 302.5°C ซึ่งเมื่อทำการสังเคราะห์อีพ็อกซีกับยูรีเทนแล้วนั้น จะทำให้ค่าการสลายตัวทางความร้อนที่ต่ำลง

(Byczynski, 2014)

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง พอลิยูรีเทน กับ พอลิไซลอกเซน (poly(urethane-siloxane) thermosets based on co-poly(dimethyl(methyl. 3-glycidoxylpropyl)siloxane and epoxy-terminated urethane oligomer) โดยพบว่า มีการย่อยสลายทางความร้อน 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกเป็นการย่อยสลายของยูรีเทน มีคาร์บอนไดออกไซด์และไซลอกเซนบางตัวที่มีโมเลกุลต่ำ โดยให้ค่าการสลายความร้อนที่ 205-360°C และ ตามด้วย ขั้นตอนที่สอง คือ การย่อยสลายตัวทางความร้อนของไซลอกเซน โดยมีไซลอกเซนที่เหลือ กับ พอลิออกซิเตตระเมทิลีน โดยให้ค่าการสลายความร้อนที่ 360-550°C จากนั้นได้ทำการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ โดยมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) คือ 115-197 KJ/mol ในช่วงแรก และ 240-270 KJ/mol ในช่วงสองตามลำดับ



39695806

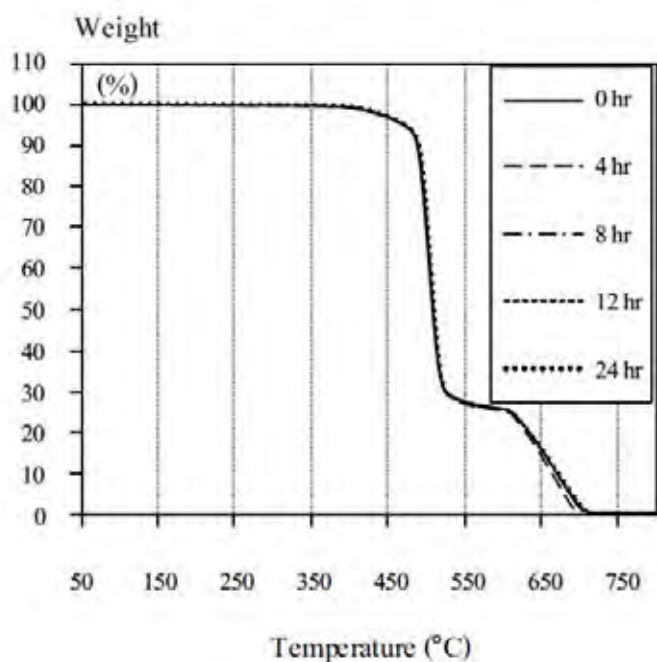
CU Thesisis 5971030721 thesisis / revv: 31072562 00:56:15 / seq: 25



## 2.7.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการย่อยสลายทางความร้อนของพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ

(Chaitongrat และคณะ, 2012)

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลกระทบของความร้อนต่อวัสดุพอลิคาร์บอนเนตผสม ในด้านของอายุการใช้งานที่ยังไม่มีการศึกษาอย่างจริงจังเป็นระบบ โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบตัวอย่างพอลิคาร์บอนเนตผสมที่ถูกอบที่อุณหภูมิ 75, 90, 105 และ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา ¼, ¾, 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง โดยพบว่าตัวอย่างที่ทดสอบที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นและเวลาที่นานขึ้น จะทำให้พอลิคาร์บอนเนตเปลี่ยนแปลงจากวัสดุเหนียวเป็นวัสดุเปราะ ส่วนทางด้านการศึกษาวิเคราะห์ทางความร้อนพบว่า เวลาในการอบและสัดส่วนของพอลิคาร์บอนเนตที่แตกต่างกันไม่มีผลต่อโครงสร้างหลัก แต่ส่งผลต่อโครงสร้างภายในของสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้มีการเรียงตัวและจัดระเบียบมากขึ้น โดยได้ทำการทดสอบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่ออุณหภูมิด้วยเครื่อง TGA ซึ่งพบว่า ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวแตกต่างกันอยู่ 2 ช่วง ซึ่งสามารถระบุถึงขั้นตัวอย่างพอลิคาร์บอนเนตผสมที่นำมาทดสอบ มีองค์ประกอบหลักอยู่ 2 ส่วน และสรุปได้ว่าเวลาที่ใช้ในการอบไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนขององค์ประกอบทั้งสอง

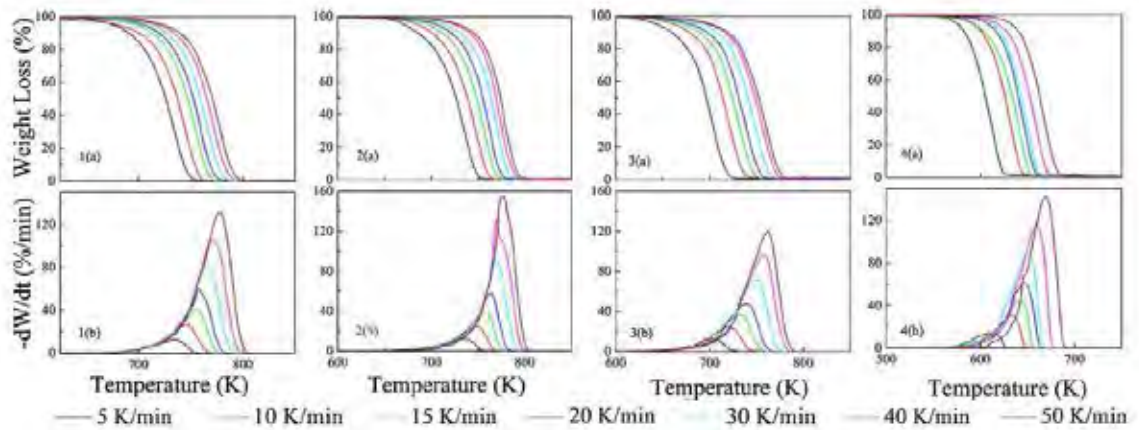


จากกราฟจะเห็นได้ว่าน้ำหนักที่สูญเสียไปในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 400°C ส่วนใหญ่เกิดจากการสลายตัวของความชื้น ส่วนน้ำหนักที่สูญเสียไปในช่วงของ 480-540°C ส่วนใหญ่เป็นการสลายตัวของสารประกอบชนิดที่ 1 คือ พอลิคาร์บอนเนต คิดเป็น 74% และน้ำหนักที่สลายตัวในช่วง 610-710°C เป็นการสลายตัวของสารประกอบชนิดที่ 2 คือ คาร์บอนแบล็ค คิดเป็นประมาณ 25%

รูปที่ 22 น้ำหนักที่สูญเสียไปต่ออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของพอลิคาร์บอนเนตผสม

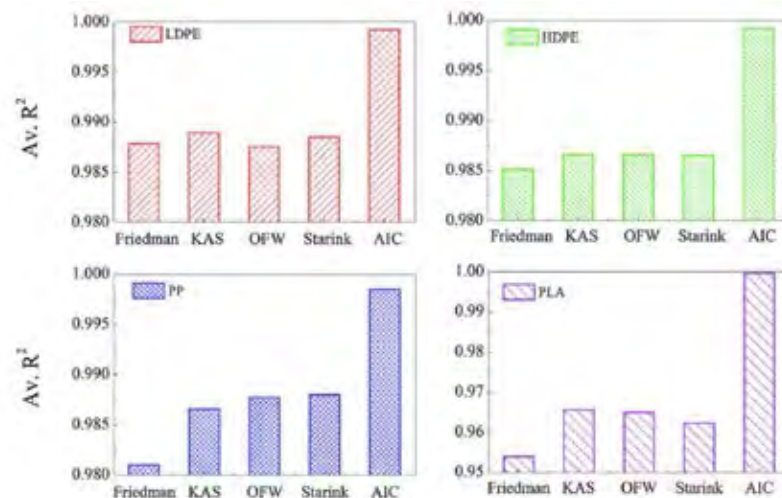
(Das และ Tiwari, 2017)

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากinetikการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ และความหนาแน่นสูง (LDPE,HDPE), พอลิโพรพิลีน (PP), พอลิแลคติกแอซิด (PLA), โดยมีการเปลี่ยนแปลง ความร้อน 7 ระดับ (heating rate) คือ 5K/min, 10K/min, 15K/min, 20K/min 30K/min, 40K/min และ 50K/min



รูปที่ 23 อัตราการสลายตัวของ LDPE,HDPE,PP,PLA ที่ heating rate 7 ระดับ

โดยได้ทำการศึกษารูปแบบกลไกทางความร้อนของ Friedman, Kissinger-Akahira-sunnose, Ozawa-Flynn and Wall, Starink and advance isoconversional method (AIC)



รูปที่ 24 ผลการเปรียบเทียบของรูปแบบกลไกการสลายตัวทางความร้อนในแบบต่างๆ

จากรูปแบบโมเดลพบว่า PLA ใช้พลังงานน้อยกว่า PP,LDPE และ HDPE โดยวิธีการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนมีหลากหลายวิธี และแต่ละวิธีมีความซับซ้อนที่แตกต่างกันเนื่องจากทุกพารามิเตอร์มีความซับซ้อน แต่วิธี AIC เป็นวิธีที่คำนวณค่าพารามิเตอร์ได้อย่างเหมาะสมที่สุดและมีความแม่นยำมากกว่าวิธีอื่นๆ โดยมีค่า  $R^2$  ที่มากที่สุดและใกล้เคียง 1 มากที่สุด



39695806

CU Theslis 5971030721 thesli / recv: 31072562 00:56:15 / seq: 25

## บทที่ 3

### อุปกรณ์ เคมีภัณฑ์ และวิธีดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

##### 3.1.1 การเตรียมสารยูรีเทน (Urethane pre-polymer)

###### 3.1.1.1 ไอโซไซยาเนต (Isocyanate)

- โทลูอินไดไอโซไซยาเนต (Toluene diisocyanate: TDI)

###### 3.1.1.2 พอลิโออล (Polyols)

- พอลิโพรพิลีนไกลคอล (Polypropylene glycol: PPG)

- วอราโนลพอลิเอเทอร์ (Voranol Polyether)

- พอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล (Polyethylene glycol adipate glycol)

###### 3.1.1.3 ไดบิวทิลดีนไดลอเรต (Dibutyltin dilaurate: DBDT)

##### 3.1.2 การเตรียมสารเบนซอกซาซีน (Benzoxazine resin)

###### 3.1.2.1 บิสฟีนอลเอ (Bisphenol-A: polycarbonate grade)

###### 3.1.2.2 อะนิลีน (Aniline: AR grade)

###### 3.1.2.3 พาราฟอร์มัลดีไฮด์ (Para-formaldehyde: AR grade)

#### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

##### 3.2.1 เครื่องมือวิเคราะห์เชิงความร้อน TGA (Thermogravimetric Analysis)

##### 3.2.2 เครื่องชั่งตวงวัด 4 ตำแหน่ง (Balance)

##### 3.2.3 เตาให้ความร้อน (Hot plate)

##### 3.2.4 ตู้อบ (Hot air oven)

#### 3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 สังเคราะห์เบนซอกซาซีนเรซินด้วยเทคนิคไม่ใช้ตัวทำละลาย (Solventless technology) ทำการผสมสารเคมีบิสฟีนอลเอ (Bisphenol-A), พาราฟอร์มัลดีไฮด์ (Paraformaldehyde) และอะนิลีน (Aniline) ที่อัตราส่วน 1:4:2 โดยโมล โดยกวนสารผสมทั้งสามชนิดบนเตาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110°C เวลาประมาณ 30 นาที โดยให้สารผสมเป็นของเหลวใสสีเหลือง หลังจากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จะได้

สารที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองใส จากนั้นนำไปบดให้เป็นผงเล็กๆละเอียดและเก็บใส่ภาชนะปิดให้สนิท และนำไปเก็บไว้ในตู้เย็นเพื่อใช้ในการทดลองครั้งต่อไป

3.3.2 เตรียมยูรีเทนเรซิน จากไอโซไซยานาต (Isocyanate) ชนิดโทลูอินไดไอโซไซยานาต (Toluene diisocyanate: TDI) และพอลิออล (Polyols) ที่อัตราส่วน 1.5 :1 โดยพอลิออลที่ใช้มีทั้งหมด 3 ชนิด คือ

3.3.2.1 พอลิโพรไพลีนไกลคอล (Polypropylene glycol: PPG)

(Mw=1,000)

3.3.2.1 วอราโนลพอลิเอเทอร์ (Voranol Polyether)

(Mw=3,000)

3.3.2.1 พอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล (Polyethylene adipate glycol)

(Mw=1,000)

โดยนำไอโซไซยานาตผสมกับพอลิออลในแต่ละชนิด จากนั้นนำไปผสมในขวดปริมาตรและใช้ใบพัดกวนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน อุณหภูมิ 70°C เวลาประมาณ 90 นาที

3.3.3 เตรียมชิ้นงานพอลิเบนซอกซาซินยูรีเทนอัลลอย โดยนำเบนซอกซาซินที่เตรียมไว้ในข้อที่ 3.3.1 และ ยูรีเทนที่เตรียมไว้จากข้อที่ 3.3.2 โดยนำเบนซอกซาซินและยูรีเทนมาผสมในอัตราส่วน ดังนี้ 100/0, 90/10, 80/20, 70/30 และ 60/40 โดยหลังจากผสมสัดส่วนตามที่ต้องการ นำตัวอย่างผสมมาใส่บล็อกตั้งบนเตา โดยกวนสารทั้งหมด 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกตั้งค่าอุณหภูมิที่ 130°C เป็นเวลา 60 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 150°C เป็นเวลา 60 นาที จากนั้นนำเข้าเตาอบ โดยมีขั้นตอนอีก 4 ขั้นตอนดังนี้ ขั้นตอนที่ 1 ตั้งค่าอุณหภูมิเตาอบที่ใช้อบสาร โดยตั้งค่าที่ 150°C เป็นเวลา 120 นาที ขั้นตอนที่ 2 ตั้งค่าอุณหภูมิเตาอบที่ใช้อบสาร โดยตั้งค่าที่ 160°C เป็นเวลา 120 นาที ขั้นตอนที่ 3 ตั้งค่าอุณหภูมิเตาอบที่ใช้อบสาร โดยตั้งค่าที่ 170°C เป็นเวลา 180 นาที ขั้นตอนที่ 4 ตั้งค่าอุณหภูมิเตาอบที่ใช้อบสาร โดยตั้งค่าที่ 180°C เป็นเวลา 150 นาที

3.3.4 นำตัวอย่างในแต่ละอัตราส่วนของพอลิเบนซอกซาซินยูรีเทนอัลลอย ไปทำการวิเคราะห์ เพื่อหาค่าการสลายตัวทางความร้อน โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermogravimetric Analysis: TGA)

### 3.4 การวิเคราะห์ข้อมูลการทดลอง

- 3.4.1 วิเคราะห์ข้อมูลการทดลองโดยการเขียนกราฟ TGA เทอร์โมแกรม ที่อัตราการใช้ความร้อน 15,20 และ 25 องศาเซลเซียสต่อนาที ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนมวลสารที่เหลือจากการสลายตัวทางความร้อนกับอุณหภูมิของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย ในปริมาณสัดส่วนและชนิดต่างๆ โดยใช้เครื่อง TGA ในการวิเคราะห์
- 3.4.2 หาอนุพันธ์ของ TGA เทอร์โมแกรม เพื่อให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ทดลองที่หายไปต่ออุณหภูมิ ( $dw/dt$ ) ซึ่งจะสามารถบอกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของระบบพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอยได้
- 3.4.3 วิเคราะห์ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของตัวอย่างอัลลอย โดยใช้โปรแกรม Peak fit เพื่อที่จะสามารถบอกถึงขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของสารที่ซับซ้อนของระบบพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอยต่อปริมาณสัดส่วนต่างๆ ที่ทดลอง
- 3.4.4 คำนวณหาค่า  $E_a$  พารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ด้วยวิธี Advanced isoconversional method

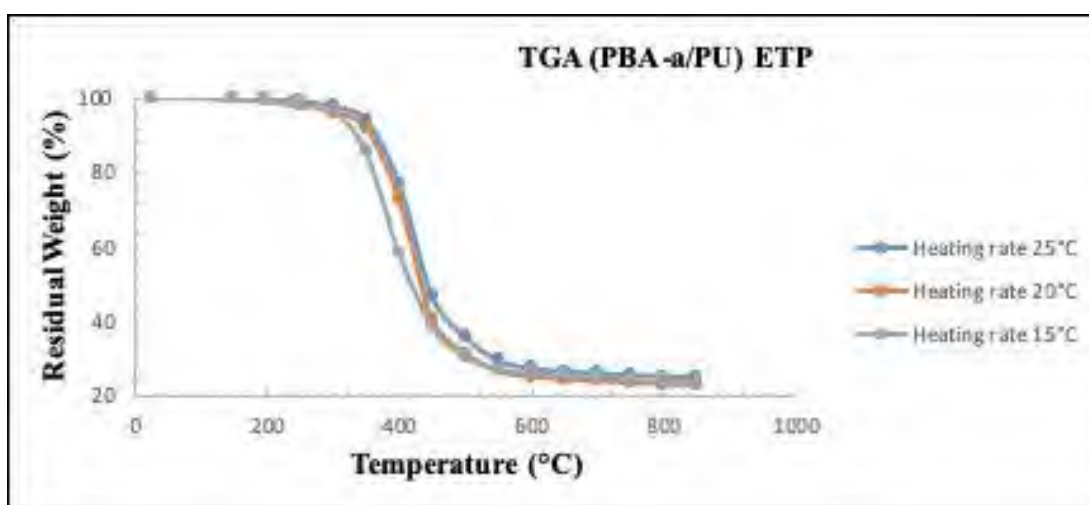
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

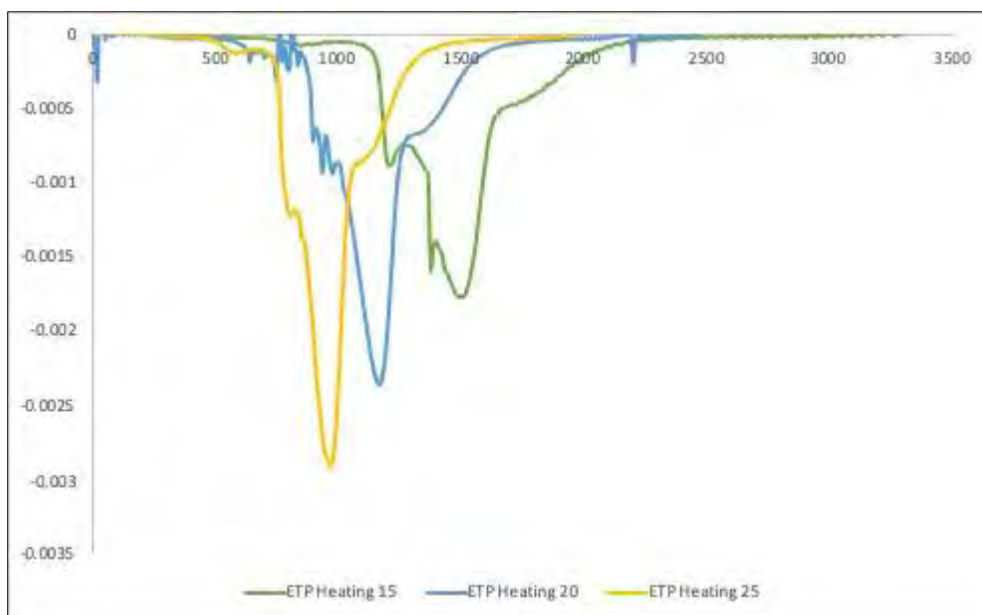
#### 4.1 ผลของสัดส่วนปริมาณพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย

##### 4.1.1 ผลของปริมาณสัดส่วนของอัลลอยของพอลิออลชนิดพอลิโพรพิลีนไกลคอล

ปริมาณความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เหลือของสารผสม (Residual weight) กับอุณหภูมิ (Temperature) ของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ที่อัตราส่วนการผสม 100/0, 90/10, 80/20, 70/30 และ 60/40 จะเห็นได้ว่า ที่อัตราการให้ความร้อน 15, 20 และ 25 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) ลักษณะเส้นกราฟมีแนวโน้มสูงขึ้น ที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 25 และจากกราฟเมื่อพิจารณาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของน้ำหนักที่หายไป 5% (Thermal degradation temperature at 5% weight loss,  $T_{d5}$ ) จะได้ค่า  $T_{d5}$  ของอัลลอยแต่ละสัดส่วนของแต่ละอัตราการให้ความร้อนดังตารางที่ 3



รูปที่ 25 TGA เทอร์โมแกรมของ PBA-a/PU (70:30) พอลิออลชนิดพอลิโพรพิลีนไกลคอล ที่อัตราการให้ความร้อน 15, 20 และ 25 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )



รูปที่ 26 DTG เทอร์โมแกรมของ PBA-a/PU (70:30) พอลิออลซินด์พอลิโพรพิลีนไกลคอล ที่อัตราการให้ความร้อน 15, 20 และ 25 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

ตารางที่ 3 ค่าการสลายตัวทางความร้อนของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ของน้ำหนักที่หายไป 5% (Thermal degradation temperature at 5% weight loss,  $T_{d5}$ ) ที่อัตราการให้ความร้อน 15, 20 และ 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

PBA-a/PU	Thermal degradation temperature at 5% weight loss, ( $T_{d5}$ )		
	Heating rate 15 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Heating rate 20 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Heating rate 25 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )
100/0	303	307	311
90/10	310	314	318
80/20	316	321	335
70/30	319	319	345
60/40	286	288	323

จากตารางที่ 3 ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของน้ำหนักที่หายไป 5% (Thermal degradation temperature at 5% weight loss,  $T_{d5}$ ) ของอัลลอยแต่ละสัดส่วน พบว่าที่ปริมาณสัดส่วนอัลลอยที่ 70/30 ให้ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของน้ำหนักที่หายไป 5% ที่มาก

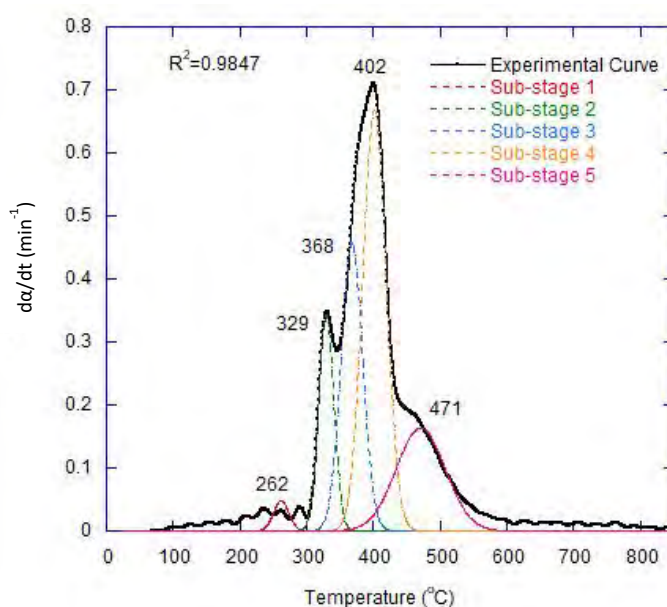


ที่สุด (Tiptipakorn และคณะ, 2011) คือ 319, 319 และ 345°C ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min ตามลำดับ

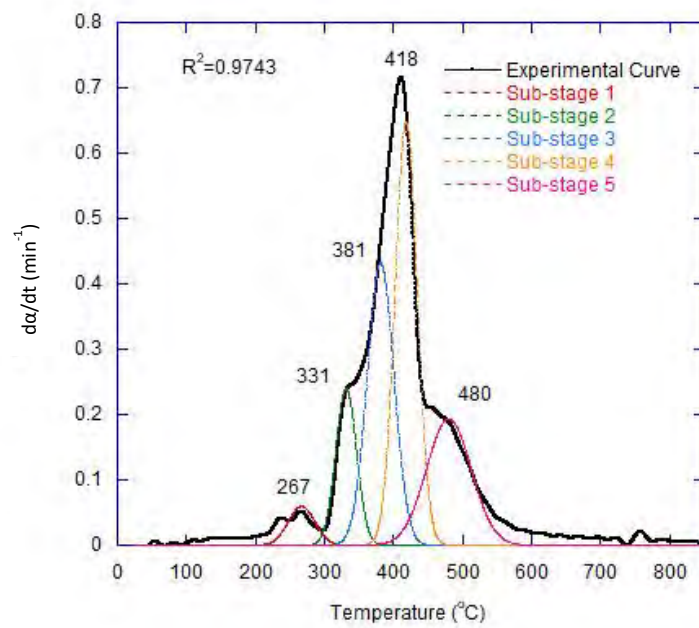
#### 4.1.2 ขั้นตอนพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของอัลลอย โพลีเอทิลีนไกลคอล โพลีโพรพิลีนไกลคอล

การวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของโพลีเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย PBA-a/PU ที่ใช้อัตราการให้ความร้อนต่างๆ ที่ 15,20 และ 25°C/min จากนั้นทำการหาอนุพันธ์ของ TGA เทอร์โมแกรมเพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักตัวอย่างที่หายไปต่ออุณหภูมิ ( $dw/dt$ ) ซึ่งจะสามารถบอกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของอัลลอยได้ ดังนั้นจึงทำการวิเคราะห์หาขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน เพื่อดูขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนจากโปรแกรม Peak fit ซึ่งจะสามารถบอกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนต่างๆของอัลลอยได้ และสามารถทราบถึงพีคที่สลายตัวในแต่ละขั้นตอน

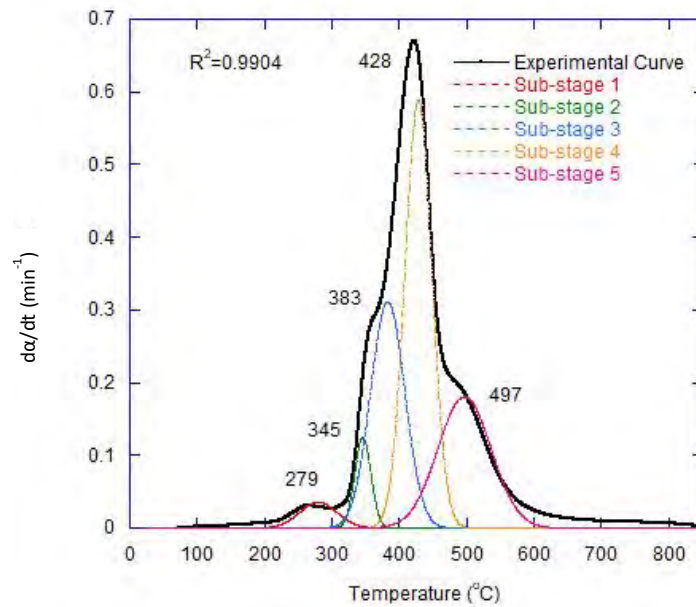
กราฟ DTG แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง DTG เทอร์โมแกรมของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min ซึ่งแสดงขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนทั้งหมด 5 ขั้นตอน ผ่านโปรแกรม Peakfit ดังรูปที่ 27,28 และ 29 ตามลำดับ



รูปที่ 27 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของโพลีเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย โพลีเอทิลีนไกลคอล โพลีโพรพิลีนไกลคอล ที่อัตราการให้ความร้อน 15°C/min



รูปที่ 28 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลชนิด  
พอลิโพรพิลีนไกลคอล ที่อัตราการให้ความร้อน 20°C/min



รูปที่ 29 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลชนิด  
พอลิโพรพิลีนไกลคอล ที่อัตราการให้ความร้อน 25°C/min



จากกราฟ DTG เทอร์โมแกรมของพอลิเบนซอกซาซินยูริเทนอัลลอย ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min ซึ่งแสดงขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนทั้งหมด 5 ขั้นตอน ผ่านโปรแกรม Peakfit ดังรูปที่ 27,28,29 โดยขั้นตอนการสลายความร้อนที่ตำแหน่งพิก (T<sub>peak</sub>) มีค่าต่างๆ ดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 อุณหภูมิของการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซินยูริเทนอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ที่ตำแหน่งพิก (T<sub>peak</sub>) ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min

ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน	อัตราการให้ความร้อนของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โมล		
	15 (°C/min)	20 (°C/min)	25 (°C/min)
T <sub>(peak1)</sub>	262	267	280
T <sub>(peak2)</sub>	329	331	346
T <sub>(peak3)</sub>	368	381	383
T <sub>(peak4)</sub>	402	418	428
T <sub>(peak5)</sub>	471	480	497

ดังนั้นจากข้อมูลอุณหภูมิตรงตำแหน่งพิกสามารถวิเคราะห์โครงสร้างการสลายตัวของพอลิเบนซอกซาซินยูริเทนอัลลอยของพอลิออลชนิดพอลิโพรพิลีนไกลคอล

Peak 1 เป็นการสลายตัวของกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่ายของอัลลอย โดยสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 260°C

Peak 2 เป็นการสลายตัวของ Mannish base ของพอลิเบนซอกซาซิน (PBA-a) ที่อุณหภูมิประมาณ 300°C (Yeganeh, 2011)

Peak 3 เป็นการสลายตัวของ Phenolic linkage ในพอลิเบนซอกซาซิน (PBA-a) โดยสารประกอบ Phenolic คือ สารที่มีสูตรโครงสร้างมีกลุ่ม OH บน aromatic ring ตั้งแต่กลุ่ม 1 ขึ้นไป ที่อุณหภูมิประมาณ 380°C (Wang และ Ishida, 1999 ; Yeganeh, 2011)

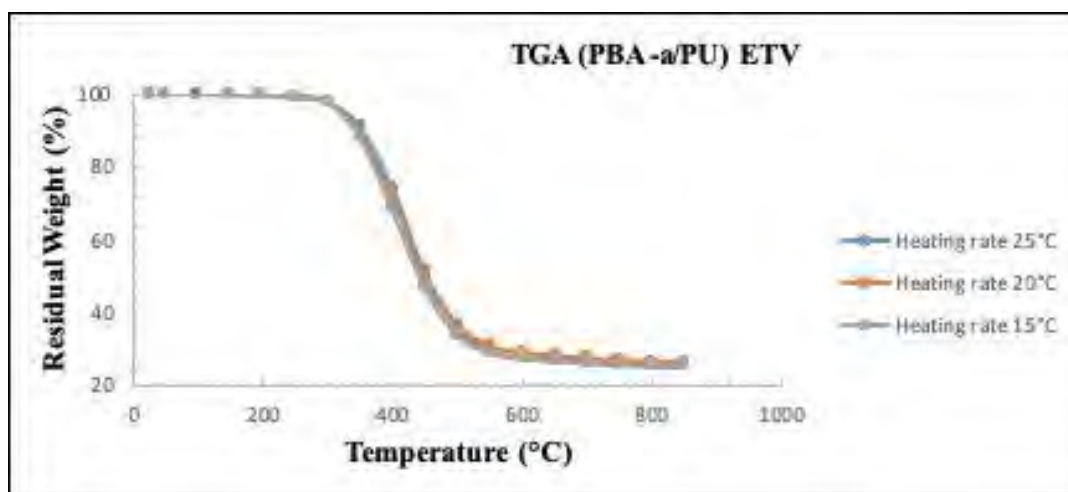
Peak 4 เป็นการสลายตัวของพอลิยูริเทนในกลุ่มของพอลิโพรพิลีนไกลคอล โดยสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 400°C

Peak 5 เป็นการสลายตัวของ Schiff base ของพอลิเบนซอกซาซิน (PBA-a) โดย Schiff base คือ base ใดๆ ก็ตามที่มีสูตรโครงสร้าง RRC=N-R' ซึ่งเกิดจากการ Condensation ของแอลดีไฮด์หรือคีโตน เป็นกลุ่มฟังก์ชันที่ประกอบด้วย คาร์บอนพันธะคู่กับไนโตรเจน ซึ่งไนโตรเจนจะเกาะ

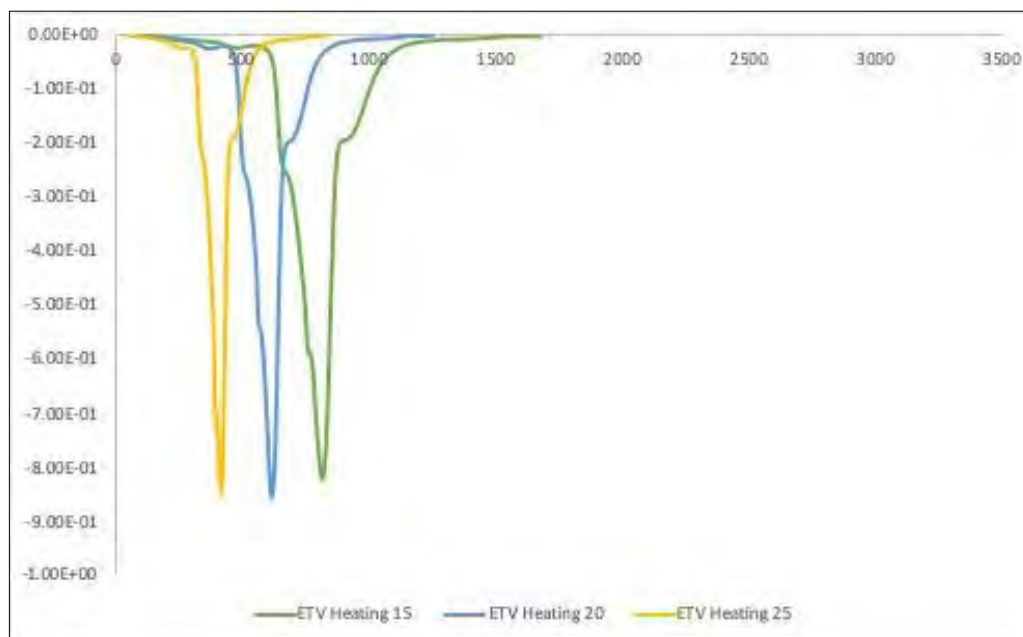
อยู่กับหมู่แอลริลหรือหมู่แอลคิล ซึ่งเป็นขั้นตอนการสลายตัวที่เกิดหลังจากการสลายตัวรูปแบบ Mannish base ที่อุณหภูมิประมาณ 450 °C (Hemvichian และคณะ, 2002 ; Yeganeh, 2011)

#### 4.1.3 ผลของปริมาณสัดส่วนของอัลลอยของพอลิออลซินดิออรานอลพอลิเอเทอร์

ปริมาณความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เหลือของสารผสม (Residual weight) กับอุณหภูมิ (Temperature) ของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ที่อัตราส่วนการผสม 100/0, 90/10, 80/20, 70/30 และ 60/40 จะเห็นได้ว่า ที่อัตราการให้ความร้อน 15, 20 และ 25 (°C/min) ลักษณะเส้นกราฟมีแนวโน้มสูงขึ้น ที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 30 และจากกราฟเมื่อพิจารณาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของน้ำหนักที่หายไป 5% (Thermal degradation temperature at 5% weight loss,  $T_{d5}$ ) จะได้ค่า  $T_{d5}$  ของอัลลอยแต่ละสัดส่วนของแต่ละอัตราการให้ความร้อนดังตารางที่ 5



รูปที่ 30 TGA เทอร์โมแกรมของ PBA-a/PU (70:30) พอลิออลซินดิออรานอลพอลิเอเทอร์ ที่อัตราการให้ความร้อน 15, 20 และ 25 (°C/min)



รูปที่ 31 DTG เทอร์โมแกรมของ PBA-a/PU (70:30) พอลิออลซินดิออร์แกนอลพอลิเอเทอร์ ที่อัตราการให้ความร้อน 15, 20 และ 25 (°C/min)

ตารางที่ 5 ค่าการสลายตัวทางความร้อนของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ของน้ำหนักที่หายไป 5% (Thermal degradation temperature at 5% weight loss,  $T_{d5}$ ) ที่อัตราการให้ความร้อน 15, 20 และ 25 °C/min

PBA-a/PU	Thermal degradation temperature at 5% weight loss, ( $T_{d5}$ )		
	Heating rate 15 (°C/min)	Heating rate 20 (°C/min)	Heating rate 25 (°C/min)
100/0	303	307	311
90/10	312	315	318
80/20	317	321	325
70/30	319	324	326
60/40	271	284	294

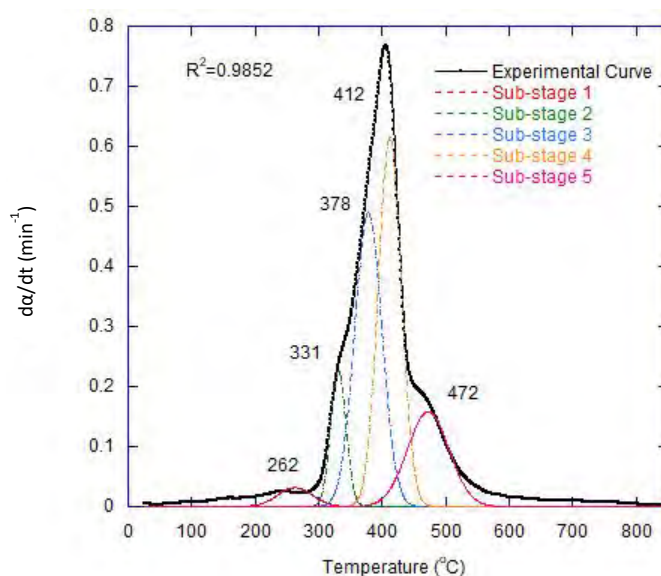
จากตารางที่ 5 ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของน้ำหนักที่หายไป 5% (Thermal degradation temperature at 5% weight loss,  $T_{d5}$ ) ของอัลลอยแต่ละสัดส่วน พบว่าที่ปริมาณสัดส่วนอัลลอยที่ 70/30 ให้ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของน้ำหนักที่หายไป 5% ที่มากที่สุด

(Tiptipakorn และคณะ, 2011) คือ 319, 324 และ 326°C ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min ตามลำดับ

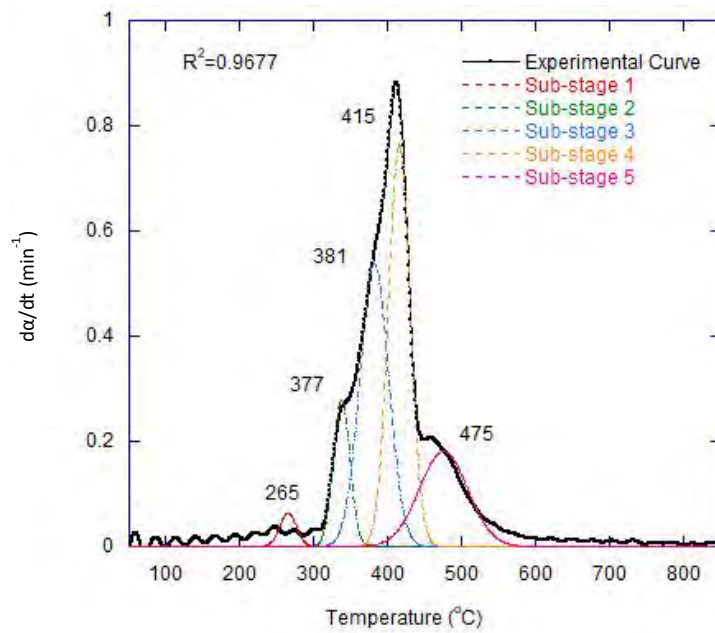
#### 4.1.4 ขั้นตอนพฤติกรรมสลายตัวทางความร้อนของอัลลอย พอลิออลซินดิออรานอล พอลิอีเทอร์

การวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย PBA-a/PU ที่ใช้อัตราการให้ความร้อนต่างๆ ที่ 15,20 และ 25°C/min จากนั้นทำการหาอนุพันธ์ของ TGA เทอร์โมแกรมเพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักตัวอย่างที่หายไปต่ออุณหภูมิ ( $dw/dt$ ) ซึ่งจะสามารถบอกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของอัลลอยได้ ดังนั้นจึงทำการวิเคราะห์หาขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน เพื่อดูขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนจากโปรแกรม Peak fit ซึ่งจะสามารถบอกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนต่างๆของอัลลอยได้ และสามารถทราบถึงพีคที่สลายตัวในแต่ละขั้นตอน

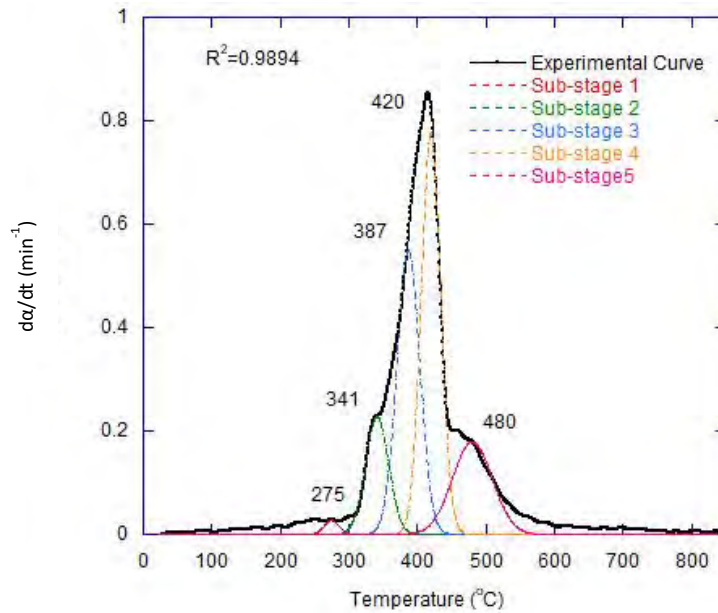
กราฟ DTG แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง DTG เทอร์โมแกรมของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min ซึ่งแสดงขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนทั้งหมด 5 ขั้นตอน ผ่านโปรแกรม Peakfit ดังรูปที่ 32,33 และ 34 ตามลำดับ



รูปที่ 32 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลซินดิออรานอลพอลิอีเทอร์ ที่อัตราการให้ความร้อน 15°C/min



รูปที่ 33 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลชนิด  
วอแรนอลพอลิอีเทอร์ ที่อัตราการให้ความร้อน 20°C/min



รูปที่ 34 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลชนิด  
วอแรนอลพอลิอีเทอร์ ที่อัตราการให้ความร้อน 25°C/min

จากกราฟ DTG เทอร์โมแกรมของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min ซึ่งแสดงขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนทั้งหมด 5 ขั้นตอน ผ่านโปรแกรม Peakfit ดังรูปที่ 32,33,34 โดยขั้นตอนการสลายความร้อนที่ตำแหน่งพีค ( $T_{peak}$ ) มีค่าต่างๆ ดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 อุณหภูมิของการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ที่ตำแหน่งพีค ( $T_{peak}$ ) ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min

ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน	อัตราการให้ความร้อนของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โมล		
	15 (°C/min)	20 (°C/min)	25 (°C/min)
$T_{(peak1)}$	262	265	275
$T_{(peak2)}$	331	337	341
$T_{(peak3)}$	378	381	387
$T_{(peak4)}$	411	415	420
$T_{(peak5)}$	472	475	480

ดังนั้นจากข้อมูลอุณหภูมิตรงตำแหน่งพีคสามารถวิเคราะห์โครงสร้างการสลายตัวของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอยของพอลิออลซินดิออรานอลพอลิอีเทอร์

Peak 1 เป็นการสลายตัวของกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่ายของอัลลอย โดยสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 260°C

Peak 2 เป็นการสลายตัวของ Mannish base ของพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) ที่อุณหภูมิประมาณ 300°C (Yeganeh, 2011)

Peak 3 เป็นการสลายตัวของ Phenolic linkage ในพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) โดยสารประกอบ Phenolic คือ สารที่มีสูตรโครงสร้างมีกลุ่ม OH บน aromatic ring ตั้งแต่กลุ่ม 1 ขึ้นไป ที่อุณหภูมิประมาณ 380°C (Wang และ Ishida, 1999 ; Yeganeh, 2011)

Peak 4 เป็นการสลายตัวของพอลิยูรีเทนในกลุ่มของพอลิโพรพิลีนไกลคอล โดยสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 400°C

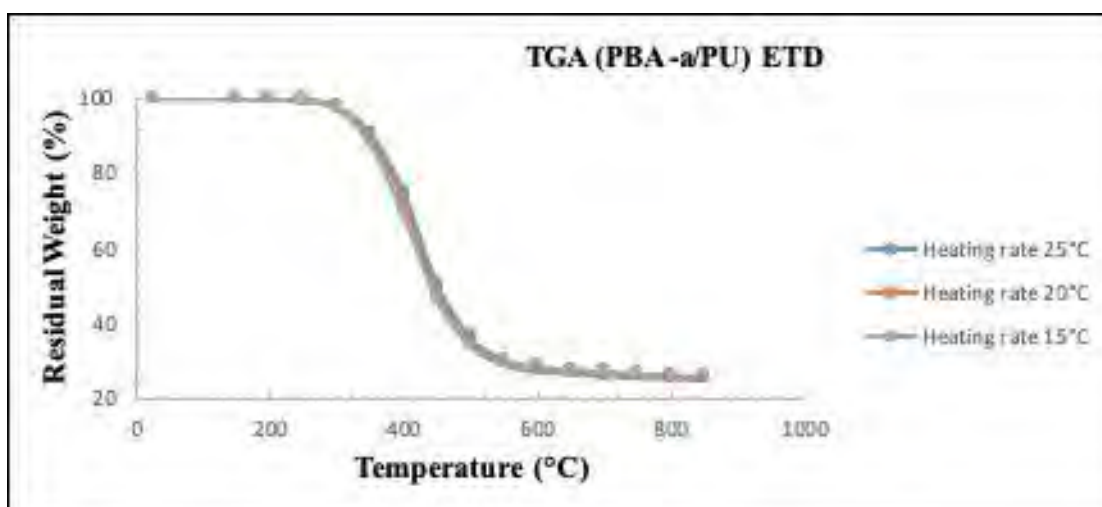
Peak 5 เป็นการสลายตัวของ Schiff base ของพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) โดย Schiff base คือ base ใดๆ ก็ตามที่มีสูตรโครงสร้าง  $R_2C=N-R'$  ซึ่งเกิดจากการ Condensation ของแอลดีไฮด์หรือคีโตน เป็นกลุ่มฟังก์ชันที่ประกอบด้วย คาร์บอนพันธะคู่กับไนโตรเจน ซึ่งไนโตรเจนจะเกาะ



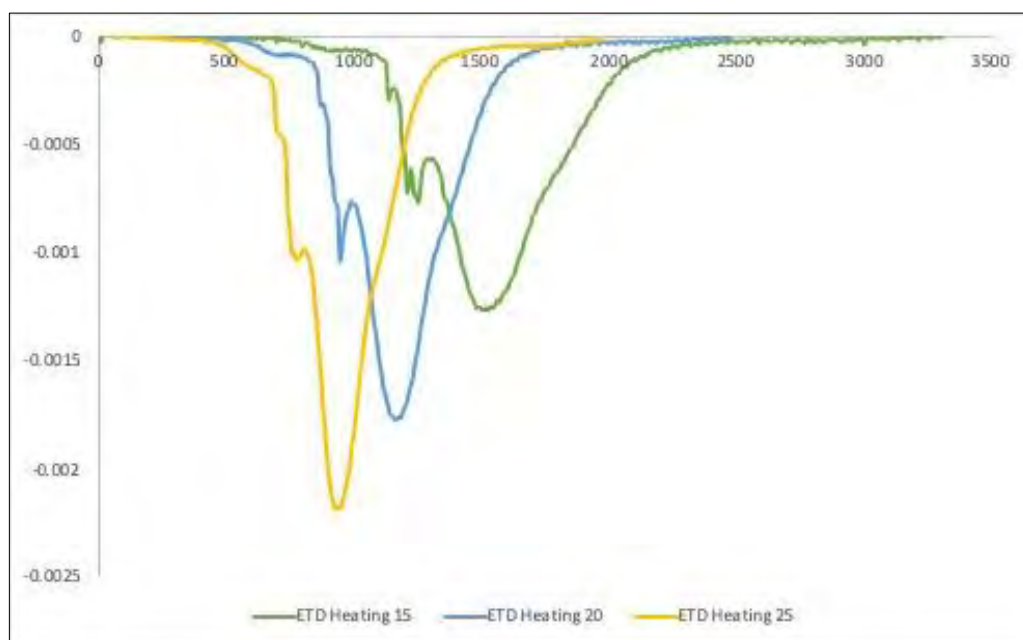
อยู่กับหมู่แอลริลหรือหมู่แอลคิล ซึ่งเป็นขั้นตอนการสลายตัวที่เกิดหลังจากการสลายตัวรูปแบบ Mannish base ที่อุณหภูมิประมาณ 450 °C (Hemvichian และคณะ, 2002 ; Yeganeh, 2011)

#### 4.1.5 ผลของปริมาณสัดส่วนของอัลลอยของพอลิออลชนิดพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล

ปริมาณความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เหลือของสารผสม (Residual weight) กับอุณหภูมิ (Temperature) ของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ที่อัตราส่วนการผสม 100/0, 90/10, 80/20, 70/30 และ 60/40 จะเห็นได้ว่า ที่อัตราการให้ความร้อน 15, 20 และ 25 (°C/min) ลักษณะเส้นกราฟมีแนวโน้มสูงขึ้น ที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 35 และจากกราฟเมื่อพิจารณาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของน้ำหนักที่หายไป 5% (Thermal degradation temperature at 5% weight loss,  $T_{D5}$ ) จะได้ค่า  $T_{D5}$  ของอัลลอยแต่ละสัดส่วนของแต่ละอัตราการให้ความร้อนดังตารางที่ 7



รูปที่ 35 TGA เทอร์โมแกรมของ PBA-a/PU (70:30) พอลิออลชนิดพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล ที่อัตราการให้ความร้อน 15, 20 และ 25 (°C/min)



รูปที่ 36 DTG เทอร์โมแกรมของ PBA-a/PU (70:30) พอลิออลชนิดพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล ที่อัตราการให้ความร้อน 15, 20 และ 25 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

ตารางที่ 7 ค่าการสลายตัวทางความร้อนของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ของน้ำหนักที่หายไป 5% (Thermal degradation temperature at 5% weight loss,  $T_{d5}$ ) ที่อัตราการให้ความร้อน 15, 20 และ 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

PBA-a/PU	Thermal degradation temperature at 5% weight loss, ( $T_{d5}$ )		
	Heating rate 15 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Heating rate 20 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Heating rate 25 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )
100/0	303	307	311
90/10	301	304	308
80/20	319	327	327
70/30	323	329	329
60/40	312	315	318

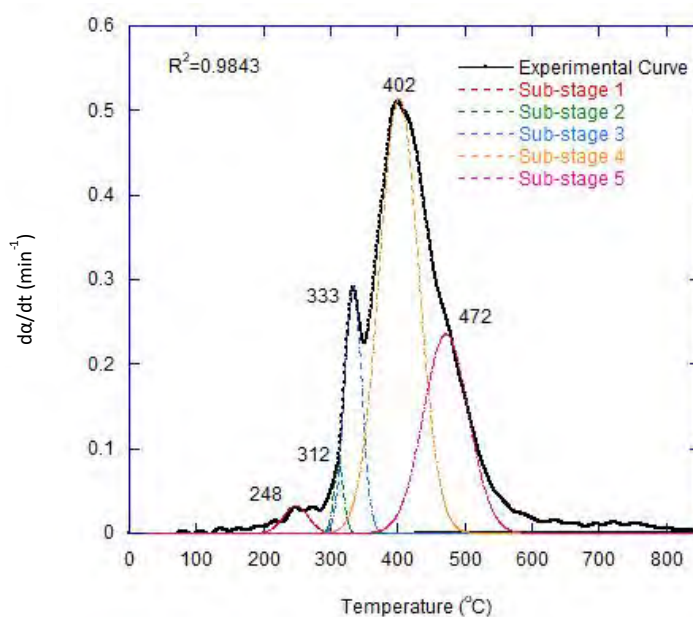
จากตารางที่ 7 ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของน้ำหนักที่หายไป 5% (Thermal degradation temperature at 5% weight loss,  $T_{d5}$ ) ของอัลลอยแต่ละสัดส่วน พบว่าที่ปริมาณสัดส่วนอัลลอยที่ 70/30 ให้ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของน้ำหนักที่หายไป 5% ที่มาก

ที่สุด (Tiptipakorn และคณะ, 2011) คือ 323, 329 และ 329°C ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min ตามลำดับ

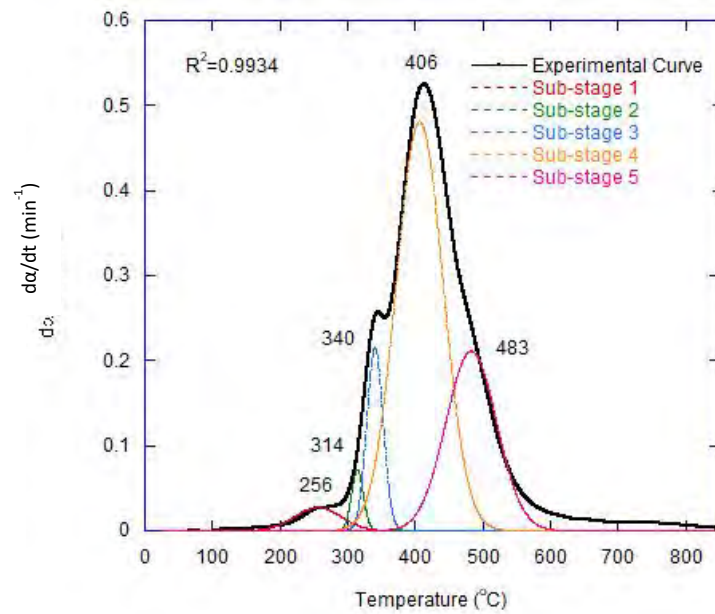
#### 4.1.6 ขั้นตอนพฤติกรรม การสลายตัวทางความร้อนของอัลลอย พอลิเอทิลีนอติเปตไกลคอล

การวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย PBA-a/PU ที่ใช้อัตราการให้ความร้อนต่างๆ ที่ 15,20 และ 25°C/min จากนั้นทำการหาอนุพันธ์ของ TGA เทอร์โมแกรมเพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักตัวอย่างที่หายไปต่ออุณหภูมิ ( $dw/dt$ ) ซึ่งจะสามารถบอกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของอัลลอยได้ ดังนั้นจึงทำการวิเคราะห์หาขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน เพื่อดูขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนจากโปรแกรม Peak fit ซึ่งจะสามารถบอกขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนต่างๆของอัลลอยได้ และสามารถทราบถึงพีคที่สลายตัวในแต่ละขั้นตอน

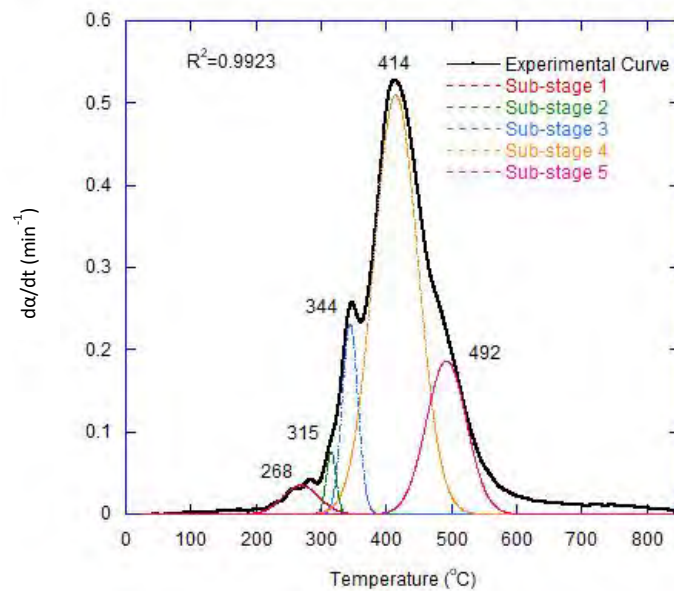
กราฟ DTG แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง DTG เทอร์โมแกรมของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min ซึ่งแสดงขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนทั้งหมด 5 ขั้นตอน ผ่านโปรแกรม Peakfit ดังรูปที่ 37,38 และ 39 ตามลำดับ



รูปที่ 37 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิเอทิลีนอติเปตไกลคอลที่อัตราการให้ความร้อน 15°C/min



รูปที่ 38 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลชนิดพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอลที่อัตราการให้ความร้อน 20°C/min



รูปที่ 39 ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย พอลิออลชนิดพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอลที่อัตราการให้ความร้อน 25°C/min



จากกราฟ DTG เทอร์โมแกรมของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min ซึ่งแสดงขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนทั้งหมด 5 ขั้นตอน ผ่านโปรแกรม Peakfit ดังรูปที่ 37,38,39 โดยขั้นตอนการสลายความร้อนที่ตำแหน่งพิก (T<sub>peak</sub>) มีค่าต่างๆ ดังตารางที่ 8

ตารางที่ 8 อุณหภูมิของการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โดยโมล ที่ตำแหน่งพิก (T<sub>peak</sub>) ที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min

ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน	อัตราการให้ความร้อนของอัลลอย PBA-a/PU = 1.5:1 โมล		
	15 (°C/min)	20 (°C/min)	25 (°C/min)
T <sub>(peak1)</sub>	248	256	269
T <sub>(peak2)</sub>	312	314	315
T <sub>(peak3)</sub>	333	340	344
T <sub>(peak4)</sub>	402	406	414
T <sub>(peak5)</sub>	472	483	492

ดังนั้นจากข้อมูลอุณหภูมิตรงตำแหน่งพิกสามารถวิเคราะห์โครงสร้างการสลายตัวของพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอยของพอลิออลชนิดพอลิเอทิลีนอดีเปตไกลคอล

Peak 1 เป็นการสลายตัวของกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่ายของอัลลอย โดยสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 260°C

Peak 2 เป็นการสลายตัวของ Mannish base ของพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) ที่อุณหภูมิประมาณ 300°C (Yeganeh, 2011)

Peak 3 เป็นการสลายตัวของ Phenolic linkage ในพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) โดยสารประกอบ Phenolic คือ สารที่มีสูตรโครงสร้างมีกลุ่ม OH บน aromatic ring ตั้งแต่กลุ่ม 1 ขึ้นไป ที่อุณหภูมิประมาณ 380°C (Wang และ Ishida, 1999 ; Yeganeh, 2011)

Peak 4 เป็นการสลายตัวของพอลิยูริเทนในกลุ่มของพอลิโพรพิลีนไกลคอล โดยสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 400°C

Peak 5 เป็นการสลายตัวของ Schiff base ของพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) โดย Schiff base คือ base ใดๆ ก็ตามที่มีสูตรโครงสร้าง RRC=N-R' ซึ่งเกิดจากการ Condensation ของแอลดีไฮด์หรือคีโตน เป็นกลุ่มฟังก์ชันที่ประกอบด้วย คาร์บอนพันธะคู่กับไนโตรเจน ซึ่งไนโตรเจนจะเกาะ

อยู่กับหมู่แอลริลหรือหมู่แอลคิล ซึ่งเป็นขั้นตอนการสลายตัวที่เกิดหลังจากการสลายตัวรูปแบบ Mannish base ที่อุณหภูมิประมาณ 450 °C (Hemvichian และคณะ, 2002 ; Yeganeh, 2011)

#### 4.2 ผลของสัดส่วนปริมาณพอลิเบนซอกซาซีนยูริเทนอัลลอยต่อจลนพลศาสตร์ทางความร้อน

สำหรับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) สามารถคำนวณได้จากวิธีการวิเคราะห์ที่ได้หลากหลายวิธี แต่วิธีที่มีความแม่นยำมากที่สุด คือ วิธี Advanced isoconversional method (AIC) โดย Das และ Tiwari (2017) ได้ทำการศึกษารูปแบบกลไกจลนพลศาสตร์ทางความร้อนของ Friedman, Kissinger-Akahira-sunose, Ozawa-Flynn and Wall, Starink and Advance isoconversional method (AIC) Das และ Tiwari (2017) พบว่า วิธี Advanced isoconversional method (AIC) ให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่แม่นยำมากกว่าวิธีอื่น

โดยวิธีการหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ สามารถหาได้จากวิธี Advanced isoconversional method ดังสมการที่ (15)

$$g(\alpha) = \frac{(A\alpha)}{\beta_1} I(E_\alpha, T_{\alpha,1}) = \frac{(A\alpha)}{\beta_2} I(E_\alpha, T_{\alpha,2}) = \dots == \frac{(A\alpha)}{\beta_1} I(E_n, T_{n,1}) \quad (15)$$

เมื่อ  $n$  คือสัญลักษณ์แทนจำนวนอัตราการให้ความร้อนทั้งหมด ซึ่งค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ได้จะเป็นค่าที่ทำให้ฟังก์ชันมีค่าน้อยที่สุด ( $\Phi E_\alpha$ ) ดังสมการที่ (16)

$$\Phi E_\alpha = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq 1}^n \frac{I[E_\alpha, T_{\alpha,i}] \beta_j}{I[E_\alpha, T_{\alpha,j}] \beta_i} \quad (16)$$

เมื่อ  $\Phi E_\alpha$  คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำสุด

$T_\alpha$  คือ อุณหภูมิที่ค่า Conversion ( $\alpha$ ) ต่างๆ

$i, j$  คือ สัญลักษณ์กำกับแทนจำนวนการทดลองภายใต้การให้อัตราการให้ความร้อนต่างๆ

$I[E_\alpha, T_{\alpha,i}]$  คือ อินทิเกรตฟังก์ชันของพลังงานก่อกัมมันต์กับอุณหภูมิ มีค่าดังสมการที่ (17)

$$I[E_\alpha, T_{\alpha,i}] = \int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_\alpha} \exp\left[\frac{-E_\alpha}{RT_i}\right] dT \quad (17)$$

สำหรับในการหาค่าฟังก์ชันที่น้อยที่สุดตามสมการที่ (16) สามารถใช้ Microsoft excel optimization tool (Solver with generalized reduced gradient method) ส่วนปฏิกิริยาของ

อนุพันธ์ของฟังก์ชันพลังงานก่อกัมมันต์กับอุณหภูมิตั้งสมการที่ (17) สามารถใช้ Trapezoidal Numerical Method ในการแก้สมการ

#### 4.2.1 ผลของปริมาณสัดส่วนอัลลอยของพอลิออลต่อจลนพลศาสตร์ทางความร้อน

จากการวิเคราะห์ค่าพลังงานก่อกัมมันต์แต่ละขั้นตอนของ พอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย ที่ 1.5:1 โดยโมล ที่อัตราส่วนการผสม 70/30 โดยสามารถคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ได้จาก สมการ (15) และ (16) โดยใช้ค่า  $\alpha$  เท่ากับ 0.1-0.9 และ  $\Delta\alpha$  เท่ากับ 0.05 จากนั้นนำมาเขียน ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_\alpha$ ) กับ Conversion ( $\alpha$ ) ของอัลลอยทั้ง 3 ชนิด

ตารางที่ 9 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เฉลี่ยที่อัตราการให้ความร้อน 15,20 และ 25°C/min ของการ สลายตัวทางความร้อนของ PBA-a/PU ทั้งพอลิออล 3 ชนิด จากการคำนวณด้วยวิธี Advanced isoconversional method (AIC)

ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อน	ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เฉลี่ยของ PBA-a/PU ETP (KJ/mol)		
	ETP*	ETV**	ETD***
1	61	120	68
2	93	144	358
3	103	372	187
4	56	354	204
5	70	397	135

\* ETP หมายถึง พอลิออลชนิดพอลิโพรพิลีนไกลคอล

\*\* ETV หมายถึง พอลิออลชนิดวอแรนอลพอลิอีเทอร์

\*\*\* ETD หมายถึง พอลิออลชนิดพอลิเอทิลีนอดิเปตไกลคอล

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์เกี่ยวกับการสลายตัวทางความร้อนและจลนพลศาสตร์ทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย โดยมีพอลิเบนซอกซาซีน (PBA-a) ผสมกับ พอลิยูรีเทน (PU) โดยมีพอลิยูรีเทนที่มาจากพอลิออล 3 ชนิด คือ พอลิโพรไพลีนไกลคอล, วอราโนลพอลิอีเทอร์ และพอลิเอทีลีนอดิเปตไกลคอล ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง 1.5:1 พอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย ที่ได้สัดส่วนที่เหมาะสมจะให้คุณสมบัติที่ทนต่อการสลายตัวทางความร้อนได้ดี ซึ่งในการทดลองนี้ สัดส่วนที่เหมาะสมที่สุด คือ 70/30 เป็นสัดส่วนที่ให้ค่าการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิที่สูงที่สุดของพอลิออลทั้ง 3 ชนิด

จากการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย (PBA-a/PU) ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง 1.5:1 พบว่า ขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอยที่สัดส่วนที่ดีที่สุดจากพอลิออลทั้ง 3 ชนิด คือ 70/30 ซึ่งมีค่าการสลายตัวทางความร้อนทั้งหมด 5 ขั้นตอน ซึ่งแต่ละขั้นตอนสามารถหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ได้จากวิธี Advanced isoconversional method (AIC) จะเห็นว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอยของพอลิออลชนิดพอลิโพรไพลีนไกลคอล มีค่า 5 ขั้นตอน ดังนี้ 61, 93, 103, 56 และ 70 กิโลจูลต่อโมลตามลำดับ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทางความร้อนของพอลิออลชนิดวอราโนลพอลิอีเทอร์ มีค่า 5 ขั้นตอน ดังนี้ 120, 144, 372, 354 และ 397 กิโลจูลต่อโมลตามลำดับ และค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวทางความร้อนของพอลิออลชนิดพอลิเอทีลีนอดิเปตไกลคอล มีค่า 5 ขั้นตอน ดังนี้ 68, 358, 187, 204 และ 135 กิโลจูลต่อโมลตามลำดับ โดยค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ได้จากพอลิออลทั้ง 3 ชนิด แสดงให้เห็นว่า พอลิเบนซอกซาซีนยูรีเทนอัลลอย (PBA-a/PU) ที่ใช้พอลิออลชนิดวอราโนลพอลิอีเทอร์ จะให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์สูงกว่าพอลิออลชนิดอื่นๆ ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมจริงต่อไป



## บรรณานุกรม

- Ashter, S.A. Mechanisms of Polymer Degradation. in Introduction to Bioplastics Engineering. 31-59, 2016.
- Byczynski, L. Thermal degradation studies of poly(urethane-siloxane) thermosets based on co-poly(dimethyl)(methyl, 3-glycidoxypropyl)siloxane and epoxy-terminated urethane oligomer. Thermochimica Acta 592 (2014): 58-66.
- Byczynski, L., Dutkiewicz, M. and Maciejewski, H. Thermal degradation studies of poly(urethane-siloxane) thermosets based on co-poly(dimethyl)(methyl, hydroxypolyoxyethylenepropyl) siloxane. Thermochimica Acta 589 (2014): 252-261.
- Chaitongrat, C., Patamapradit, T. and Siwadamrongpong, S. Heat and Time Effect on Properties of Polycarbonate Composites. KKU Res J (GS) (2012): 24-33.
- Chuang, F.-S., Tsi, H.-Y., Chow, J.-D., Tsen, W.-C., Shu, Y.-C. and Jang, S.-C. Thermal degradation of poly(siloxane-urethane) copolymers. Polymer Degradation and Stability 93(10) (2008): 1753-1761.
- Das, P. and Tiwari, P. Thermal degradation kinetics of plastics and model selection. Thermochimica Acta 654 (2017): 191-202.
- Dombrow, B.A. Polyurethane. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1957.
- Dumitriu, S. Polymeric Biomaterials, Revised and Expanded. 2nd, ed. Edition, n. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001.
- Fink, J.K. Chapter 2 - Poly(urethane)s. in Fink, J.K. (ed.) Reactive Polymers Fundamentals and Applications (Second Edition). 49-93. Oxford: William Andrew Publishing, 2013.
- Ghosh, N.N., Kiskan, B. and Yagci, Y. Polybenzoxazines—New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties. Progress in Polymer Science 32(11) (2007): 1344-1391.
- Heath, R. Chapter 28 - Isocyanate-Based Polymers: Polyurethanes, Polyureas, Polyisocyanurates, and their Copolymers. in Gilbert, M. (ed.) Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition). 799-835: Butterworth-Heinemann, 2017.

- Hemvichian, K., Laobuthee, A., Chirachanchai, S. and Ishida, H. Thermal decomposition processes in polybenzoxazine model dimers investigated by TGA–FTIR and GC–MS. Polymer Degradation and Stability 76(1) (2002): 1-15.
- Herrington, R. and Hock, K. Flexible Polyurethane Foams. Dow Chemical (1997).
- Ionescu, M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2005.
- Ishida, H. Chapter 1 - Overview and Historical Background of Polybenzoxazine Research. in Ishida, H. and Agag, T. (eds.), Handbook of Benzoxazine Resins. 3-81. Amsterdam: Elsevier, 2011.
- Ishida, H. and Lee, Y.H. Synergism observed in polybenzoxazine and poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends by dynamic mechanical and thermogravimetric analysis. Polymer 42(16) (2001): 6971-6979.
- Jin, F.-L., Liu, H.-C., Yang, B. and Park, S.-J. Synthesis and thermal properties of urethane-containing epoxy resin. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 24 (2015): 20-23.
- Jubsilp, C., Rimdusit, S., Chotijarumaneewong, T. and Butyangnok, O. A Kinetic Study of Thermal Degradation of Polybenzoxazine-Dianhydride Copolymer. New Researcher's Grant of Thailand Research Fund-Commission on Higher Education (2011).
- Khatua, B.B. and Das, C.K. Effect of processing on the thermal stability of blends based on polyurethane. Part I. Polymer Degradation and Stability 69(3) (2000): 381-386.
- La Mantia, F.P., Morreale, M., Botta, L., Mistretta, M.C., Ceraulo, M. and Scaffaro, R. Degradation of polymer blends: A brief review. Polymer Degradation and Stability 145 (2017): 79-92.
- Phuangngamphan, P. Synthesis of Polyurethane Containing Diacetylene Unit Using Polyols as Polyols as Chain Extender. Master's Thesis, Materials Science and Engineering Silpakorn University, 2014.
- Pirstpindvong, S. Comparative Study on Flexibility Enhancement of Polybenzoxazine Using Epoxy and Urethane Prepolymer. Master's Thesis, Department of Chemical Engineering Chulalongkorn University, 2003.

- Rimdusit, S., Jubsilp, C. and Tiptipakorn, S. Alloys and Composites of Polybenzoxazines. 1st. Singapore: Springer Singapore, 2013.
- Rimdusit, S., Tiptipakorn, S., Jubsilp, C. and Takeichi, T. Polybenzoxazine alloys and blends: Some unique properties and applications. Reactive and Functional Polymers 73(2) (2013): 369-380.
- Szycher, M. Szycher's Handbook of Polyurethanes. 2nd. London: CRC Press, 2017.
- Takeichi, T. and Guo, Y. Preparation and Properties of Poly(urethane-benzoxazine)s Based on Monofunctional Benzoxazine Monomer. Polymer Journal 33(5) (2001): 437-443.
- Takeichi, T., Guo, Y. and Agag, T. Synthesis and characterization of poly(urethane-benzoxazine) films as novel type of polyurethane/phenolic resin composites. Journal of polymer science Part A 38(22) (2000): 4165-4176.
- Thaweewatthananon, N. Thermal Degradation of A New Electronic Packaging Materials Based on Ternary systems of Benzoxazine, Epoxy, and Phenolic Resins. Master's Thesis, Chulalongkorn University, 2002.
- Tiptipakorn, S., Damrongsakkul, S., Ando, S., Hemvichian, K. and Rimdusit, S. Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and silicon-containing polyimide blends. Polymer Degradation and Stability 92(7) (2007): 1265-1278.
- Tiptipakorn, S., Rimdusit, S., Suwanmala, P. and Hemvichian, K. Thermal Degradation Kinetics of Polyurethane/polybenzoxazine Alloys. Advanced Materials Research 214 (2011): 439-443.
- Vijayakumar, C.T., Shamim Rishwana, S., Surender, R., David Mathan, N., Vinayagamoorathi, S. and Alam, S. Structurally diverse benzoxazines: synthesis, polymerization, and thermal stability. Designed Monomers and Polymers 17(1) (2013): 47-57.
- Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C. and Sbirrazzuoli, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. Thermochimica Acta 520(1-2) (2011): 1-19.
- Wang, Y.X. and Ishida, H. Cationic ring-opening polymerization of benzoxazines. Polymer 40(16) (1999): 4563-4570.

- Yee Low, H. and Ishida, H. Structural effects of phenols on the thermal and thermo-oxidative degradation of polybenzoxazines. Polymer 40(15) (1999): 4365-4376.
- Yeganeh, H. Chapter 21 - Polybenzoxazine/Polyurethane Alloys. in Ishida, H. and Agag, T. (eds.), Handbook of Benzoxazine Resins. 389-403. Amsterdam: Elsevier, 2011.
- Zhang, K., Han, L., Froimowicz, P. and Ishida, H. Synthesis, polymerization kinetics and thermal properties of para -methylol functional benzoxazine. Reactive and Functional Polymers 129 (2018): 23-28.



396965806

CU Theses 5971030721 thesis / recv: 31072562 00:56:15 / seq: 25



396965806

CU IThesis 5971030721 thesis / recv: 31072562 00:56:15 / seq: 25

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นายอำนาจ กลิ่นชั้น
วัน เดือน ปี เกิด	19 มิถุนายน 2531
สถานที่เกิด	นนทบุรี
วุฒิการศึกษา	มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	24 ซอยจรัญสนิทวงศ์ 96/2 ถนนจรัญสนิทวงศ์ แขวงบางอ้อ เขตบางพลัด กรุงเทพมหานคร 10700
ผลงานตีพิมพ์	P. Thitiwongsawet, T. Tiyajalearn, A. Klinchan and C.Thanattammachote., "Polycaprolactone Fiber Bundles Prepared by Self-Bundling Electrospinning", Advanced Materials Research, Vols. 622-623, pp. 271-275, 2013 DOI: <a href="https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.622-623.271">https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.622-623.271</a>



39695806

CD iThesis 5971030721 thesis / rev: 31072562 00:56:15 / seq: 25