

อีพอกซีวิทริเมอร์จากการเชื่อมขวางสองแบบที่ซ่อมแซมตัวเองได้ Self-Healable Epoxy Vitrimer Crosslinked With Dual-Networks

จตุรงค์ พรหมแพน (Jaturong Prompan)* ดร.พรนภา เกษมศิริ (Dr.Pornnapa Kasemsiri)^{1**}

(Received: July 12, 2022; Revised: October 17, 2022; Accepted: October 25, 2022)

บทคัดย่อ

อีพอกซีเป็นสารเคลือบที่ถูกใช้อย่างแพร่หลายสำหรับปกป้องความเสียหายบนวัสดุโลหะแต่โดยทั่วไปสารเคลือบอีพอกซีไม่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้เมื่อมีรอยแตกหรือรอยขีดข่วนบนชั้นเคลือบ เพื่อแก้ปัญหาเหล่านี้จึงได้มีการพัฒนาอีพอกซีชนิดใหม่ขึ้น อีพอกซีวิทริเมอร์มีฟังก์ชันอัจฉริยะ เช่น ซ่อมแซมตัวเอง แปรรูปซ้ำได้ สามารถเชื่อมตัวเองได้ เพื่อการใช้งานที่หลากหลาย ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสารเคลือบอีพอกซีวิทริเมอร์มีโครงข่ายแบบคู่ โดยใช้สารบ่ม 2 ชนิดสำหรับเตรียมอีพอกซีวิทริเมอร์ ได้แก่ น้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ (CNSL) และ 4-อะมิโนฟีนิลไดซัลไฟด์ (AFD) ผลการศึกษาผลกระทบของปริมาณ AFD ที่มีผลต่อการซ่อมแซมตัวเองและสมบัติอื่นๆ อีพอกซีวิทริเมอร์ที่บ่มด้วย CNSL และ AFD แสดงกระบวนการบ่ม 2 ช่วงคือ 161 - 170 °C และ 195 - 200 °C เวลาการคลายความเค้นลดลงเมื่อปริมาณ AFD เพิ่มขึ้น ที่ AFD ร้อยละ 30 ให้ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองสูงที่สุดคือ 96% ซึ่งอีพอกซีวิทริเมอร์ที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้สามารถประยุกต์ใช้งานอย่างอัจฉริยะ เช่น สารเคลือบ

ABSTRACT

Epoxy is a widely used coating for protecting metal materials, but epoxy coatings are generally not self-healing when there are cracks or scratches on the coating layer. To solve these problems, new kind of epoxy has been developed. Epoxy vitrimer has various smart functions such as self-healing, reprocessing, self-welding has been used for various applications. In this research, the epoxy vitrimer containing dual networks is studied. Two curing agents viz, cashew nut shell liquid (CNSL) and 4-aminophenyl disulfide (AFD) were used for preparation of epoxy vitrimer. The effect of AFD content on self-healing ability and other properties were investigated. The epoxy vitrimer cured with CNSL and AFD showed two-stages curing process at temperature of 161 - 170 °C and 195 - 200 °C. The stress relaxation time of epoxy vitrimer decreased with increasing AFD content. The highest self-healing efficiency was found to be 96% for epoxy vitrimer containing AFD 30 wt%. The self-healable epoxy vitrimer could be applied for smart applications such as coating.

คำสำคัญ: อีพอกซีวิทริเมอร์ การซ่อมแซมตัวเอง การคลายความเค้น

Keywords: Epoxy vitrimer, Self-healing, Stress relaxation

¹Corresponding author: pornkas@kku.ac.th

*นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

อีพอกซี (Epoxy) เป็นสารเคลือบและสารยึดติดที่การใช้งานทั้งในอุตสาหกรรมและในชีวิตประจำวัน เนื่องจากมีเสถียรภาพทางความร้อน มีความแข็งแรงเชิงกล เป็นฉนวนไฟฟ้าและทนต่อการกัดกร่อนทางเคมี อีพอกซีนำมาใช้อย่างแพร่หลายในรถยนต์ เครื่องบิน อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และของใช้ในครัวเรือน ในการใช้งานอีพอกซีสำหรับการเคลือบ ความเสียหายจากการขีดสีและการรับแรงทางกลส่งผลให้เกิดรอยแตกและรอยขีดข่วน ซึ่งนำไปสู่การกัดกร่อนส่งผลให้วัสดุอีพอกซีมีอายุการใช้งานที่สั้นลง [1-2] ในปัจจุบัน มีนักวิจัยจำนวนมากได้ทำการศึกษาและพัฒนาอีพอกซีเพื่อยืดอายุการใช้งาน วิทริเมอร์ (Vitriimer) เป็นวัสดุพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมเซตชนิดใหม่ที่เริ่มต้นพัฒนาโดย Leibler และคณะ [1,3] มีโครงสร้างตาข่ายเชื่อมขวางแบบพันธะโควาเลนต์ที่ปรับเปลี่ยนได้ (Covalent adaptable networks: CANs) ซึ่งส่งผลให้วิทริเมอร์สามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างและซ่อมแซมตัวเองได้โดยผ่านการกระตุ้นทางความร้อน วิธีการเตรียมอีพอกซีวิทริเมอร์มีหลากหลายวิธี เช่น การปรับเปลี่ยนพันธะเอสเทอร์ การปรับเปลี่ยนพันธะไดซัลไฟด์ การปรับเปลี่ยนพันธะอิมิน [1-2, 4] จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการใช้สารบ่มอีพอกซีจากน้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ (Cashew nut shell liquid: CNSL) ซึ่งเป็นสารบ่มชีวภาพที่เป็นผลพลอยได้จากการผลิตเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ สามารถสร้างการเชื่อมขวางของโครงสร้างตาข่ายด้วยพันธะเอสเทอร์โดยใช้หมู่คาร์บอกซิลิกจากกรดอะโรมาติกและมีการแลกเปลี่ยนพันธะเอสเทอร์ในช่วงอุณหภูมิ 165 -170 °C [5-7] ดังในงานวิจัยของ Kasemsiri และคณะ [8] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการบ่มของอีพอกซีที่บ่มด้วย CNSL มีปฏิกิริยาการบ่มอยู่ 2 พิก คือที่อุณหภูมิ 165-170 °C และ 230-235 °C โดยพิกแรกเป็นปฏิกิริยาการบ่มระหว่างหมู่อีพอกซีกับหมู่ไฮดรอกซิลจากคาร์ดานอลและคาร์ดอล รวมถึงหมู่คาร์บอกซิลิก และพิกที่สองเป็นปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนพันธะเอสเทอร์ของหมู่อีพอกซีกับหมู่คาร์บอกซิลิก นอกจากนี้ Lorwanishpaisarn และคณะ [9] ได้พัฒนาสารเคลือบจากอีพอกซีวิทริเมอร์/ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes: CNTs) โดยใช้สารบ่มด้วยสารชีวภาพ CNSL และกรดซิตริกพบช่วงอุณหภูมิการแลกเปลี่ยนพันธะเอสเทอร์ที่ 70-100 °C อีพอกซีวิทริเมอร์เสริมแรงด้วย 0.5 wt% ของท่อคาร์บอน (CNTs) มีประสิทธิภาพในการซ่อมแซมตัวเอง 97.34% ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงในช่วงความยาวคลื่น Near infrared (NIR) โดยแสง NIR จะถูกดูดซับด้วย CNT แล้วเปลี่ยนแสงเป็นพลังงานความร้อน ในการซ่อมแซมตัวเองจะใช้เวลาในการกระตุ้น 1 ชั่วโมง ในการพัฒนาอีพอกซีวิทริเมอร์ด้วยการแลกเปลี่ยนพันธะไดซัลไฟด์พบว่า CANs สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิที่ต่ำและควบคุมปฏิกิริยาได้ง่าย [1-2] Li และคณะ [10] ศึกษาการซ่อมแซมตัวเองของโครงสร้างตาข่ายอีพอกซีที่มีการปรับเปลี่ยนพันธะไดซัลไฟด์ด้วยอะโรมาติกอิมิน (4-AFD) ที่มีพันธะไดซัลไฟด์ ซึ่ง CANs สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิที่ 80 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามยังคงใช้เวลานานในการให้ความร้อนเพื่อกระตุ้นการซ่อมแซมตัวเอง ดังนั้นเพื่อลดเวลาในการซ่อมแซมตัวเอง Chen และ คณะ [11] ได้ทำการศึกษาการทำงานร่วมกันของ CANs ที่ได้จากพันธะเอสเทอร์และพันธะไดซัลไฟด์ พบว่าสามารถลดเวลาในการคลายความเค้นได้ ซึ่งทำให้พฤติกรรมที่เปลี่ยนจากของแข็งเป็นของเหลวเกิดได้ง่ายขึ้น ดังนั้นการใช้ CANs ที่ประกอบด้วยพันธะเอสเทอร์และพันธะไดซัลไฟด์ เป็นแนวทางการเพิ่มประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองของวิทริเมอร์และลดระยะเวลาสำหรับการใช้ความร้อนในการกระตุ้น ในงานวิจัยของ Wang และคณะ [12] ได้ทำการศึกษาอีพอกซีวิทริเมอร์ที่มี β -ไฮดรอกซิลเอสเทอร์และพันธะไดซัลไฟด์พบว่าเมื่ออีพอกซีวิทริเมอร์ที่มีพันธะร่วมกันระหว่างพันธะเอสเทอร์และพันธะไดซัลไฟด์ใช้เวลาในการคลายความเค้นน้อยกว่าอีพอกซีวิทริเมอร์ที่มีพันธะเดี่ยวและได้ทำการทดสอบการซ่อมแซมตัวเอง

พบว่าอีพอกซีอีพอกซีที่มีพันธะร่วมใช้เวลาในการซ่อมแซมตัวเองเร็วกว่าอีพอกซีอีพอกซีที่มีพันธะเดี่ยวซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อเวลาในการเกิดการคลายแล้วเค้นลดลง จะทำให้ประสิทธิภาพในการซ่อมแซมตัวเองเพิ่มขึ้นเนื่องจากการทำงานร่วมกันของไฮดรอกซิลเอสเทอร์และไดซัลไฟด์โดยแสดงประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองร้อยละ 80 เพียงใช้เวลา 10 นาที

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาและพัฒนาอีพอกซีอีพอกซีที่บ่มด้วย CNSL และ ADF ซึ่งเป็นการใช้ CANs ร่วมกันระหว่างพันธะเอสเทอร์และไดซัลไฟด์ ซึ่งจะทำการศึกษาปริมาณ AFD ที่ส่งผลต่อการเกิดการคลายความเค้นการซ่อมแซมตัวเอง และสมบัติทางกล

วิธีการวิจัย

1. วัสดุอุปกรณ์

อีพอกซี (Bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA) epoxy) จากบริษัท Aditya Birla Chemicals (Thailand), น้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ (Cashew nut shell liquid: CNSL) จากบริษัท มาบุญครองศิริชัย 25 จำกัด นครราชสีมา ประเทศไทย, 4-อะมิโนฟีนิลไดซัลไฟด์ (4-aminophenyl disulfide: 4-AFD) ความบริสุทธิ์ 98% มวลโมเลกุล 248.36 กรัม/โมล จากบริษัท Tokyo Chemical Industry (TCI) เอทานอล (Ethanol) จากบริษัท RCI Labscan Limited

2. วิธีทดลอง

ในการสังเคราะห์อีพอกซีอีพอกซีคอมโพสิต (EP/CNSL/4-AFD) จะเริ่มจากการละลาย CNSL 0.225 g ในเอทานอล 3 ml แล้วกวนเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเติม 4-AFD ที่ร้อยละ 0, 15, 20, 25, และ 30 แล้วกวนต่อเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเติมอีพอกซี 1.275 g แล้วกวนต่อเป็นเวลา 10 นาที นำสารละลาย EP/CNSL/4-AFD ที่ได้ ไปอบที่ 60, 80, 100, 120, 160 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และที่ 200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยชิ้นงานให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง

3. ทดสอบสมบัติของสารเคลือบอีพอกซีอีพอกซีคอมโพสิต

3.1 ศึกษาปฏิกิริยาการบ่มของอีพอกซีอีพอกซีคอมโพสิต (EP/CNSL/4-AFD) ด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC) รุ่น Polyma 214 Netzsch อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min จากอุณหภูมิ 50 ถึง 250 °C ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน

3.2 วิเคราะห์ปริมาณการละลายของชิ้นงานในตัวทำละลายคลอโรฟอร์มที่เกิดจากการเชื่อมขวางที่ไม่สมบูรณ์ ตามมาตรฐาน ASTM D 2765-95 โดยทดสอบหาการสูญเสียน้ำหนักหลังจากการสกัดด้วยคลอโรฟอร์มที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นงานมากรองโดยใช้กระดาษกรองและนำชิ้นงานไปอบที่ 110 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ร้อยละการสกัดของชิ้นงานจะคำนวณตามสมการที่ 1

$$\% \text{Extraction} = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ W_0 คือน้ำหนักชิ้นงานเริ่มต้น และ W_d คือน้ำหนักชิ้นงานหลังแช่และอบชิ้นงาน

3.3 วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของวัสดุเชิงกลด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) รุ่น TA-Q800 ใช้โหมด Stress relaxation ด้วยความเครียด 0.1% ที่อุณหภูมิ 140 และ 170 °C โดยมีอัตราการให้ความร้อน 2 °C/min จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการศึกษา เพื่อสังเกตโมดูลัสการผ่อนคลายที่เป็นฟังก์ชันกับเวลา โดยเตรียมชิ้นงานอีพอกซีอีพ็อกซีคอมโพสิตที่มีปริมาณ AFD ที่ร้อยละ 0, 15, 20, 25, และ 30 โดยมีขนาดกว้าง 0.5 cm ยาว 3 cm และหนา 600 µm

3.4 วิเคราะห์ความสามารถในการซ่อมแซมตัวเอง ทดสอบโดยการสร้างรอยขีดบนชิ้นงาน จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 140 และ 170 °C ทำการบันทึกภาพรอยขีดบนชิ้นงานก่อนและหลังให้ความร้อน จากนั้นใช้โปรแกรม ImageJ ช่วยในการวิเคราะห์ความกว้างของรอยขีดบนชิ้นงาน โดยความสามารถในการซ่อมแซมตัวเองสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 2

$$\text{Self-healing ability} = \frac{L_h - L_i}{L_i} \times 100 \quad (2)$$

เมื่อ L_i คือ ความกว้างเริ่มต้นของชิ้นงานที่มีรอยขีด และ L_h คือ ความกว้างของชิ้นงานที่ซ่อมแซมตัวเองหลังกระตุ้นด้วยความร้อน

ผลการวิจัย

1. การวิเคราะห์พฤติกรรมการบ่มอีพอกซีอีพ็อกซีคอมโพสิต

การศึกษาพฤติกรรมการบ่มอีพอกซีอีพ็อกซีคอมโพสิตที่บ่มด้วย CNSL และ AFD ด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC) จากอุณหภูมิ 50 ถึง 250 °C แสดงในภาพที่ 1a การบ่มอีพอกซีอีพ็อกซีคอมโพสิตพบว่ามีพีคปฏิกิริยาการบ่ม 2 ช่วงอุณหภูมิ โดยพีคแรกพบที่อุณหภูมิ 161 ถึง 170 °C ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่อีพอกซีกับหมู่คาร์บอกซิลิก รวมถึงหมู่ไดฮีดรอล และช่วงที่สองพบที่อุณหภูมิ 195 ถึง 200 °C ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่อีพอกซีกับหมู่ไฮดรอกซิล โดยจะพบว่าช่วงอุณหภูมิทั้ง 2 ช่วง มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการบ่มที่ไม่ต่างกันมากเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณ AFD ดังในงานวิจัยของ Memon และคณะ [13] ได้รายงานผลการบ่มอีพอกซีกับการประกอบไดฮีดรอลพบอุณหภูมิการบ่มอยู่ที่ช่วง 120 ถึง 170 °C และในงานวิจัยของ Kasemsiri และคณะ [8] ได้ศึกษาบ่มอีพอกซีกับ CNSL พบว่าเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของหมู่อีพอกซีกับหมู่คาร์บอกซิลิกจากกรดอะนาคาร์ดิกและเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของหมู่อีพอกซีกับหมู่ไฮดรอกซิลจากคาร์ดานอลและคาร์ดอล โดยพบที่ 165–170 °C และ 230–235 °C ตามลำดับ และยังพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ AFD ความสูงของพีคและพื้นที่ใต้กราฟจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีการเกิดพอลิเมอร์ไโซไซม์ที่เพิ่มขึ้นหรือมีการสร้างโครงข่ายของพันธะไดฮีดรอลเพิ่มขึ้น จากภาพที่ 1b หลังการนำชิ้นงานไปบ่มที่ 60, 80, 100, 120, 160 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และที่ 200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าไม่มีพื้นที่ใต้กราฟเกิดขึ้นแสดงถึงการบ่มที่สมบูรณ์ของอีพอกซีอีพ็อกซีคอมโพสิตตามสภาวะที่กำหนด

2. ความสามารถในการสร้างโครงข่ายของอีพอกซีอีพ็อกซีคอมโพสิต

การศึกษาความสามารถในการสร้างโครงข่ายของอีพอกซีอีพ็อกซีคอมโพสิตที่บ่มด้วย CNSL และ AFD ทดสอบโดยวิธีการสกัดตามมาตรฐาน ASTM D 2765 โดยทำการแช่ชิ้นงานอีพอกซีอีพ็อกซีคอมโพสิตที่มีปริมาณของ AFD ร้อยละ 0, 15, 20, 25, และ 30 ด้วยตัวทำละลายคลอโรฟอร์มเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากภาพที่ 2 หลังการแช่คลอโรฟอร์มพบว่าอีพอกซีอีพ็อกซีคอมโพสิตที่ AFD ร้อยละ 0

เกิดการแตกและบางส่วนของชิ้นงานละลายในคลอโรฟอร์ม อีพอกซีอีพ็อกซีที่ AFD ร้อยละ 15 เกิดการแตกเพียงเล็กน้อยแต่ไม่มีกรละลายในคลอโรฟอร์ม เนื่องจากคลอโรฟอร์มสามารถแทรกตัวเข้าไปในชิ้นงานและโครงสร้างตาข่ายของชิ้นงานแสดงถึงโครงสร้างตาข่ายของชิ้นงานที่มีการเชื่อมต่อกันแบบไม่ต่อเนื่อง ส่วนอีพอกซีอีพ็อกซีที่ AFD ร้อยละ 20, 25, และ 30 ไม่เกิดการแตกหรือละลายในคลอโรฟอร์ม เนื่องจากชิ้นงานมีการเชื่อมขวางกันที่ดี การแทรกตัวของคลอโรฟอร์มจึงไม่สามารถทำให้ชิ้นงานเกิดการแตกหักได้ [8] โดยผลทดสอบร้อยละการสกัดด้วยตัวทำละลายแสดงดังภาพที่ 3 พบว่าร้อยละของการสกัดมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ AFD เพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดการสร้างโครงข่ายของอีพอกซีอีพ็อกซีกับพันธะไดซัลไฟด์ที่เพิ่มขึ้นสำหรับการนำชิ้นงานไปทดสอบการคลายความเค้นจะนำชิ้นงานที่มี AFD ร้อยละ 15 ถึง 30 ไปทดสอบ ในกรณีชิ้นงานที่มี AFD ร้อยละ 0 ซึ่งเกิดการเชื่อมขวางภายในโครงข่ายที่ไม่สมบูรณ์จะไม่นำไปศึกษาต่อ

3. พฤติกรรมการคลายความเค้นของอีพอกซีอีพ็อกซีคอมโพสิต

การศึกษาพฤติกรรมการคลายความเค้นของอีพอกซีอีพ็อกซีด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) ที่อุณหภูมิ 140 และ 170 °C ดังแสดงในภาพที่ 4a และ 4b พบว่าอีพอกซีอีพ็อกซีที่เติม AFD ร้อยละ 25 และ 30 มีการคลายความเค้น (G/G_0) ของชิ้นงานที่ลดลงถึง 0.37 ซึ่งแสดงถึงลักษณะการเป็นอีพ็อกซี โดยเวลาในการเกิดการคลายความเค้นที่ 0.37 จะมีค่า 16 และ 8 นาที่ สำหรับปริมาณ AFD ร้อยละ 25 และเวลาในการคลายความเค้นจะลดลงที่ 9 และ 7.8 นาที่ เมื่อเพิ่มปริมาณ AFD เป็นร้อยละ 30 ทั้งนี้เมื่อเพิ่มปริมาณ AFD จะส่งผลให้เกิดการทำงานร่วมกันระหว่างพันธะเอสเทอร์และพันธะไดซัลไฟด์ ทำให้มีการจัดเรียงโครงข่ายที่สามารถผันกลับได้ง่ายจึงสามารถลดเวลาการคลายความเค้นได้ [11] เมื่อเปรียบเทียบเวลาในการคลายความเค้นที่อุณหภูมิ 140 และ 170 °C จะพบว่าเวลาในการคลายความเค้นที่อุณหภูมิ 170 °C จะมีค่าน้อยกว่า เนื่องจากเวลาในการคลายความเค้นจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นตามสมการอาร์เรเนียสดังสมการที่ 3

$$\ln(\tau^*) = E_a/RT + \ln(\tau_0) \quad (3)$$

เมื่อ τ^* คือเวลาการคลายความเค้น (วินาที) T คืออุณหภูมิ (K) E_a คือพลังงานกระตุ้น (kJ/mol) และ R คือค่าคงที่ของแก๊ส

4. ประสิทธิภาพในการซ่อมแซมตัวเองของอีพอกซีอีพ็อกซีคอมโพสิต

การศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเองของอีพอกซีอีพ็อกซีที่มีร้อยละของ AFD จากร้อยละ 15 ถึง 30 ทดสอบโดยการสร้างรอยขีดบนชิ้นงานจากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 140 และ 170 °C จากภาพที่ 5 พบว่าการเติม AFD ที่ร้อยละ 15 ถึง 20 ไม่สามารถซ่อมแซมตัวเองในทุกอุณหภูมิ เนื่องจากโครงสร้างตาข่ายเชื่อมขวางแบบพันธะโควาเลนต์ที่ปรับเปลี่ยนได้ของเอสเทอร์ฟิเคชันและไดซัลไฟด์ไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ ส่งผลให้ไม่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ ส่วนการเติม AFD ร้อยละ 25 และ 30 สามารถเกิดการซ่อมแซมตัวเองได้ เนื่องจากโครงสร้างตาข่ายเชื่อมขวางแบบพันธะโควาเลนต์ที่ปรับเปลี่ยนได้ของเอสเทอร์ฟิเคชันและไดซัลไฟด์เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ รวมถึงมีการจัดเรียงตัวที่ดีส่งผลให้มีการซ่อมแซมตัวเองเกิดขึ้น จากภาพที่ 6 พบว่าเมื่อปริมาณของ AFD เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 25 เป็น 30 ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองของอีพอกซีอีพ็อกซีจะเพิ่มขึ้นและพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 140 เป็น 170 °C จะใช้เวลาในการซ่อมแซมตัวเองลดลงและประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองของอีพอกซีอีพ็อกซีจะเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากการเพิ่มพลังงานในการกระตุ้นให้เกิด CANs และ

การทำงานร่วมกันของพันธะเอสเทอร์และพันธะไดซัลไฟด์ทำให้การจัดเรียงโครงข่ายเกิดเร็วขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการซ่อมแซมตัวเองเพิ่มสูงขึ้น โดยพบว่าที่ AFD ร้อยละ 30 ให้ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองสูงที่สุดคือที่ร้อยละ 96 ในเวลา 30 นาที

สรุป

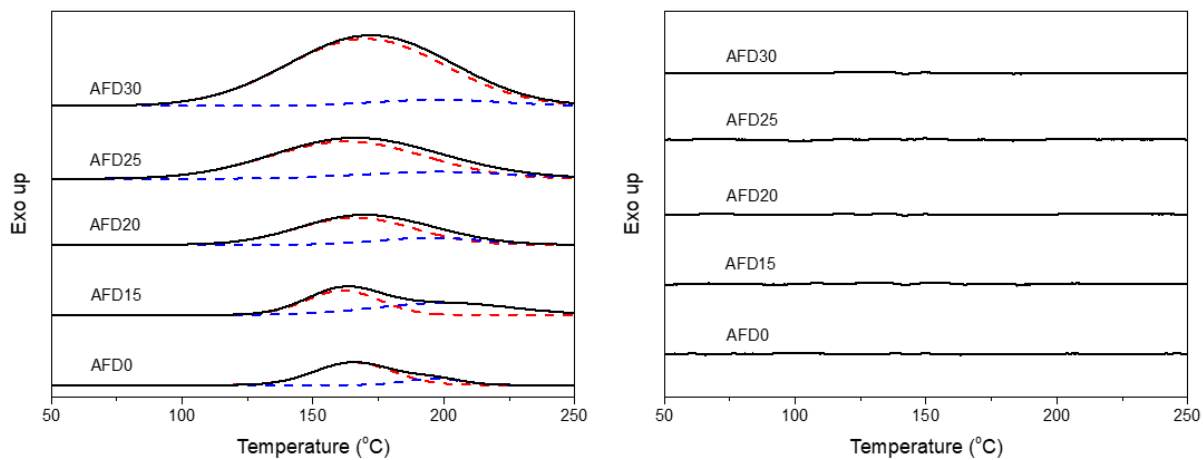
จากการศึกษาและพัฒนาอีพอกซีวทริเมอร์ที่บ่มด้วย CNSL และ AFD (EP/CNSL/AFD) โดยศึกษาปริมาณการเติม AFD ที่ร้อยละ 0, 15, 20, 25, และ 30 เพื่อลดเวลาในการเกิดการคลายความเค้น เสริมความสามารถในการซ่อมแซมตัวเอง และสมบัติทางกล การศึกษาพฤติกรรมการบ่มอีพอกซีวทริเมอร์พบว่าการบ่มที่อุณหภูมิ 161 ถึง 170 °C เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่อีพอกซีกับหมู่คาร์บอกซิลิกและหมู่ไดซัลไฟด์ และช่วงที่สองพบที่อุณหภูมิ 195 ถึง 200 °C เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่อีพอกซีกับหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งเมื่อเพิ่มปริมาณ AFD ความสูงของพีคที่ AFD ร้อยละ 30 จะเพิ่มขึ้นเนื่องจากการสร้างโครงข่ายของพันธะไดซัลไฟด์เพิ่มขึ้น หลังการบ่มพบว่าไม่มีพื้นที่ได้กราฟเกิดขึ้น แสดงถึงการบ่มที่สมบูรณ์ของอีพอกซีวทริเมอร์ การศึกษาความสามารถในการสร้างโครงข่ายของอีพอกซีวทริเมอร์ที่ AFD ร้อยละ 0 เกิดการแตกและบางส่วนของชิ้นงานละลายในคลอโรฟอร์ม อีพอกซีวทริเมอร์ที่ AFD ร้อยละ 15 เกิดการแตกเพียงเล็กน้อยแต่ไม่มีการละลายในคลอโรฟอร์ม ส่วนอีพอกซีวทริเมอร์ที่ AFD ร้อยละ 20, 25, และ 30 ไม่เกิดการแตกหรือละลายในคลอโรฟอร์ม โดยเมื่อปริมาณ AFD เพิ่มขึ้นร้อยละของการสกัดมีแนวโน้มลดลง การศึกษาพฤติกรรมการคลายความเค้นของอีพอกซีวทริเมอร์พบว่าอีพอกซีวทริเมอร์ที่เติม AFD ร้อยละ 25 และ 30 มีการคลายความเค้น (G/G_0) ของชิ้นงานที่ลดลงถึง 0.37 โดยเวลาในการเกิดการคลายความเค้นที่ 0.37 จะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ AFD เพิ่มขึ้น การศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเองของอีพอกซีวทริเมอร์พบว่าที่ AFD ร้อยละ 25 และ 30 สามารถซ่อมแซมตัวเองได้เมื่อปริมาณของ AFD เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 25 เป็น 30 ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองของอีพอกซีวทริเมอร์จะเพิ่มขึ้นและเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 140 เป็น 170°C จะใช้เวลาในการซ่อมแซมตัวเองลดลงและประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองของอีพอกซีวทริเมอร์จะเพิ่มสูงขึ้น โดยพบว่าที่ AFD ร้อยละ 30 ให้ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองสูงที่สุดคือที่ร้อยละ 96 ในเวลา 30 นาที ดังนั้นจากการศึกษาและวิเคราะห์งานวิจัยจึงสรุปได้ว่า อีพอกซีวทริเมอร์ที่บ่มด้วย CNSL และ AFD สามารถเสริมการซ่อมแซมตัวเองและลดเวลาในการเกิดการคลายความเค้นโดยที่ AFD ร้อยละ 30 ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุด สำหรับลดเวลาในการเกิดการคลายความเค้นและความสามารถในการซ่อมแซมตัวเอง

เอกสารอ้างอิง

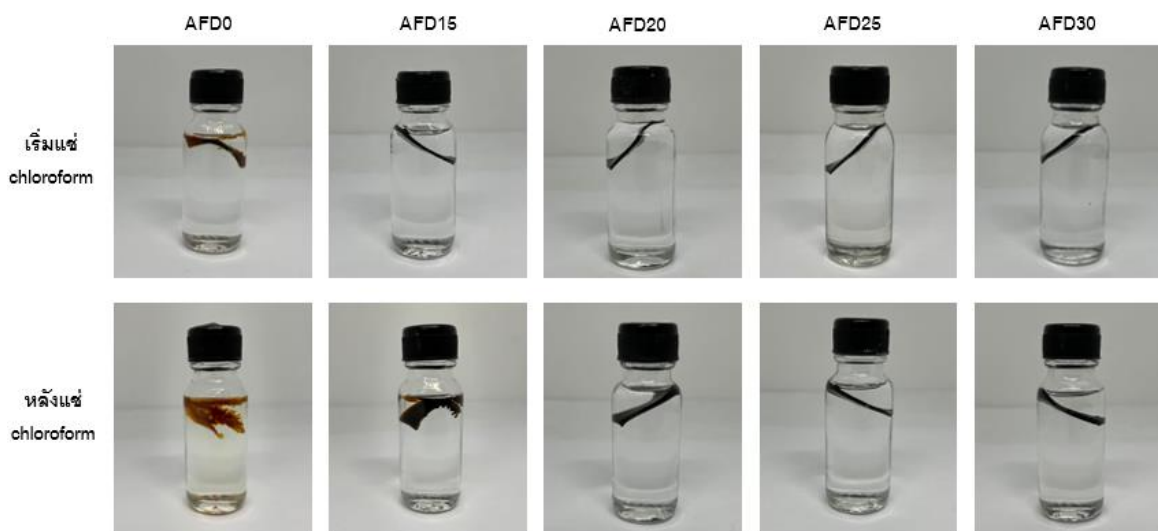
1. Yang Y, Xu Y, Ji Y, Wei Y. Functional epoxy vitrimers and composites. *Prog Mater Sci* [Online] 2021; 120(June 2020): 100710. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100710>
2. Capricho JC, Fox B, Hameed N. Multifunctionality in Epoxy Resins. *Polym Rev* [Online] 2020; 60(1): 1–41. Available from: <https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1650063>
3. Legrand A, Soulié-Ziakovic C. Silica-Epoxy Vitriimer Nanocomposites. *Macromolecules* 2016; 49(16): 5893–5902.
4. Denissen W, Winne JM, Du Prez FE. Vitrimers: Permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chem Sci* 2016; 7(1): 30–38.



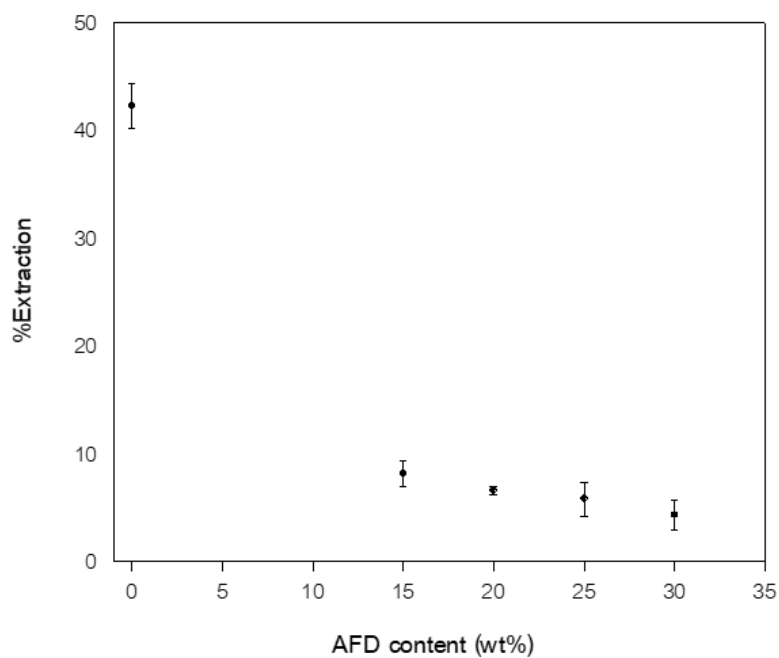
5. Kasemsiri P, Neramittagapong A, Chindaprasirt P. Graphical abstract SC. Elsevier BV [Online] 2014; . Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.11.031>
6. Rwahwire S, Tomkova B, Periyasamy AP, Kale BM. Green thermoset reinforced biocomposites [Online]. Green Composites for Automotive Applications. Elsevier Ltd; 2018. 61–80 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102177-4.00003-3>
7. Lorwanishpaisarn N, Kasemsiri P, Srikhao N, Son C, Kim S, Theerakulpisut S, et al. Carbon fiber/epoxy vitrimer composite patch cured with bio-based curing agents for one-step repair metallic sheet and its recyclability. *J Appl Polym Sci* 2021; 138(47): 1–12.
8. Kasemsiri P, Neramittagapong A, Chindaprasirt P. Erratum: Curing kinetic, thermal and adhesive properties of epoxy resin cured with cashew nut shell liquid (*Thermochimica Acta* (2014) 600C (20-27)). *Thermochim Acta* 2015; 608: 76.
9. Lorwanishpaisarn N, Srikhao N, Jetsrisuparb K, Knijnenburg JTN, Theerakulpisut S, Okhawilai M, et al. Self-healing Ability of Epoxy Vitrimer Nanocomposites Containing Bio-Based Curing Agents and Carbon Nanotubes for Corrosion Protection. *J Polym Environ* [Online] 2021; (0123456789). Available from: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02213-3>
10. Li B, Zhu G, Hao Y, Ren T. An investigation on the performance of epoxy vitrimers based on disulfide bond. *J Appl Polym Sci* 2022; 139(5): 1–11.
11. Chen M, Zhou L, Wu Y, Zhao X, Zhang Y. Rapid Stress Relaxation and Moderate Temperature of Malleability Enabled by the Synergy of Disulfide Metathesis and Carboxylate Transesterification in Epoxy Vitrimers. *ACS Macro Lett* 2019; 8(3): 255–260.
12. Wang M, Gao H, Wang Z, Mao Y, Yang J, Wu B, et al. Rapid self-healed vitrimers via tailored hydroxyl esters and disulfide bonds. *Polymer (Guildf)* 2022; 248(December 2021).
13. Memon H, Wei Y. Welding and reprocessing of disulfide-containing thermoset epoxy resin exhibiting behavior reminiscent of a thermoplastic. *J Appl Polym Sci* 2020; 137(47): 1–10.



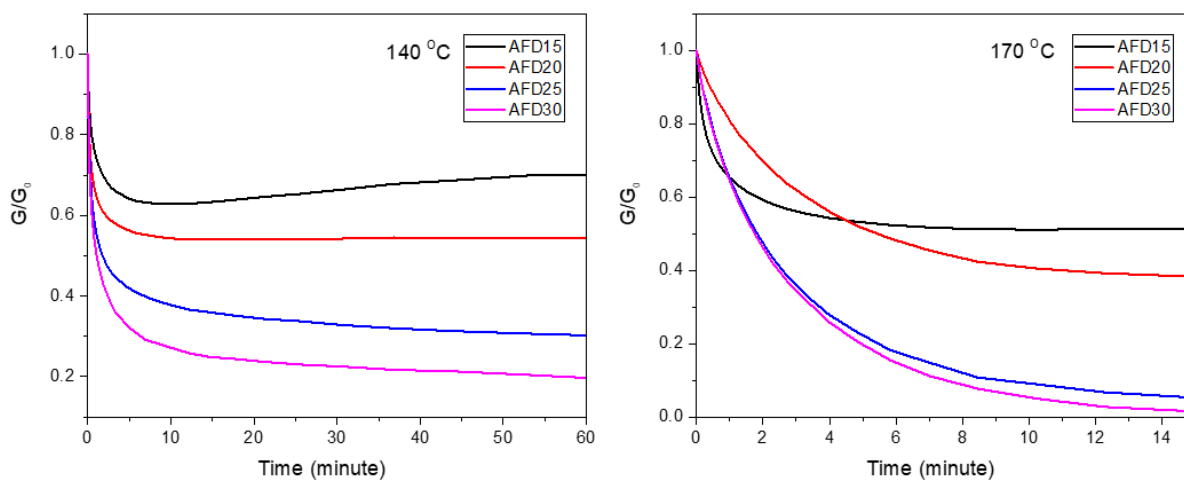
ภาพที่ 1 DSC thermograms ของอีพอกซีไตรเมอร์ที่บ่มด้วย CNSL และ AFD (a) ก่อนบ่ม และ (b) หลังบ่ม



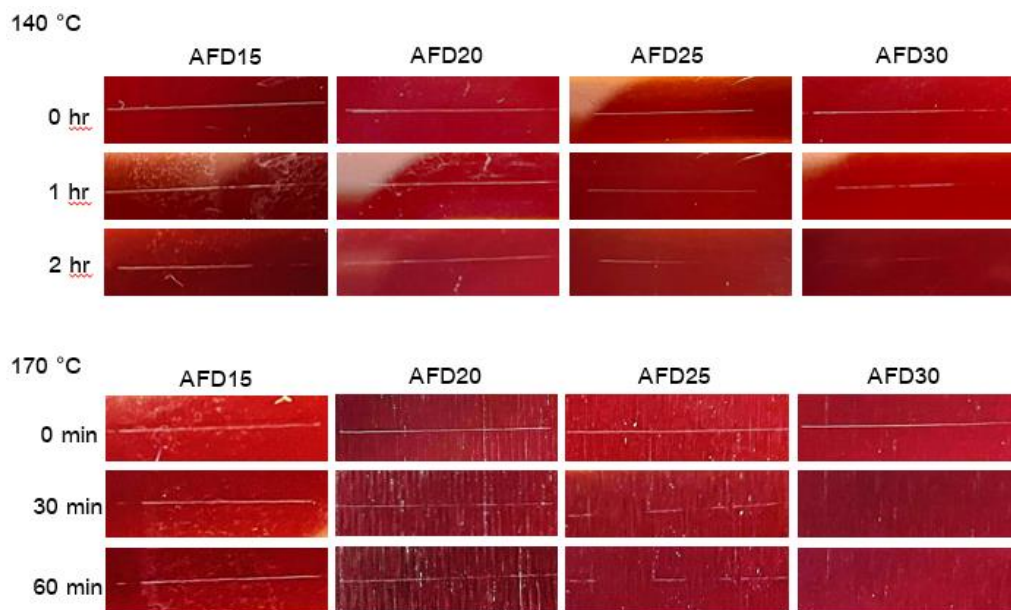
ภาพที่ 2 ชิ้นงานอีพอกซีไตรเมอร์ที่ปริมาณ AFD ร้อยละ 0 ถึง 30 ก่อนและหลังแช่คลอโรฟอร์ม 24 ชั่วโมง



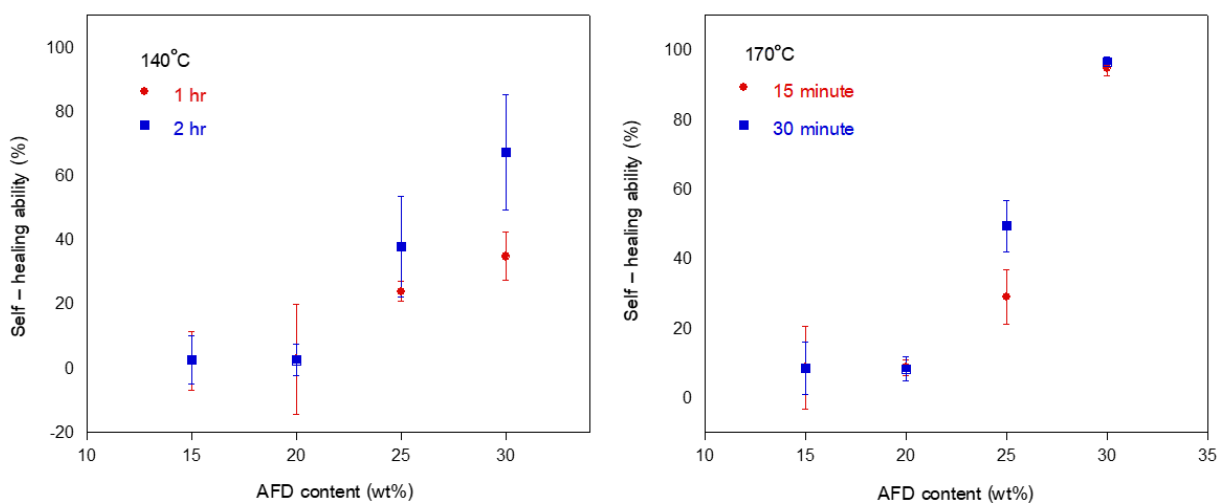
ภาพที่ 3 ร้อยละการสกัดที่ปริมาณ AFD ร้อยละ 0 ถึง 30



ภาพที่ 4 พฤติกรรมการคลายความเค้นของอีพอกซีอีทรีโมอร์ที่ปริมาณ AFD ร้อยละ 15 ถึง 30
ที่อุณหภูมิ (a) 140 และ (b) 170 °C



ภาพที่ 5 ชิ้นงานอีพอกซีวารีเมอร์ที่ปริมาณ AFD ร้อยละ 15 ถึง 30 ก่อนและหลังให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 140 และ 170 °C



ภาพที่ 6 ความสามารถในการซ่อมแซมตัวเองของอีพอกซีวารีเมอร์ที่ปริมาณ AFD ร้อยละ 15 ถึง 30 ที่อุณหภูมิ (a) 140 และ (b) 170 °C