ชั้นเคลือบผิวสมานตัวเองได้ผ่านปฏิกิริยา DIELS-ALDER

DIELS-ALDER-BASED SELF-HEALING COATING

ณัฐพร ทองทา

NATAPORN THONGTHA

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2560

ชั้นเคลือบผิวสมานตัวเองได้ผ่านปฏิกิริยา DIELS-ALDER

DIELS-ALDER-BASED SELF-HEALING COATING

ณัฐพร ทองทา

NATAPORN THONGTHA

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2560

DIELS-ALDER-BASED SELF-HEALING COATING

NATAPORN THONGTHA

A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS

FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF CHEMICAL ENGINEERING

FACULTY OF ENGINEERING

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

ACADEMIC YEAR 2017

ปริญญานิพนธ์เรื่อง ชั้นเคลือบผิวสมานตัวเองได้ผ่านปฏิกิริยา Diels-Alder

โดย นางสาวณัฐพร ทองทา

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ธีรพร สุธีวงศ์

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

T. Sutteewong .....ประธานกรรมการ

(ผศ.ดร.ธีรพร สุธีวงศ์)

.....กรรมการ

(ผศ.ดร.อภินันท์ นัมคณิสรณ์)

.....กรรมการ

(อ.ศิริพนธ์ มุรธาธัญลักษณ์)

หัวข้อ	ชั้นเคลือบผิวสมานตัวเองได้ผ่านปฏิกิริยา Diels-Alder
นักศึกษา	นางสาวณัฐพร ทองทา
รหัสนักศึกษา	57010438
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2560
อาจารย์ผู้ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ธีรพร สุธีวงศ์

บทคัดย่อ

การเคลือบด้วยอีพอกซี เป็นการป้องกันพื้นผิวของวัสดุที่พบมากในปัจจุบัน สามารถป้องกันพื้นผิวจากการกัดกร่อน รอยขีดข่วน และสารเคมี เป็นต้น แต่ก็ไม่สามารถหลีกเลี่ยงความเสียหายขณะใช้งาน เช่น การเกิดรอยขีดข่วน และรอยแตก เป็นต้น ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพในการป้องกันพื้นผิวของชั้นเคลือบนั้นลดลง การสมานตัวเองของวัสดุ เป็นคุณสมบัติที่น่าสนใจในการนำมาประยุกต์กับชั้นเคลือบผิว โดยการสมานตัวเองมีทั้งการใช้สารช่วยในการสมานตัวเองบรรจุในแคปซูลแล้วนำไปผสมในวัสดุ และยังมีการใช้ปฏิกิริยาผันกลับ เช่น ปฏิกิริยา Diels-Alder เป็นต้น ซึ่งสามารถสมานตัวเองได้หลายครั้งในจุดเดิม โดยเป็นปฏิกิริยาระหว่าง Furan กับ Maleimide ซึ่งใช้ความร้อนเป็นตัวกระตุ้น โดยทำการปรับปรุงพื้นผิวของอีพอกซีให้มีหมู่ Furan โดยนำ Bisphenol A ทำปฏิกิริยากับ Furfuryl amine diglycidy และปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนซิลิกาให้มีหมู่ Maleimide ด้วยการใช้หมู่เอมีนเป็นตัวเชื่อมโยงระหว่างพันธะ ทำการตรวจสอบการกระจายของขนาดอนุภาคและหมู่ฟังก์ชันที่ผิวอนุภาค ก่อนและหลังการปรับแต่งทางเคมีด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและเทคนิคฟูเรียทรานสฟอร์มสเปกโตรสโคปีตามลำดับ โดยจะศึกษาผลของปริมาณหมู่ฟังก์ชัน และอุณหภูมิ ต่อประสิทธิภาพในการสมานตัวเอง

Title	Diels-Alder-based Self-Healing Coating
Student	Nataporn Thongtha
Student ID.	57010438
Degree	Bachelor of Engineering
Programe	Chemical Engineering
Year	2017
Advisor	Asst. Dr. Teeraporn Suteewong

Abstract

Epoxy coating is used to protect the surface of substrate from environment e.g. corrosion, scratch, and chemical etching etc. However, scratch and crack during operation are avoidable, causing low protection efficiency and damage. Self-healing materials might be able to solve this issue. In this work, we report the preparation of intrinsic self-healing coating via reversible Diels-Alder reaction. Surface of silica nanoparticles is modified with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), followed by bismaleimide (BMI) as crosslinker. Epoxy matrix is functionalized with furan group via the reaction between diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and furfuryl amine (FA). Silica nanoparticles bearing maleimide groups are mixed with furan-functionalized DGEBA. Transmission electron microscopy and Fourier Transform infrared spectroscopy are used to characterize particle size distribution and surface functional groups before and after modification. Effect of silica and maleimide/furan ratio and temperature on healing performance will be investigated.

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ ด้วยคำแนะนำ และคำปรึกษาจาก ผศ.ดร.ธีรพร สุธีวงศ์ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.อภินันท์ นัมคณิสรณ์ และอ.ศิริพนธ์ มุรธาธัญลักษณ์ ข้าพเจ้ารู้สึกทราบซึ้งในความอนุเคราะห์จากท่านอาจารย์ทั้งสามท่าน และขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาให้กับข้าพเจ้า

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกคนที่ให้คำแนะนำต่างๆ และคอยให้กำลังใจเสมอมา

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัวของข้าพเจ้าที่เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนในทุกเรื่องๆ ทำให้ข้าพเจ้าสามารถทำปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

คุณค่าและประโยชน์อันพึงมาจากปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

ณัฐพร ทองทา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VI
สารบัญรูป	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มา และความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 การเคลือบ	4
2.2 อีพอกซีเรซิน	5
2.3 การรักษาตัวเอง	6
2.4 ปฏิกิริยา Diels-Alder	7
2.5 ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
บทที่ 3 ขั้นตอนการทดลอง	10
3.1 สารเคมี	10
3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์	11
3.3 ขั้นตอนการทดลอง	12
3.4 ตรวจวิเคราะห์สมบัติ	14
บทที่ 4 ผลการทดลอง และวิเคราะห์ผลการทดลอง	15
4.1 ขนาด และโครงสร้างสัญฐานวิทยาของอนุภาคนาโนซิลิกา	15

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 ปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนซิลิกา (SiO_2)	16
4.3 ฟิล์มอีพอกซี	17
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ	23
เอกสารอ้างอิง	24
ภาคผนวก	26

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างของอีพอกซีเรซิน	5
ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างปฏิกิริยาของ Diels-Alder และอุณหภูมิที่เกี่ยวข้อง	8
ตารางที่ 4.1 แสดงค่า stiffness ของฟิล์มอีพอกซีที่ความเข้มข้นของ APTES ต่างกัน	22
ตารางที่ A.1.1 ตารางแสดงความเข้มข้นของ APTES ที่มีผลต่อการติดหมู่ฟังก์ชันเอมีนบน SiO_2	27
ตารางที่ A.1.2 ตารางแสดงความเข้มข้นของ SiO_2 ที่มีผลต่อการสมานตัวของชั้นเคลือบอีพอกซี	27
ตารางที่ A.3.1 ตารางแสดงผลต่างระหว่างก่อนและหลังแช่ตัวทำละลาย (เอทานอล) และ%swelling	30

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 รูปแบบทั่วไปของอีพอกซี 5

รูปที่ 2.2 รูปแบบการรักษาตัวเองของ Extrinsic system 7

รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาระหว่าง Diene กับ Dienophile 7

รูปที่ 4.1 แสดงรูป TEM อนุภาคนาโนซิลิกา 16

รูปที่ 4.2 แสดง FTIR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนซิลิกา และอนุภาคนาโนซิลิกาที่ถูกปรับปรุงแล้ว 16

รูปที่ 4.3 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวกลับเปรียบเทียบการสมานตัวของชั้นฟิล์มอีพอกซีที่ที่เติม SiO_2 และไม่เติม SiO_2 18

รูปที่ 4.4 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวกลับเปรียบเทียบปริมาณ SiO_2 ที่ส่งผลต่อการสมานตัวของชั้นฟิล์มอีพอกซี 19

รูปที่ 4.5 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวกลับเปรียบเทียบความเข้มข้นของ APTES ที่ส่งผลต่อการสมานตัวของชั้นฟิล์มอีพอกซี 20

รูปที่ 4.6 แสดงภาพการทำ swelling test 21

รูปที่ 4.7 กราฟแสดงผลระหว่างความเข้มข้นของ APTES กับ %swelling 21

รูปที่ A.2.1 FTIR สเปกตรัมของ SiO_2 27

รูปที่ A.2.2 FTIR สเปกตรัมของ 10%v APTES-SiO_2 28

รูปที่ A.2.3 FTIR สเปกตรัมของ 20%v APTES-SiO_2 28

รูปที่ A.2.4 FTIR สเปกตรัมของ 10%v BMI-SiO_2 29

รูปที่ A.2.5 FTIR สเปกตรัมของ 20%v BMI-SiO_2 29

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มา และความสำคัญ

การเคลือบเป็นวิธีที่ทำให้พื้นผิวสวยงามขึ้น และ/หรือมีประสิทธิภาพในการป้องกันพื้นผิวจากปัจจัยทางกายภาพต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิ ความชื้น ค่าความเป็นกรด-ด่าง เป็นต้น ซึ่งประสิทธิภาพในการทำงานของชั้นเคลือบขึ้นกับสมบัติของสารที่นำมาเคลือบผิว เช่น ความแข็งแรงเชิงกล สมบัติทางเคมี และสมบัติทางความร้อน เป็นต้น ตัวอย่างสารเคลือบผิว เช่น อะคริลิค อีพอกซีเรซิน ฯลฯ อีพอกซีเป็นชั้นเคลือบที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีสมบัติทางกลที่ดี ยึดเกาะกับพื้นผิวได้ดี ทนความร้อน และสารเคมี และเป็นฉนวนไฟฟ้า เป็นต้น โดยสมบัติเหล่านี้อาจเสื่อมประสิทธิภาพได้เมื่อได้รับความเสียหายที่เกิดจากแรงกล เช่น เกิดรอยขีดข่วน รอยแตก ฯลฯ [1] ซึ่งวิธีที่สามารถป้องกันการเสื่อมประสิทธิภาพได้ มี 2 วิธี ได้แก่ การเพิ่มความแข็งแรงให้สารเคลือบผิว โดยเติมสารเสริมแรง [2] และการเพิ่มความสามารถการสมานตัวของสารเคลือบ

การสมานตัว คือ การซ่อมแซมส่วนที่เสียหายได้ด้วยตัวเอง โดยการสมานตัวแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ การเติมสารชนิดอื่นที่ไม่ใช่สารเคลือบเพื่อเข้าไปช่วยในการสมานตัว (Extrinsic system) และการสมานตัวภายในสารเคลือบ (Intrinsic system) [3] โดย Extrinsic system นั้นมีการนำสาร 2 ชนิดเติมเข้าไปในสารเคลือบ โดยสารแรกบรรจุสารซ่อมแซม (Healing agent) ในแคปซูลขนาดเล็กจำนวนมากแล้วผสมเข้าไปในเนื้อวัสดุ และสารอีกชนิดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อวัสดุได้รับความเสียหาย เช่น เกิดรอยแตก แคปซูลที่อยู่ตรงรอยแตกนั้นจะปล่อยสารซ่อมแซมออกมาทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา สมานต่อรอยแตกนั้น เพื่อลดขนาด และ/หรือความลึกให้น้อยลง ซึ่งข้อเสียของระบบนี้ คือ ต้นทุนของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง และสามารถซ่อมแซมตัวเองได้เพียงแค่ครั้งเดียว ณ จุดที่เคยได้รับความเสียหายไปแล้ว [4] ส่วน Intrinsic system นั้นสามารถซ่อมแซมตัวเองได้มากกว่า 1 ครั้ง เพราะโมเลกุลภายในสารเคลือบหรือส่วนประกอบภายในสารเคลือบมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible reaction) [5] โดยปฏิกิริยาที่น่าสนใจ คือ ปฏิกิริยา Diels-Alder ซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับระหว่าง Diene กับ Dienophile เกิดเป็น Cyclohexene ปฏิกิริยานี้ใช้อุณหภูมิ 60°C ขึ้นไป เข้ามากระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว [6] เหมาะกับการซ่อมแซมตัวเองที่เกิดขณะใช้งานที่มีอุณหภูมิสูง

ในงานวิจัยนี้สนใจการเพิ่มสมบัติของอีพอกซีให้สามารถสมานตัวได้ผ่านปฏิกิริยา Diels-Alder โดยปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันบนโครงสร้างโมเลกุลของอีพอกซีให้มีหมู่ Furan (Diene) และติดหมู่

Maleimide (Dienophile) บนอนุภาคนาโนซิลิกา โดยจะศึกษาผลของปริมาณของอนุภาคนาโนซิลิกา ปริมาณหมู่ฟังก์ชัน และอุณหภูมิ ต่อประสิทธิภาพในการรักษาตัวเอง

1.2 วัตถุประสงค์

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มความสามารถในการสมานตัวเองให้สารเคลือบผิวอีพอกซีผ่านปฏิกิริยา Diels-Alder ระหว่างหมู่ Furan บนอีพอกซี และหมู่ Maleimide บนอนุภาคนาโนซิลิกา โดย

1) ศึกษาผลของปริมาณอนุภาคนาโนซิลิกาที่มีหมู่ Maleimide ต่อประสิทธิภาพการสมานตัวของอีพอกซี

2) ศึกษาผลของ crosslink density ต่อประสิทธิภาพการสมานตัวของอีพอกซี

3) ศึกษาผลของการเพิ่มอนุภาคนาโนซิลิกาต่อความแข็งแรงของฟิล์ม

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลของอีพอกซีเรซินด้วยหมู่ Diene

2. สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกา และปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคให้มีหมู่ Dienophile

3. ศึกษาอนุภาคนาโนซิลิกา และปริมาณหมู่ Dienophile ที่มีผลต่อการรักษาตัวเองของสารเคลือบผิว

4. ตรวจสอบสมบัติของชั้นเคลือบอีพอกซี เช่น ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของชั้นเคลือบ สมบัติเชิงกล และความสามารถในการสมานตัว

5. ปรับปรุงสัดส่วนหมู่ฟังก์ชันบนโมเลกุลอีพอกซี และบนอนุภาคนาโนซิลิกา เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสมานตัว

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

ประโยชน์ที่ได้รับ คือ ได้ชั้นเคลือบผิวของอีพอกซีที่แข็งแรงขึ้น และสามารถสมานตัวได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้กับวัสดุ หรืออุปกรณ์ที่ต้องการความสวยงามของพื้นผิวตลอดเวลา และ/หรือต้องการการป้องกันตัวเองจากการสึกกร่อนจากปัจจัยทางกายภาพต่าง ๆ หรือรอยที่เกิดขึ้นซ้ำ ๆ ขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง (60°C ขึ้นไป)

บทที่ 2

ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การเคลือบ [7,8]

การเคลือบเป็นวิธีการทั่วไปที่ใช้ในการป้องกันพื้นผิวของวัสดุ จากการกัดกร่อน รอยขีดข่วน ฯลฯ ทำให้วัสดุทนความร้อน หรือสารเคมีมากขึ้น การเคลือบสามารถใช้ได้กับวัสดุหลายชนิด ขนาด และรูปร่าง นอกจากจะสามารถป้องกันพื้นผิวของวัสดุแล้ว ยังสามารถเพิ่มความสวยงามให้แก่วัสดุได้ เช่น การเคลือบสีรถ

2.1.1 ส่วนประกอบของสารเคลือบ อาทิ

1) สารยึดเกาะ (Binders) เป็นชั้นฟิล์มที่อยู่ติดกับพื้นผิวที่ถูกเคลือบ โดยรวมกับสารอื่นเพื่อสร้างชั้นฟิล์ม

2) Volatile components เป็นตัวทำละลายที่ช่วยลดความหนืดของสารเคลือบผิว และช่วยให้สารเคลือบผิวเพียงพอต่อการใช้งาน

3) เม็ดสี (Pigments) การเติมเม็ดสีเข้าไปในสารเคลือบผิวเพื่อให้สี และความทึบของฟิล์ม

4) สารเติมแต่ง (Additive) เป็นสารที่เติมเข้าไปในสารเคลือบ เพื่อปรับปรุงสมบัติของสารเคลือบ เช่น สมบัติเชิงกล การทนการกัดกร่อน

2.1.2 ชั้นเคลือบ ประกอบด้วย

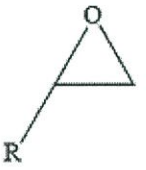
1) ชั้นแรก (Primer) ป้องกันพื้นผิวจากการกัดกร่อน และยึดเกาะกับพื้นผิวได้ดี

2) ชั้นกลาง (Intermediate coat) เพิ่มความหนาให้ชั้นเคลือบ และยับยั้งสารที่จะเข้ามาทำลายพื้นผิว ซึ่งยึดเกาะได้ดีกับชั้นแรก

3) ชั้นบนสุด (Topcoat) เป็นชั้นที่สัมผัสกับบรรยากาศ จึงต้องมีความแข็งแรง และป้องกันรังสีอัลตราไวโอเลตได้ และเนื่องจากเป็นชั้นที่มองเห็นได้ จึงอาจเติมสารให้สี และเพิ่มความเงาบนพื้นผิวได้อีกด้วย

2.2 อีพอกซีเรซิน [1,9]

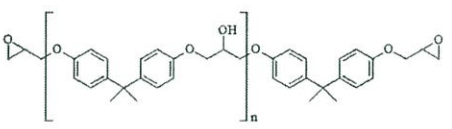
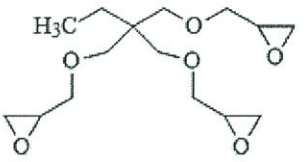
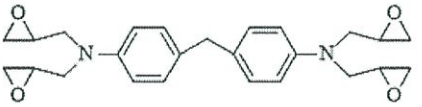
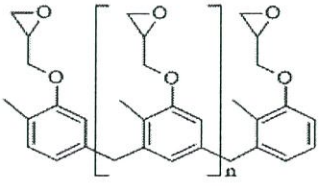
เป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และประกอบด้วยหมู่อีพอกไซด์อย่างน้อยหนึ่งกลุ่มบนสายโซ่ ทำให้อีพอกซีเรซินมีสมบัติไวต่อปฏิกิริยา สมบัติอื่นๆของอีพอกซีเรซิน คือ การยึดเกาะพื้นผิวได้ดี ทนความร้อน และสารเคมี ทั้งนี้สมบัติของอีพอกซียังขึ้นกับหมู่ฟังก์ชันที่เชื่อมต่อกับหมู่อีพอกไซด์อีกด้วย



รูปที่ 2.1 รูปแบบทั่วไปของอีพอกซี

โดยหมู่ฟังก์ชันที่เชื่อมต่อกับหมู่อีพอกไซด์ (ตำแหน่ง R) มีหลายชนิด เช่น Bisphenol A, Trifunctional, Tetrafuntional และNovolac phenolic เป็นต้น ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างของอีพอกซีเรซิน

ชนิด	โครงสร้าง	สมบัติ
Bisphenol A (Diglycidyl ether of bisphenol A)		ยึดเกาะพื้นผิวดี มีคุณสมบัติทางไฟฟ้า ต้านทางการกัดกร่อน
Trifunctional (Trimethylol propane-N-triglycidyl ether)		ความหนืดต่ำ ไม่เป็นผลึก
Tetrafuntional		ทนต่อสารเคมี ป้องกันยูวี ทนต่ออุณหภูมิสูง
Novolac		เชื่อมโยงพันธะได้ดี ทนต่ออุณหภูมิสูง และสารเคมี

ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงของอีพอกซีเรซิน (Curing Reaction of Epoxy Resin) คือ อีพอกซีเรซินจะถูกเปลี่ยนเป็นเทอร์โมเซต โดยอาจเกิดจากปฏิกิริยาภายในตัวเอง กลายเป็นโฮโมพอลิเมอร์ หรืออาจเกิดการทำปฏิกิริยากับสารทำให้แข็ง (hardener) ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาอาจเกิดอย่างใดอย่างหนึ่ง หรืออาจเกิดทั้งสองอย่างพร้อมกันก็ได้ โดยสารเชื่อมโยง (Curing agents) แบ่งตามหมู่ฟังก์ชันได้เป็น 4 กลุ่ม คือ กลุ่มเอมีน (Amine) กลุ่มอัลคาไลน์ (Alkali) กลุ่มแอนไฮไดรด์ (Anhydride) และ catalytic curing agent โดยกลุ่มเอมีน แบ่งออกเป็น 3 ประเภท คือ Aliphatic Aromatic และ Cycloaliphatic amines กลุ่มอัลคาไลน์ แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ Imidazoles และTertiary amine กลุ่มแอนไฮไดรด์ มักจะใช้เอมีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วน Catalytic curing agent ใช้ในการเพิ่ม Storage stability และhandling ของอีพอกซีเรซิน โดยกระบวนการเชื่อมโยง (Curing system) แบ่งได้เป็น 3 ประเภท คือ การเชื่อมโยงที่อุณหภูมิห้อง เหมาะกับ Polyamine ซึ่งทำให้มีความยืดหยุ่นสูง ทนต่อแรงกระแทกได้ดี และมีความต้านทานไฟฟ้า และต่อมาเป็นการเชื่อมโยงที่ความร้อน ซึ่งเหมาะกับ Aromatic polyamine, Acid anhydrides, resol resins, Amino rasins, Dicyandiamide หรือHydrazides โดยอีพอกซีที่เชื่อมโยงที่อุณหภูมิสูงมีสมบัติเช่นเดียวกับที่อุณหภูมิห้อง แต่มีสมบัติที่ดีขึ้น เช่น ทนต่อความร้อนมากขึ้น และสุดท้ายเป็นการเชื่อมโยงด้วยแสงอินฟราเรด แสงอัลตราไวโอเลตหรือการแผ่รังสีอิเล็กตรอน ซึ่งวิธีนี้สามารถลดเวลาการเชื่อมโยงได้

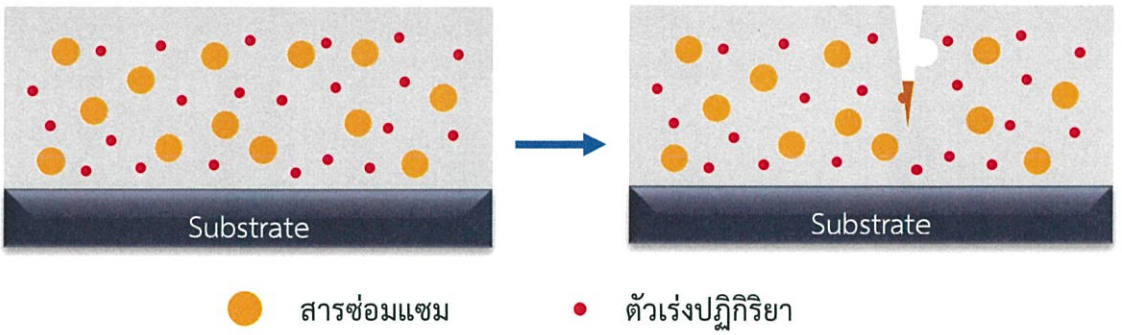
2.3 การรักษาตัวเอง

คือการซ่อมแซมตัวเองของวัสดุ เกิดจากการฟอร์มตัวของสายโซ่พอลิเมอร์เกี่ยวพันกันไปมา (Chain entanglement) และการทำปฏิกิริยาทางเคมีหรือการกระทำเชิงกายภาพ (Physical interaction) หรือทั้ง 2 อย่างพร้อมกัน โดยแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ประเภทแรกเป็นการเติมสารชนิดอื่นที่ไม่ใช่สารเคลือบเพื่อเข้าไปช่วยในการรักษาตัวเอง (Extrinsic system) และอีกประเภทเป็นการรักษาตัวเองภายในสารเคลือบ (Intrinsic system) [3]

2.3.1 Extrinsic system [10]

กระบวนการรักษาตัวเองแบบนี้เป็นการเติมสารชนิดอื่นที่ไม่ใช่เนื้อเมทริกซ์ อาจใช้ประโยชน์จากเส้นใยกลวงหรือแคปซูลที่บรรจุสารซ่อมแซม (Healing agent) ทันทีที่เกิดรอยแตกขึ้น แคปซูลจะแตกออกแล้วปล่อยสารซ่อมแซมออกมาทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเชื่อมต่อรอยแตก เพื่อลดขนาด

และ/หรือความลึกของวัสดุ แต่การรักษาตัวเองแบบนี้ สามารถรักษาตัวเองได้เพียงแค่ครั้งเดียวต่อตำแหน่ง



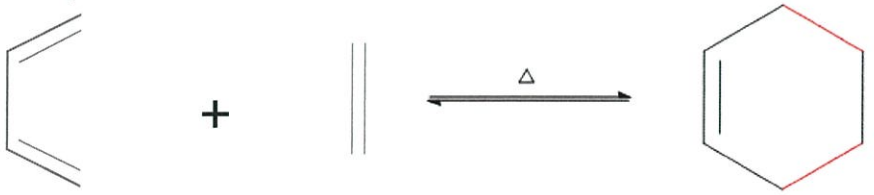
รูปที่ 2.2 รูปแบบการรักษาตัวเองของ Extrinsic system

2.3.2 Intrinsic system [5]

กระบวนการรักษาตัวเองแบบนี้ เป็นการรักษาตัวเองจากภายในเมทริกซ์ของสารชนิดนั้น โดยไม่จำเป็นต้องเติมสารใดลงไปเพื่อช่วยในการทำปฏิกิริยา แต่กระบวนการนี้จะใช้สมบัติของปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาเคมี เช่น พันธะโคเวเลนซ์ของปฏิกิริยา Diels-Alder พันธะ C-ON อะโรมาติก เบนซีน พันธะไดซัลไฟด์ เป็นต้น ซึ่งพลังงานพันธะของพันธะโคเวเลนซ์มีความแข็งแรงมากกว่าพันธะชนิดอื่นๆ

2.4 ปฏิกิริยา Diels-Alder [6]

เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับระหว่าง Diene (4) กับ Dienophile (2) เกิดเป็น Cyclohexene (4+2) แสดงดังรูปที่ 3



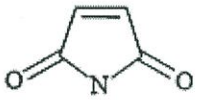
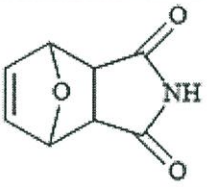
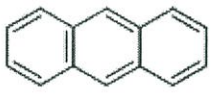
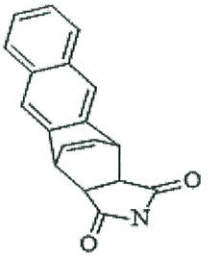
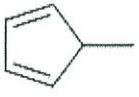
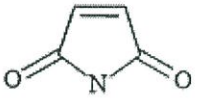
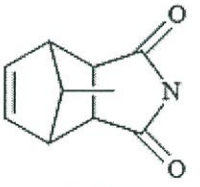
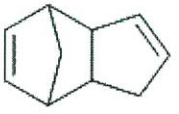
Diene (4) Dienophile (2) Cyclohexene (4+2)

รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาระหว่าง Diene กับ Dienophile

ตารางที่ 2 แสดงตัวอย่างปฏิกิริยาของ Diels-Alder ประกอบด้วยโครงสร้างของ Diene Dienophile Cyclohexene และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา โดยในการทำปฏิกิริยาระหว่าง Furan

(Diene) กับ Maleimide (Dienophile) พบว่ามีอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างต่ำ เมื่อเทียบกับชนิดอื่นๆ ปฏิกิริยาระหว่าง Fulvene กับ Maleimide มีอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างต่ำเช่นกัน แต่ไม่พบการทดลองที่ชัดเจนของปฏิกิริยานี้

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างปฏิกิริยาของ Diels-Alder และอุณหภูมิที่เกี่ยวข้อง

Diene	Dienophile	Cyclohexene	อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา (ไปข้างหน้า-ย้อนกลับ) (^{o}C)
Furan	Maleimide 		60 – 90
Anthracene 	Maleimide		250 – 300
Fulvene 	Maleimide 		30-100
Cyclopentadiene	Cyclopentadiene		80 – 180

2.5 ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การรักษาตัวเอง แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ การเติมสารชนิดอื่นที่ไม่ใช่สารเคลือบเพื่อเข้าไปช่วยในการรักษาตัวเอง (Extrinsic system) และการรักษาตัวเองภายในสารเคลือบ (Intrinsic system) โดย Extrinsic system พัฒนาแคปซูล โดยบรรจุ dicyclopentadiene (DCPD) เป็นสารซ่อมแซม (Healing agent) เข้าไปในแคปซูล และมีตัวเร่งปฏิกิริยารวมอยู่ในเมทริกซ์อีพอกซี [11] แม้ว่าจะสามารถรักษาตัวเองได้ดี แต่มีข้อเสียที่ไม่สามารถรักษาตัวเองซ้ำในตำแหน่งเดิมได้ เพื่อแก้ไข

ปัญหานั้น จึงใช้แบบการรักษาตัวเองแบบ Intrinsic system โดยใช้การกระตุ้นจากภายนอก เช่น อุณหภูมิ แสง ไฟฟ้า น้ำ เป็นต้น เป็นตัวทำให้เกิดปฏิกิริยา [5] เชื่อมต่อระหว่างรอยแตกอีกครั้ง

ปฏิกิริยา Diels-Alder เป็นปฏิกิริยาระหว่าง Furan (Diene) และ Maleimide (Dienophile) เป็นปฏิกิริยาระหว่างFuran และMaleimide ในอีพอกซีเรซินเป็นการรักษาตัวเองแบบ Intrinsic system โดยใช้อุณหภูมิภายนอกมากระตุ้นปฏิกิริยา เพื่อรักษาสมดุลระหว่าง เทอโมเซต และเทอโมพลาสติก สามารถรักษาตัวเองได้ดีที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 5 นาที [12] การปรับปรุงโมเลกุลโพลียูรีเทน โดยติดหมู่ Furan บนตำแหน่งปลายสายโซ่ และผสม Bismaleimide เพื่อให้สามารถเชื่อมโยงกันได้เป็นปฏิกิริยา Diels-Alder โดยปฏิกิริยาไปข้างหน้า ใช้อุณหภูมิ 76°C และปฏิกิริยาย้อนกลับ ใช้อุณหภูมิ 109.5°C เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 80°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ประสิทธิภาพการรักษาตัวเองคิดเป็น 53.75% แต่เมื่อเพิ่มเวลาเป็น 12 ชั่วโมง ประสิทธิภาพการรักษาตัวเองจะเพิ่มเป็น 67.56% [13] ประสิทธิภาพการรักษาตัวเองยังขึ้นกับค่าการเชื่อมโยง (Crosslink density) ถ้ามีค่าน้อยสามารถรักษาตัวเองได้มีประสิทธิภาพมากกว่า แต่การเพิ่มความร้อนเข้าไประหว่างเกิดปฏิกิริยา ก็สามารถลดค่าการเชื่อมโยงลง ทำให้มีประสิทธิภาพการรักษาตัวเองดีขึ้นเช่นกัน [14] การดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนซิลิกา โดยติด 2- furyl- (undecenyl) - 11- triethoxysilane หรือ 3-maleimidopropyltriethoxysilane บนพื้นผิว เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการเชื่อมโยงระหว่างกลุ่ม Diels-Alder ที่กระตุ้นด้วยความร้อน พบว่า การเคลื่อนที่ และความยืดหยุ่นของสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ มีผลต่อความเร็วในการรักษาตัวเองของกระบวนการ [15] ได้มีการนำวิธีแบบ Extrinsic system มาใช้ร่วมกับแบบ Intrinsic system โดยนำ Multimaleimide ละลายในฟีนอลอะซิเตตบรรจุในแคปซูลเป็นสารซ่อมแซม และมี Furan อยู่ในเทอร์โมเซต ส่งผลให้เทอร์โมเซตสามารถรักษาตัวเองได้หลังจากเกิดรอยแตก 71% [16]

บทที่ 3

ขั้นตอนการทดลอง

ในงานวิจัยนี้มุ่งพัฒนาความสามารถในการรักษาตัวเองของชั้นเคลือบอีพอกซีผ่านปฏิกิริยา Diels-Alder ระหว่าง Diene บนอีพอกซี และ Dienophile บนอนุภาคนาโนซิลิกา (silica nanoparticles; SiO_2) โดยทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ Tetraethyl orthosilicate (TEOS) เป็นสารตั้งต้นจากนั้นปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนซิลิกาให้มีหมู่ Maleimide ด้วยการติดโมเลกุลของ 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) บนผิวอนุภาคก่อนนำอนุภาคดที่ได้มาทำปฏิกิริยากับ 1,1'-(methylenedi-4,1-phenelene) bismaleimide (BMI) และปรับหมู่ฟังก์ชันของอีพอกซี ใส่ซื่ออีพอกซีให้เป็นหมู่ฟังก์ชัน Furan ผ่านปฏิกิริยาระหว่าง Bisphenol A บนโมเลกุลของ DGEBA และ Furfuryl amine diglycidy (FA) โดยจะศึกษาผลของปริมาณของอนุภาคนาโนซิลิกา ปริมาณหมู่ฟังก์ชัน และอุณหภูมิ ต่อประสิทธิภาพในการรักษาตัวเอง โดยนำอนุภาคที่ผ่านการปรับแต่งหมู่ฟังก์ชันไปผสมกับ อีพอกซีที่ทำปฏิกิริยากับ FA แล้วเคลือบบนกระจกสไลด์ แล้วทดสอบสมบัติการซ่อมแซมตัวเองผ่านกล้องจุลทรรศน์แบบหัวกลับ (Inverted microscope)

3.1 สารเคมี

1) Tetraethyl orthosilicate (TEOS) 99% CAS: 78-10-4 ALDRICH Chemistry
2) Ammonium hydroxide (NH_4OH) 30% CAS: 1336-21-6 PanReac AppliChem
3) 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) 99% CAS: 919-30-2 ALDRICH Chemistry
4) 1,1'-(methylenedi-4,1-phenylene) bismaleimide (BMI) 95% CAS: 13676-54-5 ALDRICH Chemistry
5) Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) CAS: 1675-54-3 SIGMA Life Science
6) Furfuryl amine (FA) ≥99% CAS: 617-89-0 ALDRICH Chemistry
7) Methanol (MeOH)
8) Ethanol (EtOH) 95%

9) Toluene 99.5%
10) Chloroform 99.8%
11) Acetone
12) Deionized water (DI water)

3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์

1) ขวดก้นกลม
2) กระบอกตวง
3) บีกเกอร์
4) ปิเปต และไมโครปิเปต
5) Temperature-controlled magnetic stirrer
6) แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
7) Sonicator
8) เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)
9) Shaking incubator
10) Centrifuge tubes
11) ขาตั้ง และแคลมป์
12) ช้อนตักสาร (Spatula)
13) แท่งแก้วคนสาร
14) Para film
15) Home-build spin coater
16) กระจกสไลด์
17) กระดาษทราย
18) ตู้อบลมร้อน
19) มีดผ่าตัด

3.3 ขั้นตอนการทดลอง

3.3.1 สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกา

1) เตรียมอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 40°C โดยใช้เครื่อง Temperature-controlled magnetic stirrer

2) เติม MeOH (615 mL) DI water (65 mL) และNH_4OH (90 mL) ตามลำดับในขวดก้นกลมขนาด 1,000 mL

3) ขณะปั่นกวนเติม TEOS (30 mL) ลงไปในสารละลายข้อ 2) และปั่นกวนต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4) นำสารที่ได้มา Centrifuge ที่ 8,000 rpm. เป็นเวลา 15 นาที เพื่อล้างสารที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออก

5) ล้างด้วยตัวทำละลายเอทานอล และทำการสั่นด้วยเครื่อง Sonicate เพื่อกระจายอนุภาค แล้วนำกลับไป Centrifuge ทำซ้ำ 3 ครั้ง

6) เก็บอนุภาคในเอทานอล

3.3.2 ปรับปรุงพื้นผิวของ SiO_2

3.3.2.1 ศึกษาแนวโน้มของความเข้มข้น 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) ต่อการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันเอมีน

1) เตรียมอ่างน้ำมันควบคุมอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 110 °C โดยใช้เครื่อง Temperature-controlled magnetic stirrer

2) เติมอนุภาคซิลิกาที่ได้จากข้อ 3.3.1 ปริมาณ 1.336 g ลงในขวดก้นกลม

3) เติม APTES ความเข้มข้น 10 15 20 และ25 %v ตามลำดับ โดยใช้ Ratio เท่ากับอนุภาคนาโนซิลิกา 2 g. : สารละลาย APTES (65 ml) และปั่นกวนภายใต้ Reflux เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4) นำสารที่ได้มา Centrifuge ที่ 8,000 rpm เป็นเวลา 15 นาที เพื่อล้างสารที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออก

5) ล้างด้วยเอทานอล และทำการสั่นด้วยเครื่อง Sonicate เพื่อกระจายอนุภาค แล้วนำกลับไป Centrifuge ใหม่ ทำซ้ำ 3 ครั้ง

6) เก็บ APTES-SiO_2 ในเอทานอล

3.3.2.2 การทำปฏิกิริยาควบคู่ระหว่าง (APTES-SiO_2) และ 1,1'-(Methylenedi-4,1-phenylene) bismaleimide (BMI)

1) เติม BMI : APTES ที่ molar ratio (3 : 1) ในคลอโรฟอร์ม

2) เติมอนุภาคนาโน APTES-SiO_2 จากข้อ 3.3.2.1

3) ปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4) นำสารที่ได้ไป Centrifuge ที่ 8,000 rpm เป็นเวลา 15 นาที เพื่อล้างสารที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออก

5) ล้างด้วยเมทานอล และทำการสั่นด้วยเครื่อง Sonicate เพื่อกระจายอนุภาค แล้วนำกลับไป Centrifuge ใหม่ ทำซ้ำ 3 ครั้ง

6) เก็บอนุภาค BMI-SiO_2 ในเมทานอล

3.3.3 ปรับปรุงพื้นผิวของอีพอกซี และเคลือบผิว

1) เตรียมอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 50°C โดยใช้เครื่อง Temperature-controlled magnetic stirrer

2) เติม DGEBA (0.5 mol 2.212 g) และ MeOH (2 ml) ใน reactor และปั่นกวนเป็นเวลา 5 นาที

3) เติม FA : DGEBA ที่ mass ratio (1 : 4.4) และปั่นกวนต่อเป็นเวลา 90 นาที

4) เติมอนุภาคจากข้อ 3.3.2.2 ลงใน reactor ที่ ratio 1 wt% และปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที

5) หยุดปั่นกวน และเคลือบสารลงบนกระจกสไลด์

6) นำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.4 ตรวจวิเคราะห์สมบัติ

1) วิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนซิลิกา โดยใช้ Transmission electron microscope (TEM) (FEI, Tecnai T20 G^2)

2) วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนอนุภาคนาโนซิลิกา โดยใช้ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (Perkin Elmer, Spectra GX)

3) วิเคราะห์ค่า glass transition temperature (Tg) และอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาผันกลับของอีพอกซี โดยใช้ Differential scanning calorimetry (DSC)

4) สังเกตการสมานตัวของอีพอกซี โดยใช้ กล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวกลับ (inverted microscope) (Nikon, Eclipse Ti) เพื่อดูความแตกต่างระหว่างก่อน และหลังการสมานตัวเอง

5) ตรวจสอบ crosslink density โดยใช้ swelling test ในสารละลายเอทานอล

6) ทดสอบความแข็งแรงของอีพอกซี โดยวิธี compressive test (ASTM D162)

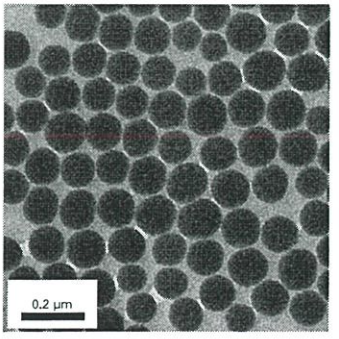
บทที่ 4

ผลการทดลอง และวิเคราะห์ผลการทดลอง

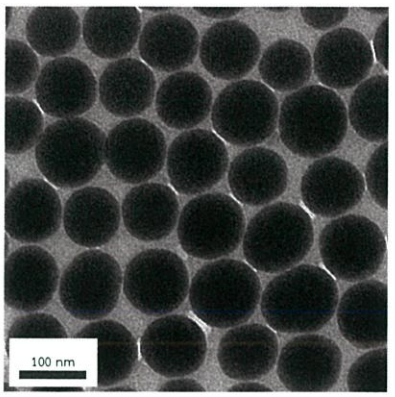
งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลของ SiO_2 ปริมาณ APTES ต่อประสิทธิภาพในการสมานตัว โดยปรับปรุงพื้นผิวของ SiO_2 ให้มีหมู่ฟังก์ชัน Maleimide และนำไปผสมกับอีพอกซี (DGEB) ที่มีหมู่ฟังก์ชัน FA โดยทำการตรวจสอบโครงสร้างสัณฐานและขนาดของอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) หลังจากนั้นปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันที่ผิวอนุภาคนาโนซิลิกาให้มีหมู่ Maleimide โดยใช้ 3-aminopropyltrietoxysilane (APTES) และตามด้วย bismaleimide (BMI) วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยวิธี Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) จากนั้นปรับปรุงอีพอกซี (DGEBA) ให้มีหมู่ Furan แล้วนำอนุภาคนาโนซิลิกาที่ปรับปรุงแล้วผสม และเคลือบบนกระจกสไลด์ หาเปอร์เซ็นต์การเชื่อมโยง (crosslink density) จากการทดสอบการบวม (swelling test) และใช้ Differential scanning calorimetry (DSC) เพื่อวิเคราะห์ค่า Glass transition temperature (T_g) และสุดท้ายศึกษาการสมานตัวของชั้นเคลือบอีพอกซีที่ปรับปรุงแล้วผ่านกล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวกลับ (Inverted microscope)

4.1 ขนาด และโครงสร้างสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนซิลิกา

รูปที่ 4.1 แสดงภาพอนุภาคนาโนซิลิกาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ที่กำลังขยาย 19,000X และ29,000X โดยอนุภาคซิลิกาที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 105±29 nm.



(ก)



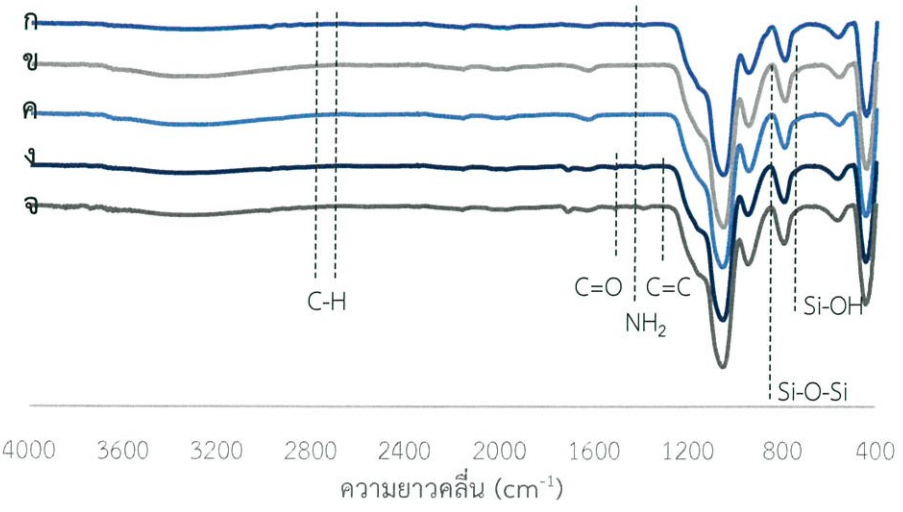
(ข)

รูปที่ 4.1 แสดงรูป TEM อนุภาคนาโนซิลิกา

(ก) กำลังขยาย 19,000X สเกลบาร์ 0.2 μm. (ข) กำลังขยาย 29,000X สเกลบาร์ 100 nm.

4.2 ปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนซิลิกา (SiO_2)

รูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัม FTIR ของอนุภาคนาโนซิลิกาก่อนและหลังปรับหมู่ฟังก์ชัน พบว่าเมื่อเทียบกับสเปกตรัม (ก) สเปกตรัม (ข-ค) ที่ผ่านการปรับแต่งผิวอนุภาคด้วย APTES แสดงพีค ที่ 1,600 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับหมู่เอมีนของ APTES แสดงว่ามีหมู่เอมีนบนผิวอนุภาค และสเปกตรัม (ง-จ) ของ SiO_2-BMI แสดงพีคของหมู่ C-H C=O และ C=C ที่ความยาวคลื่น 2,900 1,700 และ 1,600 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งจากผล FTIR สเปกตรัมแสดงให้เห็นถึงการเชื่อมกันระหว่าง APTES และ BMI บน SiO_2 และความเข้มของพีค 1,600 cm^{-1} เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ APTES



รูปที่ 4.2 แสดง FTIR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนซิลิกา และอนุภาคนาโนซิลิกาที่ถูกปรับปรุงแล้ว (ก) SiO_2 (ข) SiO_2-APTES 10% (ค) SiO_2-APTES 20% (ง) SiO_2-BMI 10% และ(จ) SiO_2-BMI 20%

4.3 ฟิล์มอีพอกซี

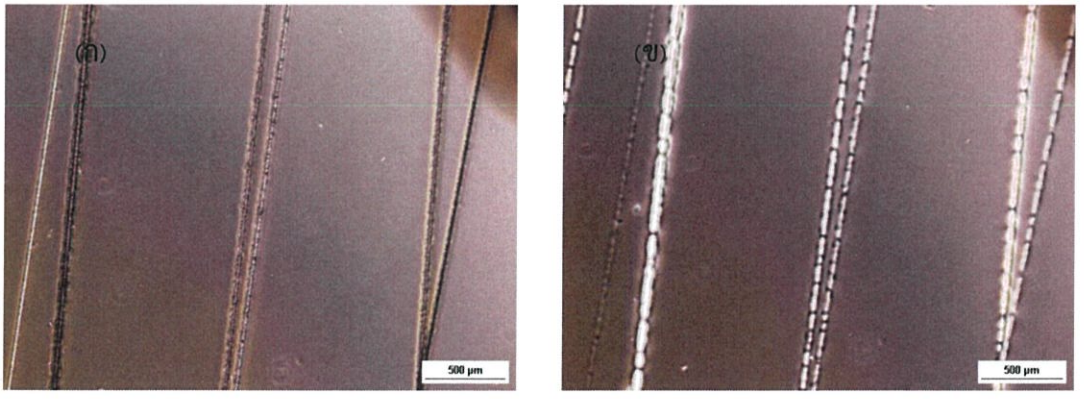
ฟิล์มอีพอกซีเตรียมจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง diglycidyl ether of bisphenol A และ furfural amine เพื่อให้มีหมู่ furan บนอีพอกซี จากนั้นเติม SiO_2-BMI ลงในเมทริกซ์ และนำไปเคลือบบนพื้นผิว จากนั้นให้ความร้อนเพื่อสร้างการเชื่อมโยงระหว่างพันธะ โดยพารามิเตอร์ที่ศึกษาคือ ความเข้มข้นของ APTES (10 15 20 และ25 %v) และตัวควบคุมคือ อีพอกซีผสม BMI ที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิลิกา

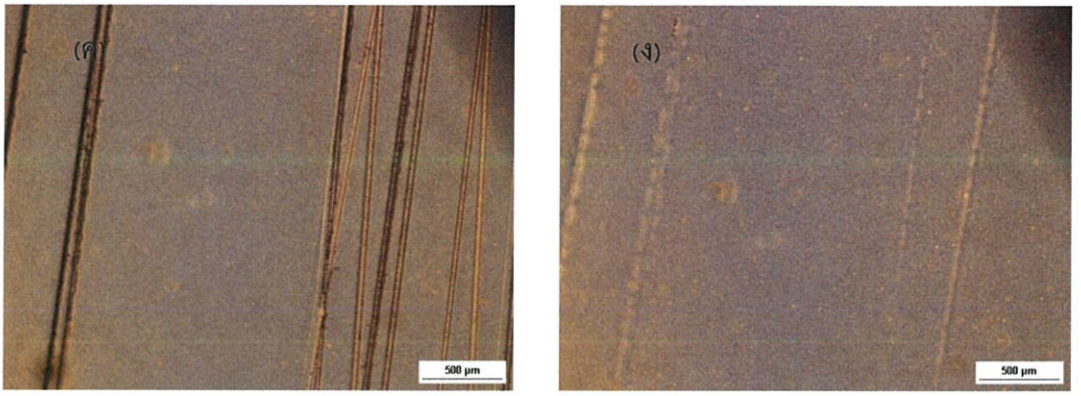
4.3.1 ประสิทธิภาพในการสมานตัวของอีพอกซี

โดยปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันที่ผิว SiO_2 ให้มีหมู่ Maleimide โดยใช้ 3-aminopropyl trietoxysilane (APTES) และตามด้วย bismaleimide (BMI) จากนั้นปรับปรุงอีพอกซี (DGEBA) ให้มีหมู่ Furan แล้วนำ SiO_2 ที่ปรับปรุงแล้วผสม และเคลือบบนกระจกสไลด์ แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วนำตัวอย่างที่ได้มากรีดพื้นผิวด้วยมีด และนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 10 นาที โดยศึกษาการสมานตัวของอีพอกซี สังเกตด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวกลับ (inverted microscope) เปรียบเทียบก่อนและหลังกรีดพื้นผิว

4.3.2.1 ศึกษาผลการเติมอนุภาค SiO_2 ต่อความสามารถในการสมานตัวของอีพอกซี

จากรูปที่ 4.3 ชั้นฟิล์มอีพอกซี ที่เติม SiO_2 และไม่เติม SiO_2 พบว่าชั้นเคลือบที่ไม่เติม SiO_2 ยังพบรอยกรีดมากกว่าชั้นเคลือบที่เติม SiO_2 อาจเนื่องจากเมื่อปรับปรุง SiO_2 แล้วทำให้ BMI ที่เชื่อมอยู่บน SiO_2 มีโอกาสในการทำปฏิกิริยากับ Furan มากขึ้น จึงทำให้เกิดการสมานตัวมากขึ้น

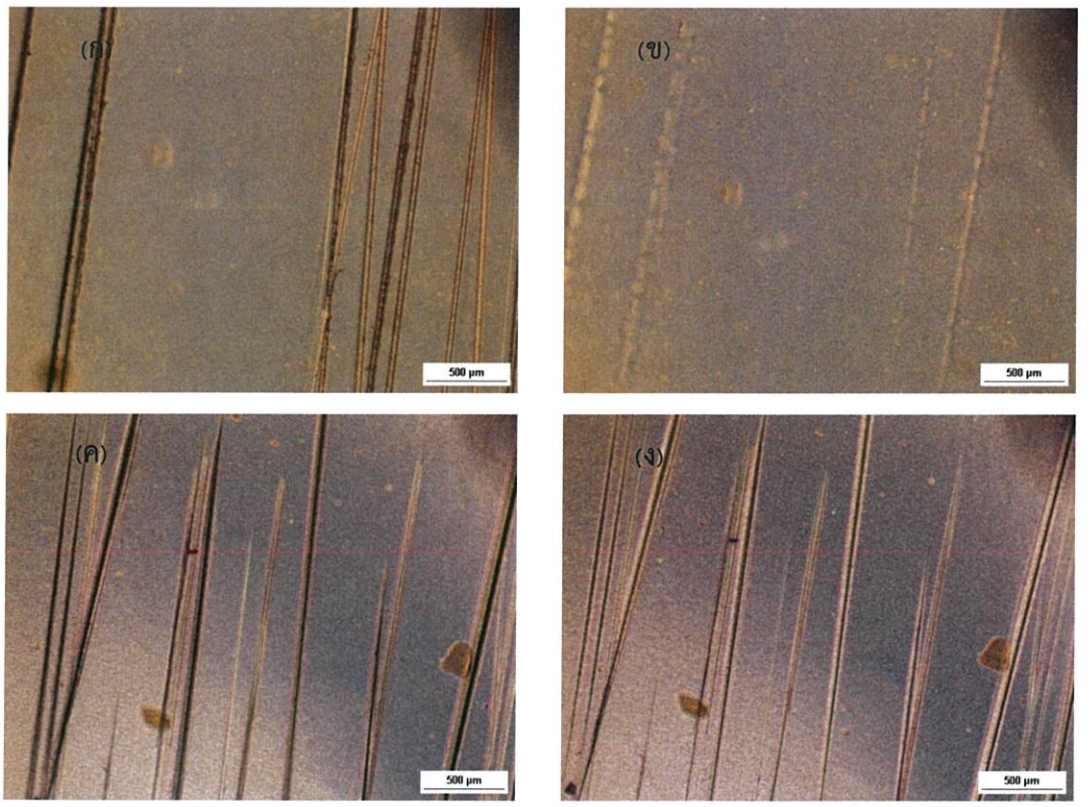


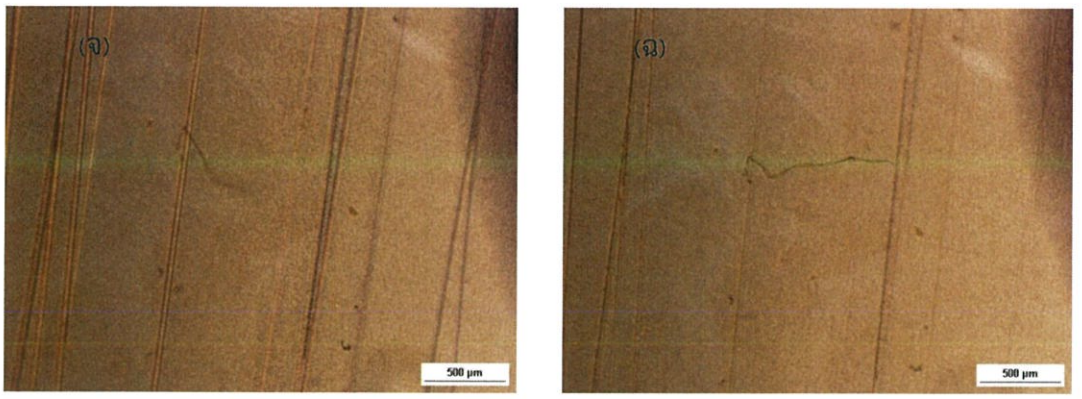


รูปที่ 4.3 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ชนิดหักกลับ (ก-ข) แสดงชั้นฟิล์มอีพอกซีผสม BMI (ไม่มี SiO_2) (ก) รอยกรีด (ข) สมานตัว (ค-ง) แสดงชั้นฟิล์มอีพอกซีที่ผสม SiO_2-BMI (APTES 10 %v) (ค) รอยกรีด (ง) สมานตัว

4.3.2.1 ศึกษาผลของความเข้มข้นอนุภาค SiO_2 ต่อความสามารถในการสมานตัวของอีพอกซี

จากรูปที่ 4.4 แสดงชั้นฟิล์มอีพอกซีผสม SiO_2-BMI โดยมีปริมาณของ SiO_2 ที่ต่างกัน พบว่าชั้นเคลือบที่มีปริมาณของ SiO_2 มากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการสมานตัวเองลดลง อาจเนื่องมาจากเมื่อปริมาณของ SiO_2 มากขึ้น พื้นที่ใน matrix ลดลง ทำให้อนุภาคของ SiO_2 เคลื่อนที่ยากขึ้น จึงลดโอกาสในการทำปฏิกิริยาของ BMI และ furan ทำให้การสมานตัวลดลง โดยสัดส่วนของอนุภาคที่ดีที่สุด คือ 1 wt%

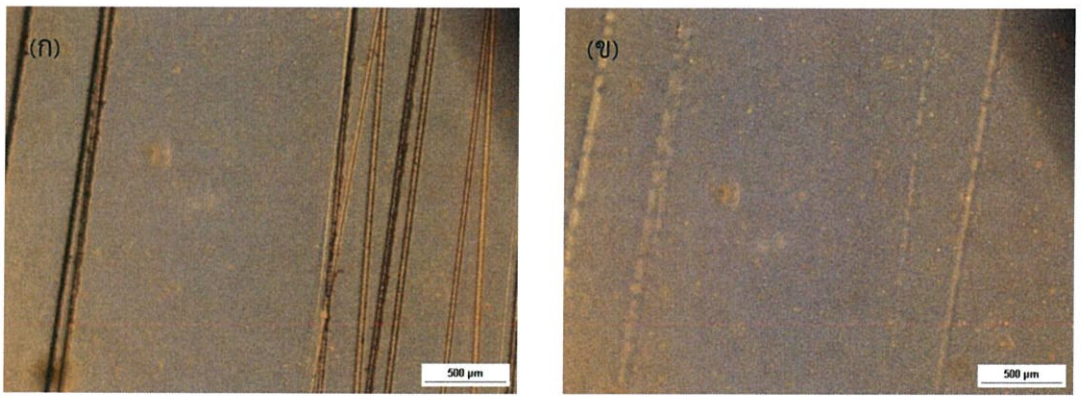


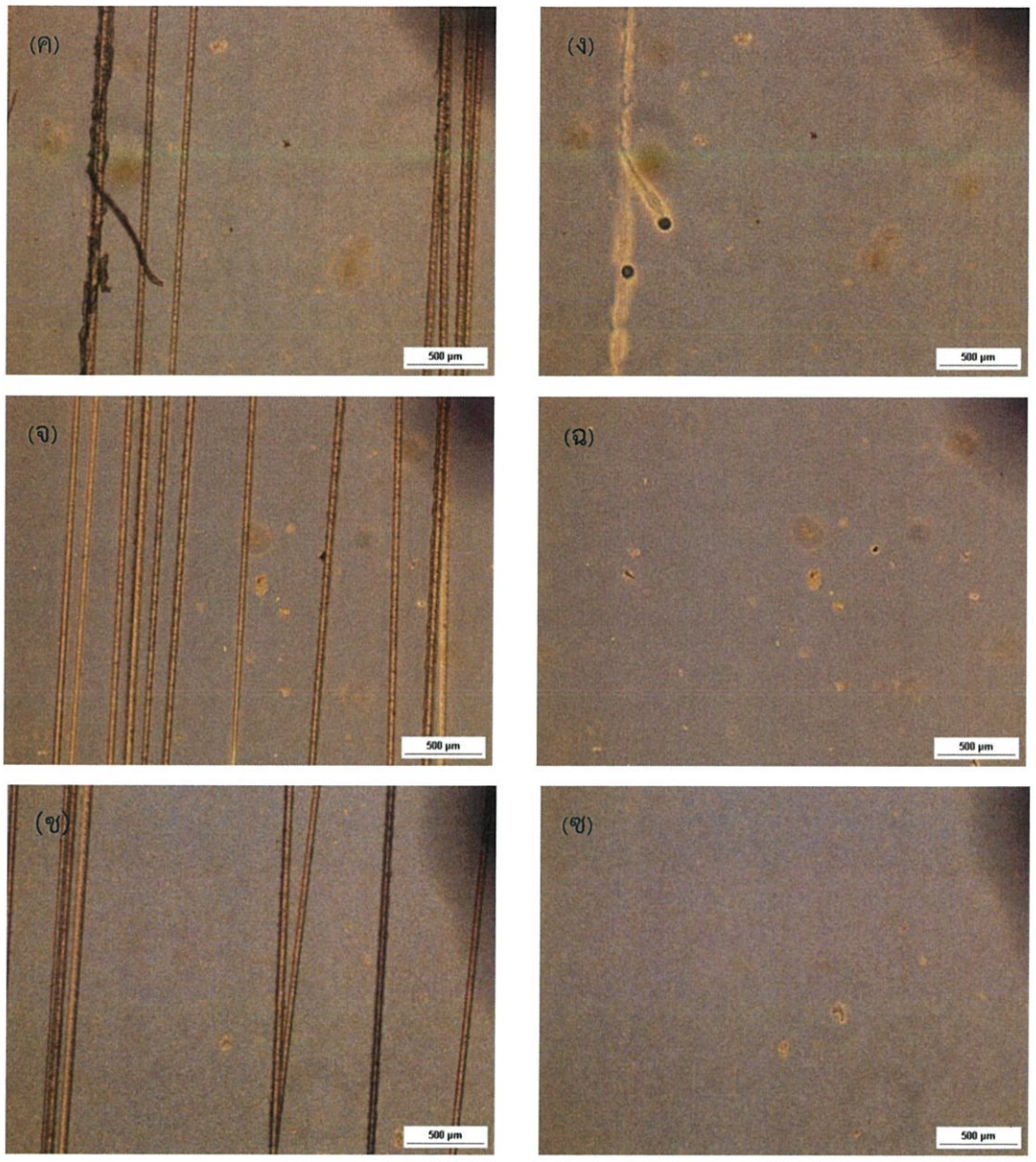


รูปที่ 4.4 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวกลับ
(ก-ข) แสดงชั้นฟิล์มอีพอกซีที่ผสม SiO_2-BMI (APTES 10 %v) 1 wt% (ก) รอยกรีด (ข) สมานตัว
(ค-ง) แสดงชั้นฟิล์มอีพอกซีที่ผสม SiO_2-BMI (APTES 10 %v) 2 wt% (ค) รอยกรีด (ง) สมานตัว
(จ-ฉ) แสดงชั้นฟิล์มอีพอกซีที่ผสม SiO_2-BMI (APTES 10 %v) 3 wt% (จ) รอยกรีด (ฉ) สมานตัว

4.3.2.1 ศึกษาผลของความเข้มข้นของ APTES บนผิวอนุภาค SiO_2 ต่อการสมานตัวของอีพอกซี

จากรูปที่ 4.5 แสดงชั้นฟิล์มอีพอกซีผสม SiO_2-BMI โดยใช้อนุภาค SiO_2 ที่มีความเข้มข้นของ APTES บนผิวอนุภาคที่ต่างกันในการทำปฏิกิริยากับ BMI พบว่า ที่ความเข้มข้นของ APTES (10-15 %v) (ก-ง) เมื่อให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการสมานตัว พบว่ามีรอยกรีดยังคงเหลือชัดเจน แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ APTES ขึ้นเป็น (20 %v) (จ) พบว่ารอยกรีดเหลืออยู่เล็กน้อย และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ APTES เป็น 25 %v พบว่าไม่มีรอยกรีดเหลืออยู่ แสดงว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ APTES ทำให้เกิดการสมานตัวมากขึ้น เพราะมีหมู่อะมิโนใน APTES ไปทำปฏิกิริยา conjugation กับ BMI มากขึ้น ส่งผลให้มีปริมาณ BMI ที่สามารถเชื่อมกับ furan ใน DGEBA มากขึ้น ทำให้การสมานตัวผ่านปฏิกิริยา Diels-Alder เกิดได้ง่ายและมากขึ้น





รูปที่ 4.5 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวกลับ

(ก-ข) แสดงชั้นฟิล์มอีพอกซีที่ผสม SiO_2-BMI (APTES 10 %v) (ก) รอยกรีด (ข) สมานตัว

(ค-ง) แสดงชั้นฟิล์มอีพอกซีที่ผสม SiO_2-BMI (APTES 15 %v) (ค) รอยกรีด (ง) สมานตัว

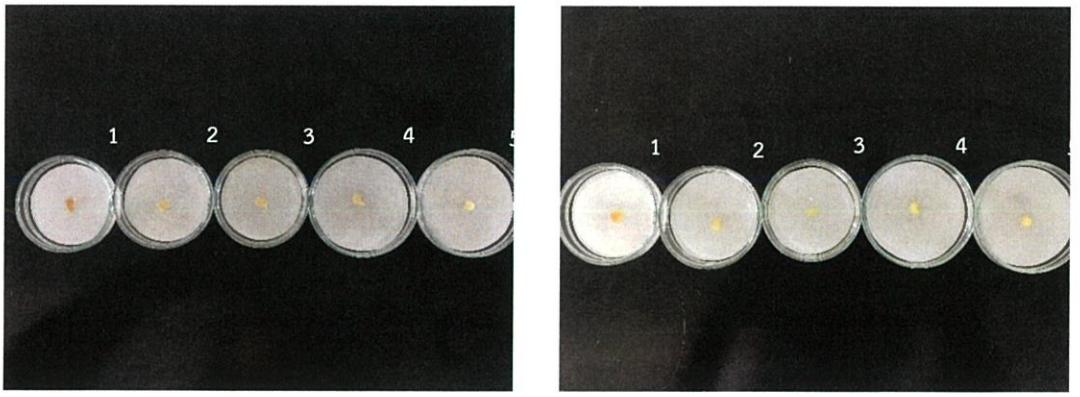
(จ-ฉ) แสดงชั้นฟิล์มอีพอกซีที่ผสม SiO_2-BMI (APTES 20 %v) (จ) รอยกรีด (ฉ) สมานตัว

(ช-ซ) แสดงชั้นฟิล์มอีพอกซีที่ผสม SiO_2-BMI (APTES 25 %v) (ช) รอยกรีด (ซ) สมานตัว

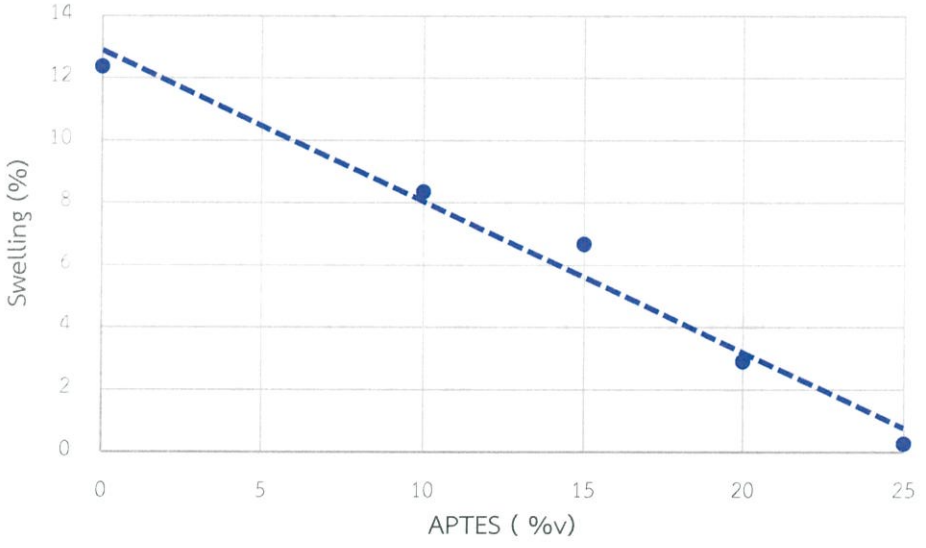
4.3.2 Swelling test

หาเปอร์เซ็นต์ crosslink density ที่เกิดจากปฏิกิริยา Diels-Alder ระหว่าง Furan และ Maleimide โดยการนำฟิล์มอีพอกซีที่มี SiO_2-BMI และไม่มี SiO_2 ไปแช่ในตัวทำละลาย (เอทานอล) ในระบบปิดที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน โดยวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักก่อนและหลังแช่ แล้วนำมาคำนวณเปอร์เซ็นต์ crosslink density พบว่า ที่ความเข้มข้นของ APTES 25 %v มี %swelling น้อย

ที่สุด โดย %swelling แปรผกผันกับ %crosslink density กล่าวคือมีเปอร์เซ็นต์ crosslink density มากที่สุด และหลังแช่สารละลาย ชิ้นงานตัวอย่างมีลักษณะเป็นก้อน ไม่เหลว



รูปที่ 4.6 swelling test ของ (ก) ก่อนแช่สารลาย (ข) หลังแช่สารละลาย (1-5) ฟิล์มผสม BMI ฟิล์มผสม SiO_2-BMI 1 wt% (10, 15, 20, 25 %v ตามลำดับ)



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงผลระหว่างความเข้มข้นของ APTES กับ %swelling

4.3.3 Compressive test

พบว่า ที่ความเข้มข้น 25 %v APTES มีค่า stiffness มากที่สุด อาจเนื่องจากเมื่อเปอร์เซ็นต์ crosslink density เพิ่มขึ้น ค่า Stiffness ก็จะมากขึ้นด้วย

ตารางที่ 4.1 แสดงค่า Stiffness ของฟิล์มอีพอกซีที่ความเข้มข้นของ APTES ต่างกัน

ความเข้มข้นของ APTES	Stiffness (N)
0%	1177.4
10%	1595.2
15%	1932.2
20%	3616.4
25%	5431.3

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

พบว่า การสมานตัวของชั้นฟิล์มอีพอกซีผ่านปฏิกิริยา Diels-Alder สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการสมานตัวได้โดยการเติม SiO_2 ที่ปรับปรุงโดยการเติมหมู่ maleimide (BMI) ที่เชื่อมด้วยหมู่ amine (APTES) โดยปริมาณ SiO_2 ที่เหมาะสมที่สุดคือ 1 wt% และความเข้มข้นของ APTES ที่เหมาะสมที่สุดคือ 25 %v และมีเปอร์เซ็นต์ crosslink density มากที่สุด ซึ่งทำให้มีความแข็งแรงมากขึ้นด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

1) ควรศึกษาอุณหภูมิต่ำที่สุดที่สามารถสมานตัวได้

2) ควรศึกษาข้อจำกัดของการสมานตัว ว่าสามารถเกิดขึ้นได้มากที่สุดกี่ครั้ง

เอกสารอ้างอิง

[1] Jin, F.-L., X. Li, and S.-J. Park, *Synthesis and application of epoxy resins: A review.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **29**: p. 1-11.

[2] Shi, X., et al., *Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating.* Surface and Coatings Technology, 2009. **204**(3): p. 237-245.

[3] Hia, I. L., V. Vahedi, and P. Pasbakhsh, *Self-Healing Polymer Composites: Prospects, Challenges, and Applications.* Polymer Reviews, 2016. **56**(2): p. 225-261.

[4] Blaiszik, B. J., N. R. Sottos, and S. R. White, *Nanocapsules for self-healing materials*. Composites Science and Technology, 2008. **68**: p. 978–986.

[5] Zhang, M.Q., and M.Z. Rong, *Intrinsic Self-Healing via Diels-Alder Reaction*. Self-Healing Polymers and Polymer Composites, 2011. Wiley. p. 329-378.

[6] Peterson, A.M.a.G.R.P., *Reverisible Diels-Alder Cycloaddition for the Design of Multifunctional Network Polymer*. Click Chemistry for Biotechnology and Materials Science, ed. J. Lahann. 2009: Wiley. p. 195-215.

[7] Wicks, Z.W.J., F.N. Jones, and S.P. Pappas, *What Are Coatings?* . Organic Coatings Science and Technology. Vol. 1. 1992: Wiley. p. 1-7.

[8] Sørensen, P. A., et al., *Anticorrosive coatings: a review.* Journal of Coatings Technology and Research, 2009. **6**(2): p. 135-176.

[9] Vidil, T., et al., *Control of reactions and network structures of epoxythermosets.* Progress in Polymer Science, 2016. **62**: p. 126–179.

[10] Shchukin, D.G., *Container-based multifunctional self-healing polymer coatings.* Polymer Chemistry, 2013. **4**(18): p. 4871-4877.

[11] Blaiszik, B.J., et al., *Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials.* Polymer, 2009. **50**(4): p. 990-997.

[12] Coope, T.S., et al., *Novel Diels-Alder based self-healing epoxies for aerospace composites*. Smart Materials and Structures, 2016. **25**: p. 1-10.

[13] Wei, Y., and X. Ma, *The self-healing cross-linked polyurethane by Diels-Alder polymerization*. Wiley. p. 1-7.

[14] Turkenburg, D.H., Y. Durant, and H.R. Fischer, *Bio-based self-healing coatings based on thermos-reversible Diels-Alder reaction.* Process in Organic Coatings, 2017. **111**: p. 38-46.

[15] Schäfer, S. and G. Kickelbick, *Self-healing polymer nanocomposites based on Diels-Alder-reactions with silica nanoparticles: The role of the polymer matrix.* Polymer, 2015. **69**: p. 357-368.

[16] Pratama, P.A., et al., *Room Temperature Self-Healing Thermoset Based on the Diels-Alder Reaction.* Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**: p. 12425-12431.

ภาคผนวก

A.1 ปรับปรุง SiO_2

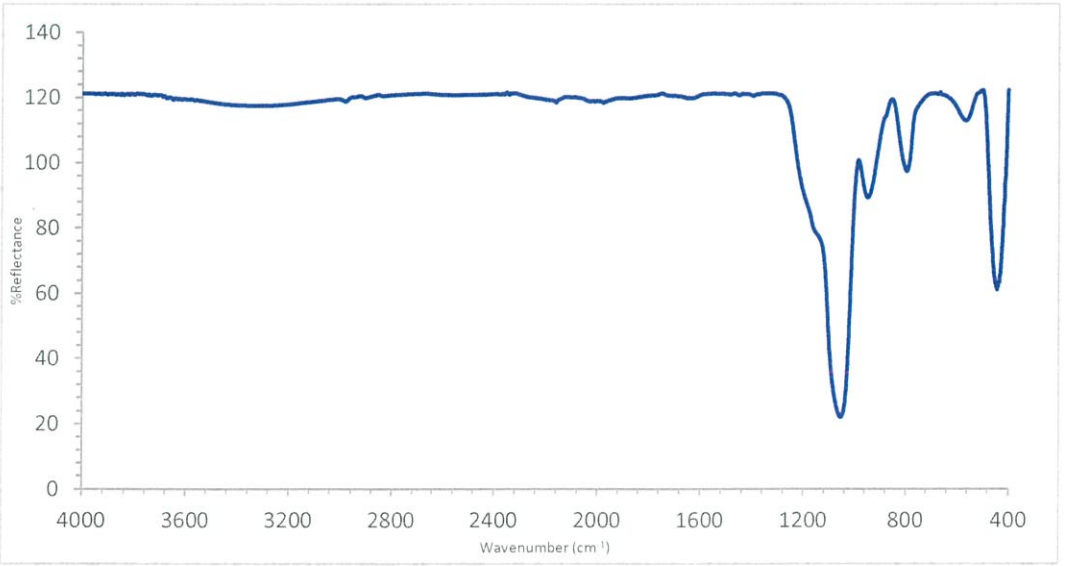
ตารางที่ A.1.1 ตารางแสดงความเข้มข้นของ APTES ที่มีผลต่อการติดหมู่ฟังก์ชันเอมีนบน SiO_2

ครั้งที่	อุณหภูมิ (°C)	ความเข้มข้นของ APTES ในโทลูอีน (%v)	ปริมาณสารละลาย APTES (mL)	ปริมาณอนุภาคนาโนซิลิกา (g)
1	90	10	43.42	1.336
2	90	15	43.42	1.336
3	90	20	43.42	1.336
4	90	25	43.42	1.336

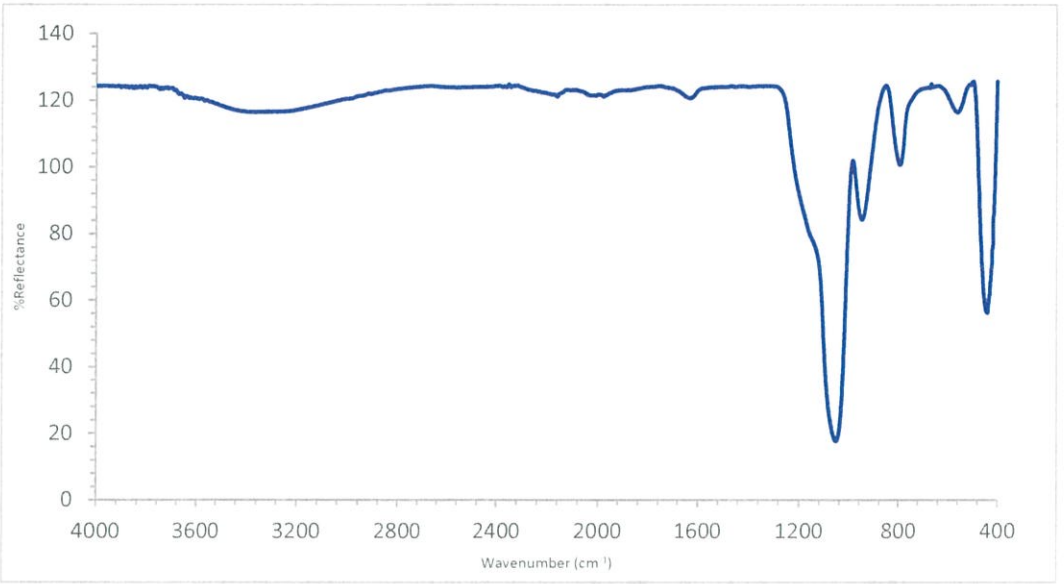
ตารางที่ A.1.2 ตารางแสดงความเข้มข้นของ SiO_2 ที่มีผลต่อการสมานตัวของชั้นเคลือบอีพอกซี

ครั้งที่	อุณหภูมิ (°C)	ความเข้มข้นของ SiO_2 (wt%)	ความเข้มข้นของ APTES (%v)	ปริมาณสารละลาย APTES (mL)	ปริมาณอนุภาคนาโนซิลิกา (g)
1	90	1	10	43.42	0.027
2	90	2	10	43.42	0.055
3	90	3	10	43.42	0.084

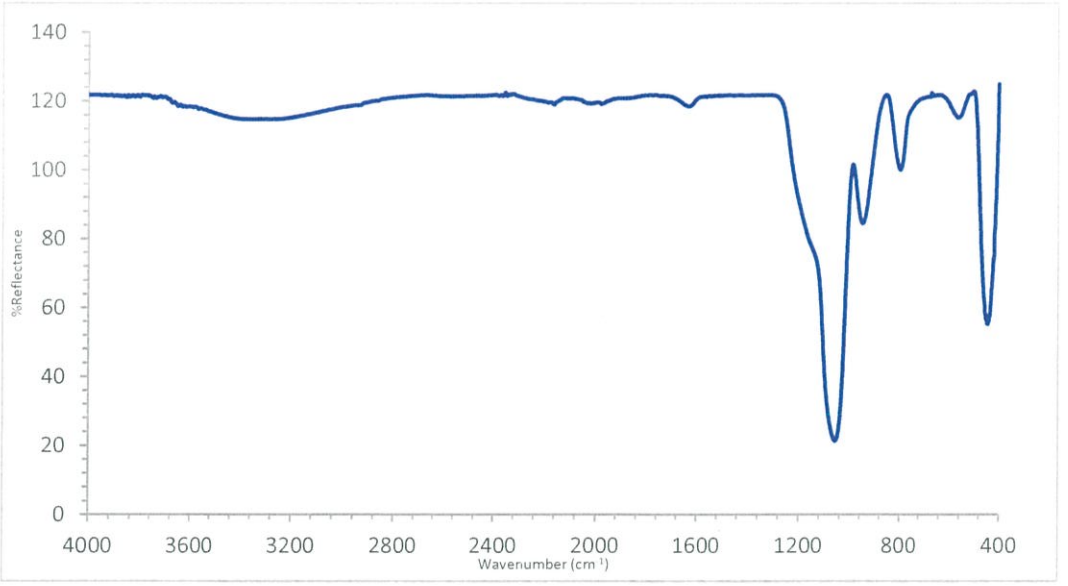
A.2 FTIR สเปกตรัมของ SiO_2 APTES-SiO_2 และBMI-SiO_2



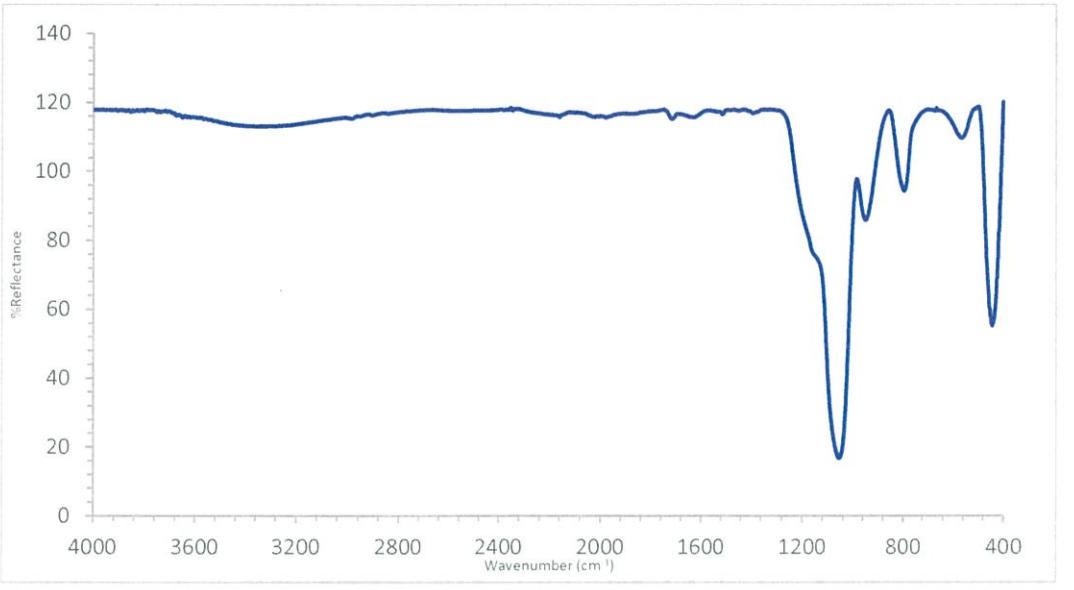
รูปที่ A.2.1 FTIR สเปกตรัมของ SiO_2



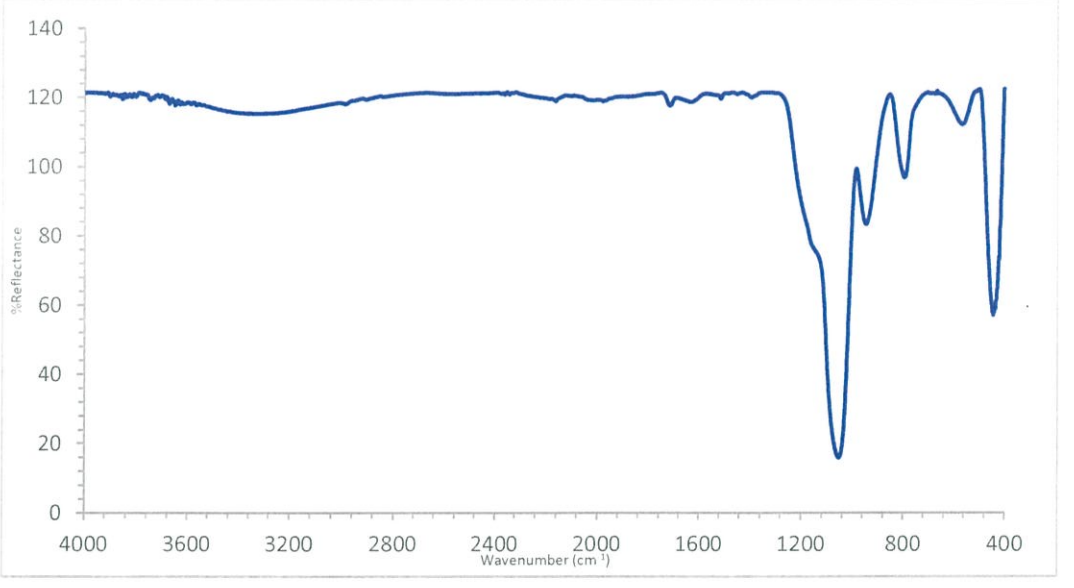
รูปที่ A.2.2 FTIR สเปกตรัมของ 10%v APTES-SiO_2



รูปที่ A.2.3 FTIR สเปกตรัมของ 20%v APTES-SiO_2



รูปที่ A.2.4 FTIR สเปกตรัมของ 10%v BMI-SiO_2



รูปที่ A.2.5 FTIR สเปกตรัมของ 20%v BMI-SiO_2

A.3 Swelling test

ตารางที่ A.3.1 ตารางแสดงผลต่างระหว่างก่อนและหลังแช่ตัวทำละลาย (เอทานอล)

APTES (v.%)	น้ำหนัก (g)		Swelling (%)
	ก่อนแช่สารละลาย	หลังแช่สารละลาย	
0	0.05241	0.04593	12.36405
10	0.04966	0.04551	8.35683
15	0.04171	0.03893	6.66507
20	0.05711	0.05545	2.90667
25	0.05508	0.05493	0.27233