

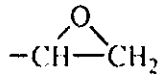
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.1.1 อีพ็อกซีเรซินและสารทำให้แข็ง

คำว่า "อีพ็อกซีเรซิน" (epoxy resins) ถูกนำมาใช้กับพรีพอลิเมอร์ (prepolymers) และเรซินที่ถูกรอบแล้ว (cured resins) ส่วนที่เป็นพรีพอลิเมอร์จะประกอบด้วยโครงสร้างทางเคมีที่วงไวต่อการทำปฏิกิริยาที่เรียกว่า หมู่อีพ็อกซี (epoxy group) ดังแสดงในรูปที่ 1.1 เมื่อเรซินถูกรอบ หมู่อีพ็อกซีจะทำปฏิกิริยาจนไม่ปรากฏในพอลิเมอร์แล้ว แต่ยังคงเรียกพอลิเมอร์ที่ได้นี้ว่าอีพ็อกซีเรซิน อีพ็อกซีเรซินมีราคาค่อนข้างแพงกว่าเรซินอื่นๆ ดังนั้นการใช้อีพ็อกซีเรซินทำเป็นผลิตภัณฑ์ จึงถูกเลือกใช้ในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเพิ่มมูลค่า



รูปที่ 1.1

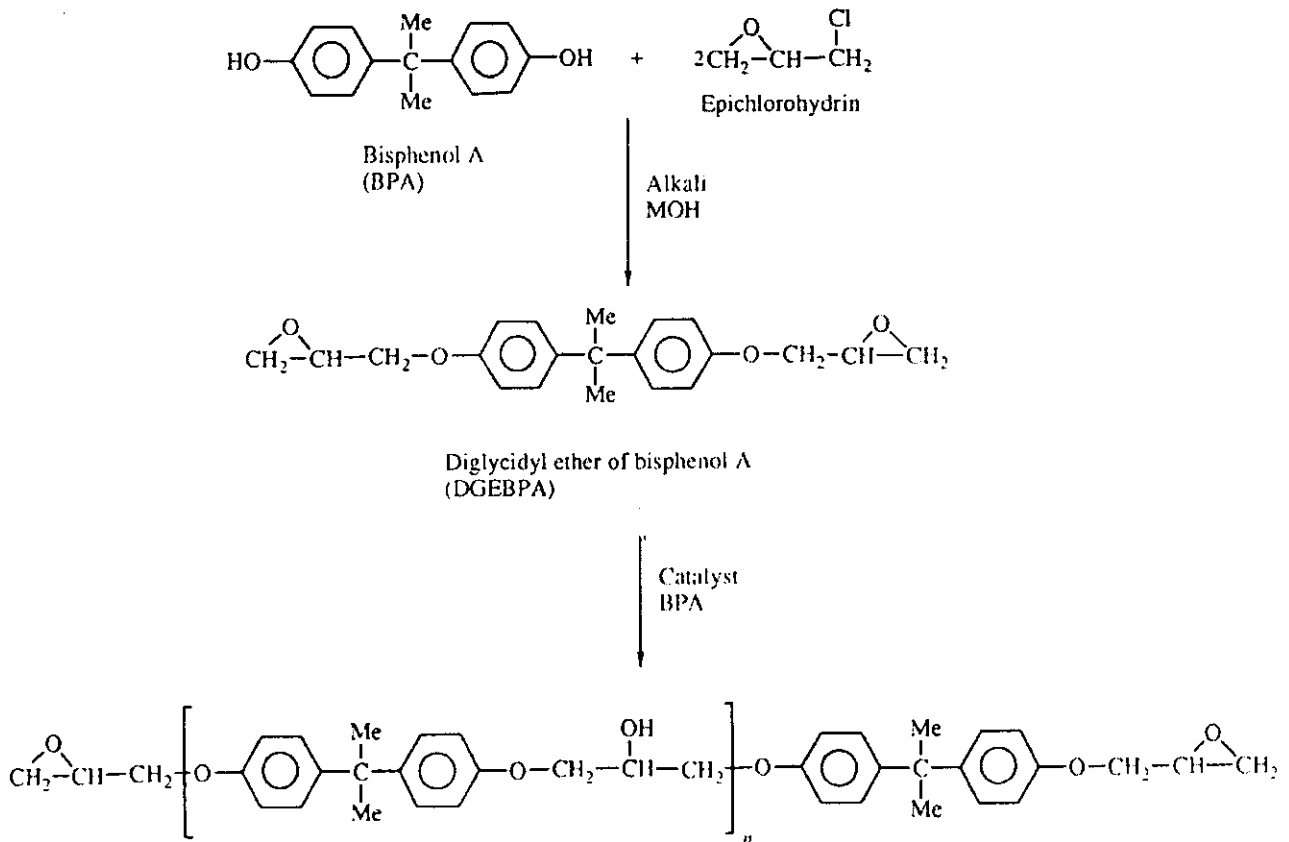
โครงสร้างทางเคมีของหมู่อีพ็อกซี

อีพ็อกซีเรซินสังเคราะห์ได้เป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1891 มีการจดสิทธิบัตรในทศวรรษที่ 1930 และนำมาผลิตเชิงพาณิชย์ในราวทศวรรษที่ 1940 อีพ็อกซีเรซินชนิดแรกที่ผลิตทางการค้าได้มาจากการทำปฏิกิริยาของ bisphenol A และ epichlorohydrin นิยมเรียกว่า BPA-epoxy resins หรือ DGEBA (รูปที่ 1.2) และยังคงเป็นชนิดที่มีการใช้กันมากในปัจจุบันนี้ อีพ็อกซีเรซินมีการใช้งานหลากหลาย มากกว่า 50% เป็นงานด้านสารเคลือบผิว ถัดมาเป็นงานด้านวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ วัสดุคอมโพสิต และกาว ตามลำดับ ตารางที่ 1.1 แสดงค่าน้ำหนักโมเลกุลของ DGEBA ที่มีขนาดต่างๆกัน

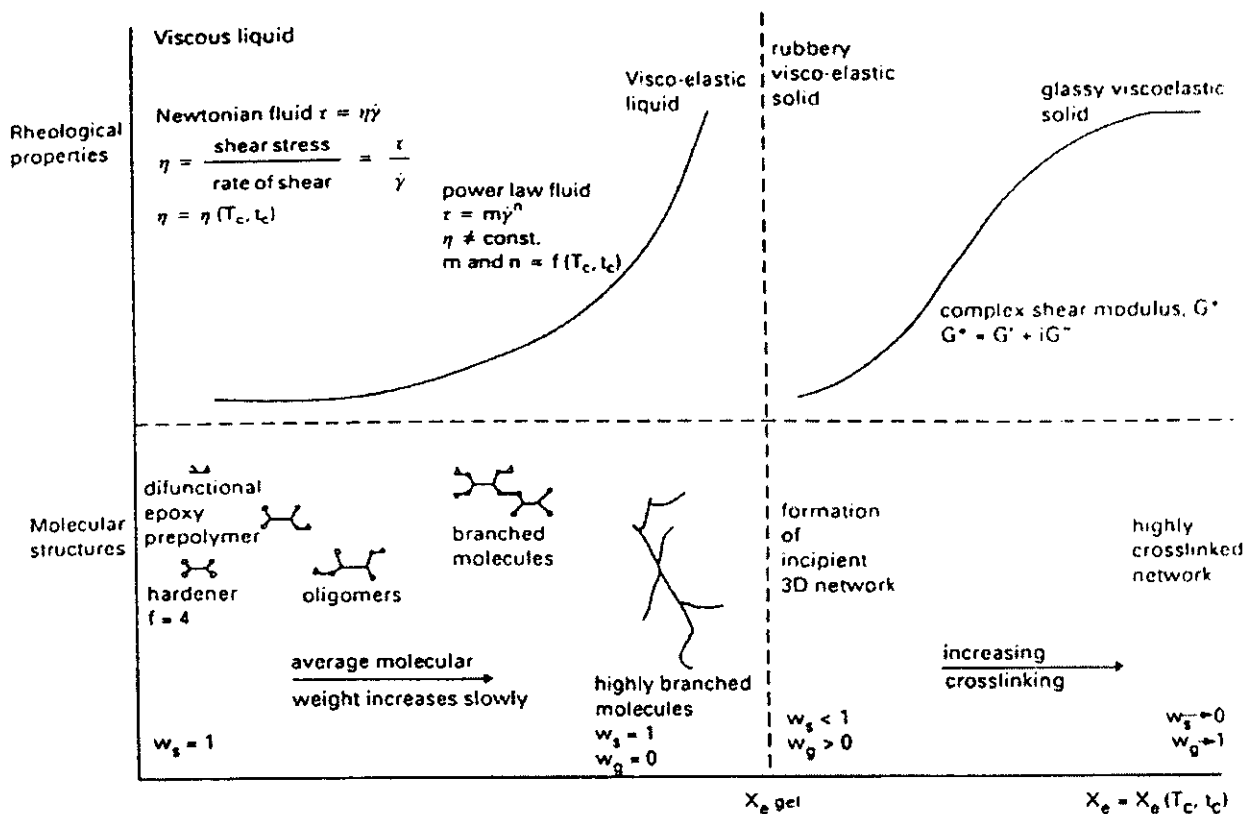
ตารางที่ 1.1 น้ำหนักโมเลกุล (M_n) ของ DGEBA แบบอุดมคติ [1]

n	M_n (340 + 284n)	No. of hydroxyl groups	Epoxy equivalent weight
0	340	0	170
1	624	1	312
2	908	2	454
10	3180	10	1590

การอบ (cure) อีพ็อกซีเรซินจะเกี่ยวข้องกับการเกิดร่างแหสามมิติ โดยการเกิดปฏิกิริยากับสารทำให้แข็ง (hardeners) การเกิดปฏิกิริยาระหว่างการอบค่อนข้างซับซ้อน ประกอบด้วยหลายขั้นตอนที่ดำเนินอย่างต่อเนื่อง ดังแสดงในรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.2 โครงสร้างทางเคมีและการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง bisphenol A และ epichlorohydrin [1]



รูปที่ 1.3 สถานะของอีพ็อกซีเรซินในช่วงต่าง ๆ ระหว่างการอบ [1]

ขอบเขตของการเกิดปฏิกิริยา (the extent of reaction, X_e) สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$X_e = \frac{E_0 - E(t_c)}{E_0}$$

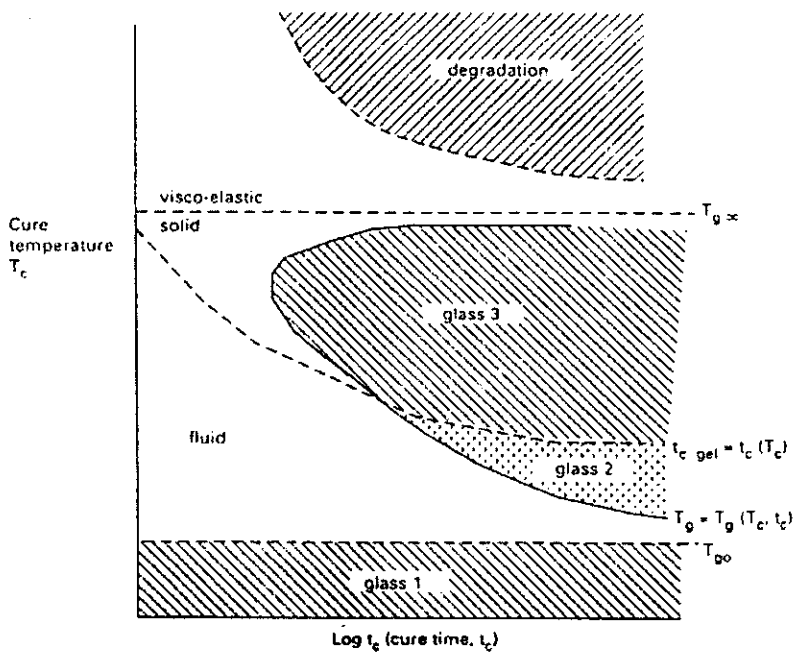
เมื่อ E_0 = ความเข้มข้นเริ่มต้นของหมู่ฟังก์ชัน
 $E(t_c)$ = ความเข้มข้นของหมู่ฟังก์ชันที่เวลาอบ t_c ณ อุณหภูมิอบ T_c

สัดส่วนที่ละลายได้ (the sol fraction, w_s) และที่เกิดเป็นเจลหรือส่วนที่ละลายไม่ได้ (the gel fraction, w_{gel}) สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$w_s = \frac{\text{weight of soluble molecules}}{\text{total weight of the sample}}$$

$$w_{gel} = \frac{\text{weight of cross-linked network, gel}}{\text{total weight of the sample}}$$

ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างหมู่ฟังก์ชันของอีพ็อกซีและสารทำให้แข็ง จะได้โมเลกุลที่มีขนาดโตขึ้นและเป็นกึ่งกันมากขึ้นเรื่อยๆ แต่ในภาพรวมน้ำหนักโมเลกุลยังไม่สูงมากนักที่จะจัดเป็นพอลิเมอร์ได้ จุดวิกฤตคือการเกิดเจล (gelation) ซึ่งเป็นเวลาที่ทุกโมเลกุลเกิดเป็นกึ่งกันและเริ่มเกิดโครงสร้างร่างแห อีพ็อกซีเรซินสามารถละลายในตัวทำละลายได้ก่อนที่จะเกิดเป็นเจล แต่จะไม่ละลายในตัวทำละลายหลังจากเกิดเป็นเจลแล้ว ที่จุดเจล (gel point) ยังคงมีโมเลกุลเล็กๆบางส่วนของที่ยังไม่เป็นร่างแห ทำให้สามารถละลายในตัวทำละลาย ดังนั้น ที่จุดเจลจะมีอีพ็อกซีทั้งที่ละลายได้และไม่ละลายในตัวทำละลาย ในขณะที่เรซินถูกอบต่อไป เรซินจะมีอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน (glass transition temperature, T_g) สูงขึ้นเรื่อยๆ ภาพแทรนซิชันระหว่างเวลาอบและอุณหภูมิอบแสดงในรูปที่ 1.4



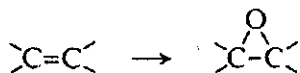
รูปที่ 1.4 โดอะแกรม time-temperature-transition (TTT) ของอีพ็อกซีเรซิน [1]

เคมีของหมู่อีพอกซี

มีวิธีการสังเคราะห์วงแหวนอีพอกซีอยู่หลายวิธีดังแสดงในตารางที่ 1.2 วิธีการที่ใช้ในทางการค้ามากที่สุดคือ การทำปฏิกิริยาระหว่างฮาโลไฮดรินและหมู่ไฮดรอกซิล และการเกิดออกซิเดชันของสารประกอบที่ไม่อิ่มตัวด้วยเปอร์ออกไซด์

ตารางที่ 1.2 ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์หมู่อีพอกซี [1]

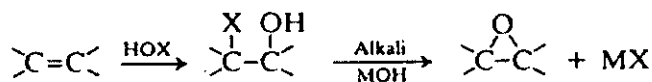
1. Oxidation of alkenes



- a. Direct oxidation $\text{O}_2/\text{catalyst, Ag}/100\text{--}500^\circ\text{C}$
- b. Inorganic oxidants e.g. chromic acid/permanganate
- c. Organic peroxides peroxy acids, $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OOH}$
- d. Hydrogen peroxide H_2O_2

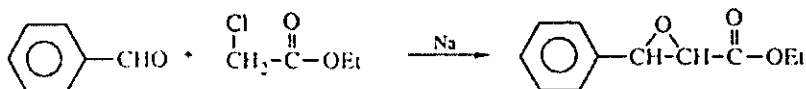
2. From halohydrin

Hypohalous addition to alkene and then cyclodehydrohalogenation

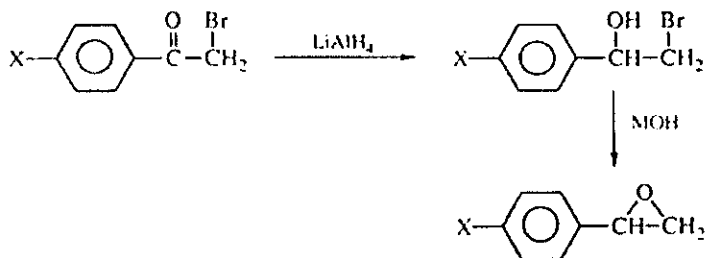


3. From α -halocarbonyl compounds

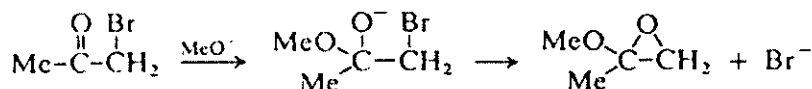
a. Darzen's condensation



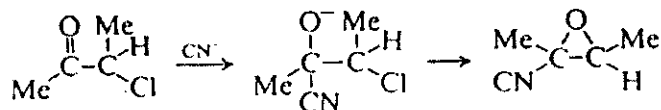
b. Reduction: lithium aluminium hydride



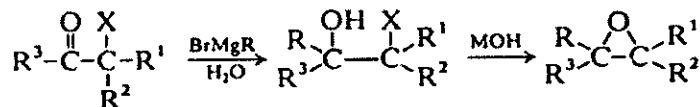
c. Addition of alkoxide ion, followed by ring closure



d. Addition of cyanide ion



e. Grignard reagent

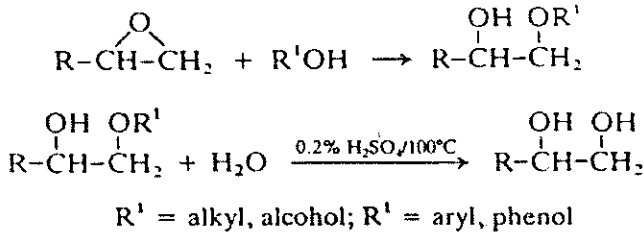


ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของหมู่ฟังก์ชันแสดงในตารางที่ 1.3

ตารางที่ 1.3 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของหมู่ฟังก์ชัน [1]

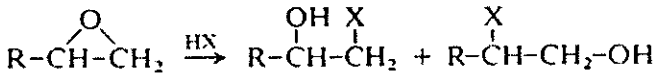
1. Addition reactions by nucleophilic substitution

a. Hydroxylic nucleophiles



b. Acids

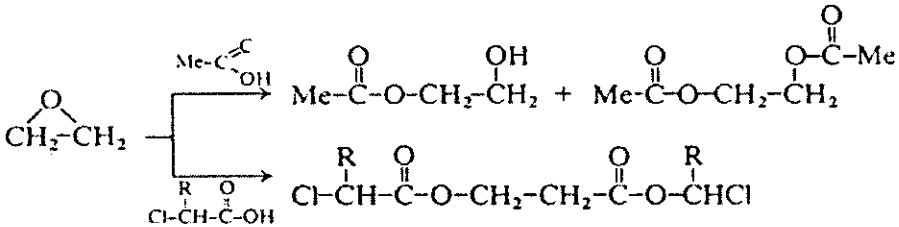
i. Mineral acids



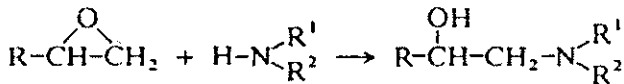
Product ratio depends on reactants and reaction conditions



ii. Carboxylic acids



iii. Ammonia and amines



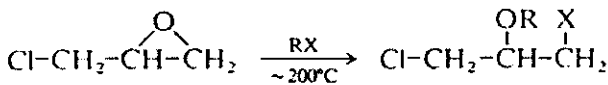
$\text{R}^1, \text{R}^2 \equiv \text{H}$: ammonia

$\text{R}^1 \equiv \text{H}; \text{R}^2 \equiv \text{alkyl, aryl}$: primary amine

$\text{R}^1, \text{R}^2 \equiv \text{alkyl, aryl}$: secondary amine

2. Electrophilic additions

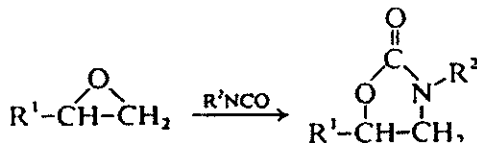
a. Alkyl halides



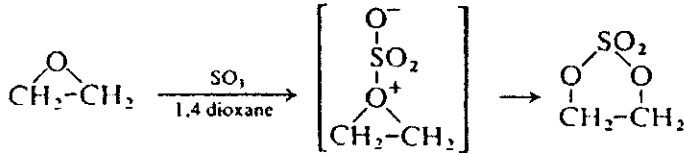
$\text{X} \equiv \text{Br}; \text{R} \equiv \text{Et}$

$\text{X} \equiv \text{I}; \text{R} \equiv \text{Me, Et, Pr}$

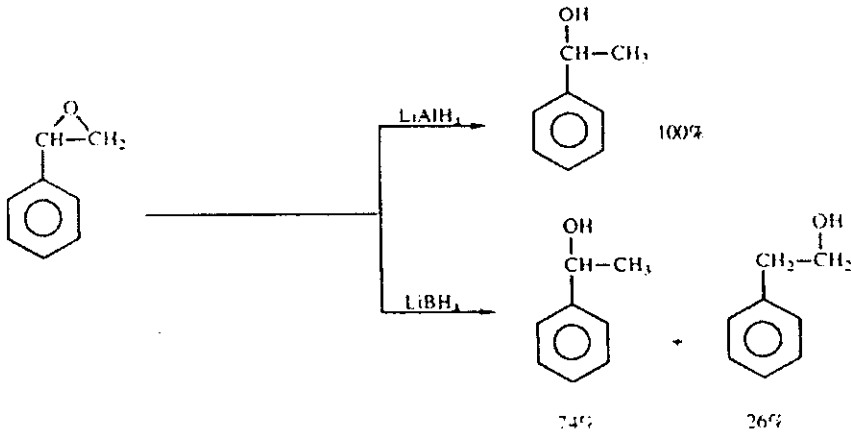
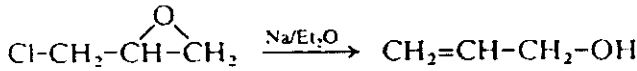
b. Isocyanates



c. Oxides of sulphur

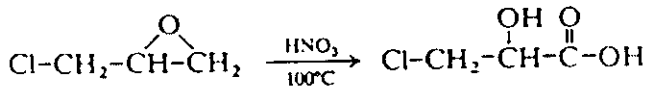


3. Reduction



Products depend on the reducing agent

4. Oxidation



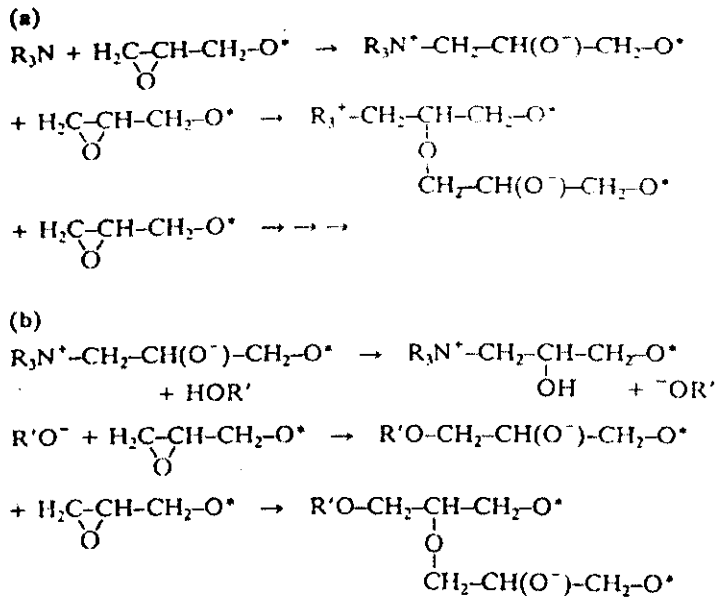
สารทำให้แข็ง

การที่จะทำให้อีพ็อกซิเรซินแข็งตัวเป็นร่างแหสามมิตินั้น จำเป็นต้องใช้สารทำให้แข็ง (สารเชื่อมโยงโมเลกุล) ซึ่งมีชื่อเรียกได้หลายอย่าง ได้แก่ hardener, crosslinker, crosslinking agent และ curing agent สารเหล่านี้จะช่วยทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล ระหว่างการอบสามารถเกิดได้ทั้งการเกิดไฮโมพอลิเมอร์ไรเซชันหรือโคพอลิเมอร์ไรเซชัน หรือโพลีแอคติชัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเชื่อมโยงโมเลกุลหรือสารทำให้แข็ง สารเชื่อมโยงโมเลกุลสามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภท ได้แก่

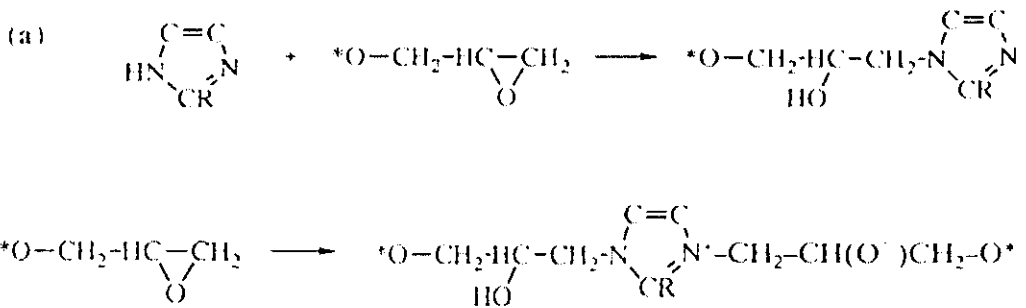
- สารเชื่อมโยงโมเลกุลชนิดที่ประกอบด้วยไนโตรเจน
- สารเชื่อมโยงโมเลกุลชนิดที่ประกอบด้วยออกซิเจน
- สารเชื่อมโยงโมเลกุลชนิดที่ประกอบด้วยซัลเฟอร์
- สารเชื่อมโยงโมเลกุลชนิดอื่นๆ

สารเชื่อมโยงโมเลกุลชนิดที่ประกอบด้วยไนโตรเจนที่นิยมใช้กัน คือ สารกลุ่มเอมีนและอิมิดาโซล (imidazoles) นอกจากนี้ยังมีสารกลุ่มนี้บางตัวถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) และเป็นตัวร่วมเกิดปฏิกิริยา (co-curing agents) เช่น tris(dimethyl amino methyl)phenol (DMP), benzyl dimethyl amine (BDMA) และ 2-ethyl-4-

methyl-imidazole (EMI) ทั้ง DMP และ BDMA เป็นเอมีนตติยภูมิ (tertiary amines) คาดว่าจะเกิดปฏิกิริยากับหมู่
อีพอกซีดังแสดงในรูปที่ 1.5 ส่วนปฏิกิริยาระหว่างหมู่อิมิดาโซลและหมู่อีพอกซีแสดงในรูปที่ 1.6

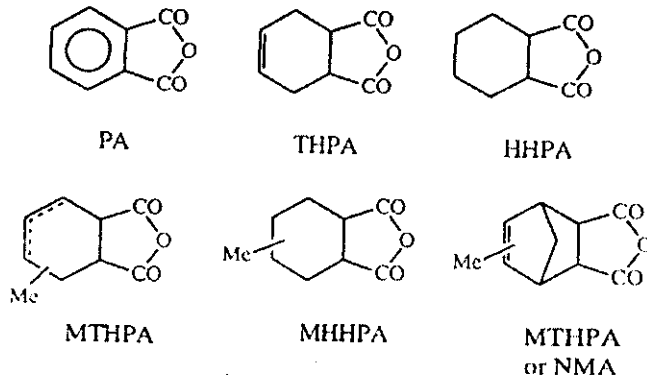


รูปที่ 1.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงโมเลกุลของเอมีนตติยภูมิ [1]

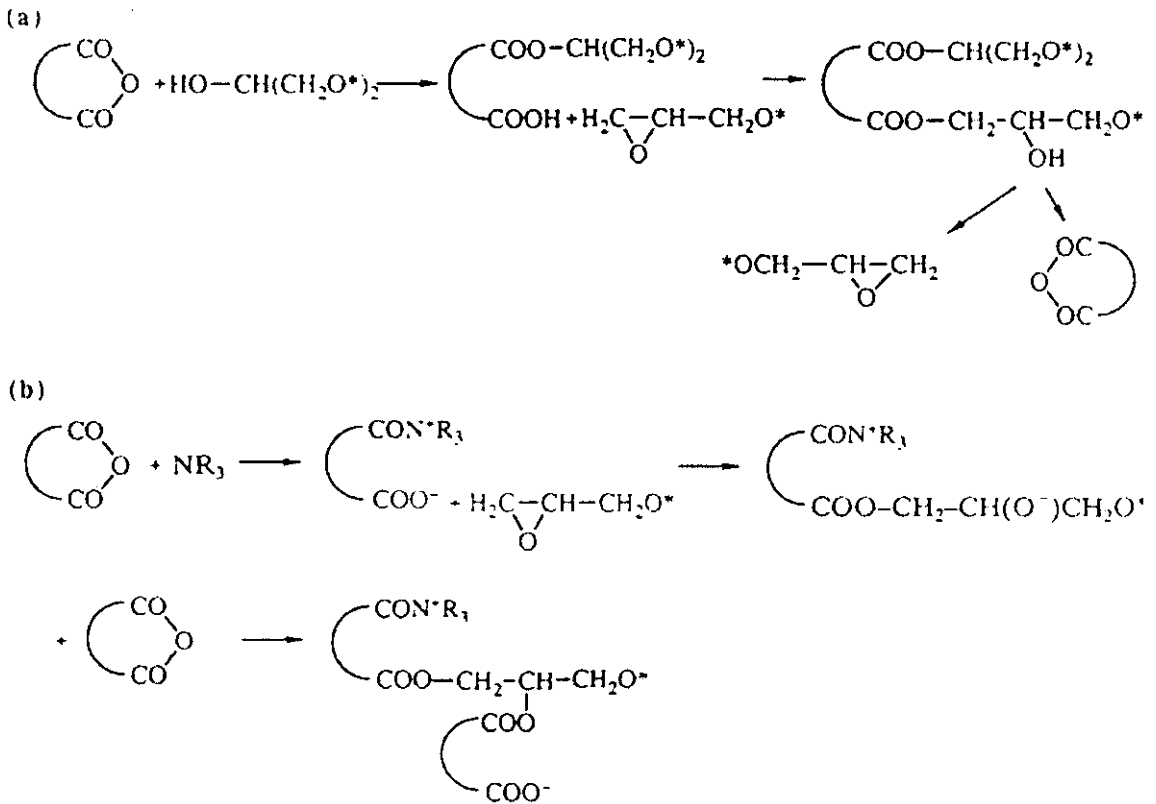


รูปที่ 1.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงโมเลกุลของอิมิดาโซล [1]

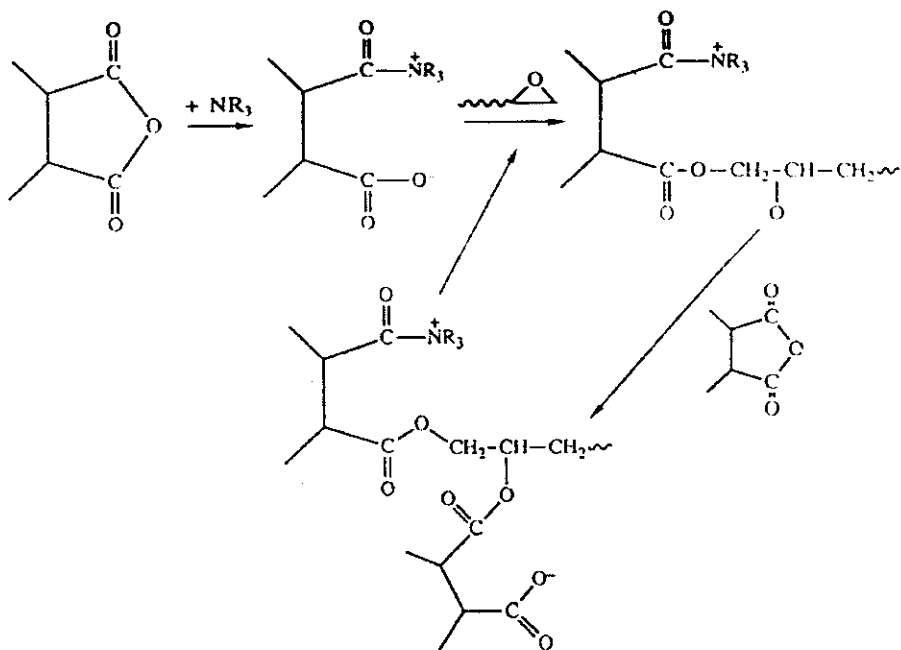
สารเชื่อมโยงโมเลกุลชนิดที่ประกอบด้วยออกซิเจนที่นิยมใช้กัน ได้แก่ กรดคาร์บอกซิลิกและแอนไฮไดรด์ และกลุ่มกรดไดคาร์บอกซิลิก-วงแหวนแอนไฮไดรด์ (dicarboxylic acid cyclic anhydride) เช่น phthalic anhydride (PA), hydrophthalic anhydride (THPA), hexa- hydrophthalic anhydride (HHPA), methyl tetrahydrophthalic anhydride (MTHPA), methyl hexahydrophthalic anhydride (MHHPA) และ nadic methyl anhydride (NMA) รูปที่ 1.7 แสดงโครงสร้างทางเคมีของสารเคมีดังกล่าว กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแอนไฮไดรด์กับหมู่อีพอกซีแสดงในรูปที่ 1.8 และรูปที่ 1.9



รูปที่ 1.7 โครงสร้างทางเคมีของสารเคมีประเภทกรดไดคาร์บอกซิลิด-วงแหวนแอนไฮไดรด์ [1]



รูปที่ 1.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแอนไฮไดรด์กับหมู่อิพอกซีแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยา (a) และไม่มี (b)



รูปที่ 1.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแอนไฮไดรด์กับหมู่อีพอกซีแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยา [1]

1.1.2 การอบและการเกิดร่างแห

คำว่า "การอบ" ในที่นี้ตรงกับภาษาอังกฤษว่า "cure" ไม่ได้หมายถึงการทำให้แห้งหรือเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็งเพียงอย่างเดียว แต่ยังหมายถึงการเกิดปฏิกิริยาเคมีซึ่งทำให้เกิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีโมเลกุลใหญ่และเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลจนกลายเป็นร่างแห (network, crosslinked structure) จุดวิกฤตของการอบคือการเกิดเจล (gelation) และการเริ่มเป็นของแข็ง (onset of vitrification) อิทธิพลของการเริ่มเกิดเป็นของแข็งจะปรากฏเมื่ออุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน (T_g) เข้าใกล้อุณหภูมิที่อบ (cure temperature, T_c) T_g เป็นฟังก์ชันกับขอบเขตการเกิดปฏิกิริยา (X_c) ถ้า T_g และ T_c ($\Delta T = T_c - T_g$) มีค่าต่างกันไม่มากนัก ปฏิกิริยาระหว่างการอบจะถูกควบคุมโดยการแพร่เพราะความสามารถในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลจะลดต่ำลงมาก การอบยังสามารถดำเนินต่อไปอีกอย่างช้าๆ ถึงแม้ว่า ΔT จะมีค่าเป็นลบก็ตาม ในที่สุด T_g จะมีค่าสูงกว่า T_c

ในระยะเริ่มต้นของการอบที่ T_c สูงกว่า T_g อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีถูกควบคุมโดยจลนศาสตร์ทางเคมี โมเลกุลจะเกิดกึ่งกันสาขาจนกระทั่งเกิดเป็นร่างแห ถ้า T_c ต่ำเกินไป อาจมีการแข็งตัวก่อนเกิดเป็นเจลและทำให้ปฏิกิริยาเคมีหยุดชะงัก การผสมอีพอกซีเรซินและสารทำให้แข็งให้เป็นอย่างดีมีความสำคัญมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งต้องเข้าเป็นเนื้อเดียวกันก่อนเกิดเป็นเจล เพราะความหนืดจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่จุดเกิดเป็นเจลและเรซินจะไม่มีโอกาสไหลเมื่อเริ่มเกิดเป็นร่างแหแล้ว ดังนั้นโปรแกรมการอบซึ่งมีผลต่อการเกิดเจลและการแข็งตัวนี้ จึงมีอิทธิพลต่อสมบัติเชิงกลของเรซินที่อบแล้ว

ขั้นตอนการอบมักจะมีการกำหนดระยะเวลาการอบ (t_c) และอุณหภูมิที่ใช้ออบ (T_c) อุณหภูมิของเรซินอาจไม่คงที่เนื่องจากการนำความร้อนต่ำและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน อุณหภูมิกลางชั้นงานของชิ้นงานที่มีหนามากๆ จะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่อไปนี้ การแพร่เชิงความร้อนของเรซินและสารทำให้แข็ง ความหนาของผลิตภัณฑ์ และการถ่ายเทความร้อนจากแม่พิมพ์ที่เป็นโลหะไปยังเรซิน สมบัติการถ่ายเทความร้อนอาจเปลี่ยนแปลงไประหว่างการอบเนื่องจากการหดตัวของเรซิน ทำให้การสัมผัสกับผิวโลหะลดลง ชิ้นงานที่หนามากจะมีอุณหภูมิกลางชั้นงานสูงกว่าอุณหภูมิที่ผิว เนื่องจากความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้น การอบชิ้นงานที่หนาจึง

มักกระทำมากกว่า 1 ชั้นตอน คืออบที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำก่อนแล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น การอบชั้นตอนที่สอง เรียกว่า post-cure ทำเพื่อให้มั่นใจว่าหม้ออีพ็อกซีทุกตัวเกิดปฏิกิริยาและมี T_g สูง

ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของอีพ็อกซีเรซินระหว่างการอบ สันนิษฐานว่าเรซินเป็นของผสมที่มีเนื้อสม่ำเสมอทั้งหมด (homogeneity) แต่ในความเป็นจริงมีการพบว่าบางครั้งมีการแยกเฟสหรือการเกิดไมโครเจลระหว่างการอบ ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดการไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (inhomogeneity) ของเรซินที่อบแล้ว

1.1.3 คลื่นไมโครเวฟ

ไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 300 MHz – 300 GHz ช่วงคลื่นที่มีการนำไปใช้งานมากที่สุดอยู่ระหว่าง 1 – 40 GHz มีการนำไปใช้งานเป็นสัญญาณด้านต่างๆ เช่น โทรศัพท์มือถือ เรดาร์ และโทรทัศน์ นอกจากนี้ยังมีการนำมาใช้เป็นแหล่งให้ความร้อนแก่วัสดุ ได้แก่ เตาไมโครเวฟ คณะกรรมการของประเทศสหรัฐอเมริกาที่เรียกว่า Federal Communications Commission (FCC) ได้กำหนดความถี่ย่านไมโครเวฟให้ใช้ในงานอุตสาหกรรม งานด้านวิทยาศาสตร์และทางการแพทย์ (industrial, scientific and medical (ISM)) ความถี่ที่กำหนดไว้มี ได้แก่ 0.9 GHz 0.915 GHz 18 GHz และ 2.45 GHz เมื่อคลื่นไมโครเวฟกระทบวัสดุ วัสดุอาจจะมีการดูดกลืนและหรือสะท้อนคลื่นออกมา ความถี่ของคลื่นไมโครเวฟที่ถูกวัสดุดูดกลืนนี้เรียกว่า ความถี่เรโซแนนท์ (resonant frequency) ของวัสดุนั้น เป็นความถี่เฉพาะตัวของวัสดุแต่ละชนิดและขึ้นอยู่กับส่วนประกอบภายในโมเลกุล

ทฤษฎีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

เตาไมโครเวฟประกอบด้วยส่วนประกอบหลักสามส่วนดังนี้

- แหล่งกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ
- ทรานส์มิชชันไลน์ (transmission lines) ทำหน้าที่ส่งพลังงานแม่เหล็กไฟฟ้าไปยังตัวรับ
- แอปพลิเคเตอร์ (applicator) ทำหน้าที่เป็นตัวรับคลื่นไมโครเวฟ โดยวัสดุที่รับคลื่นอาจจะมีการดูดซับหรือสะท้อนคลื่นไมโครเวฟก็ได้

การวิเคราะห์ทางทฤษฎี แต่ละองค์ประกอบเหล่านี้จะถูกควบคุมภายใต้สมการแมกซ์เวล (Maxwell equations) ที่มีการกำหนดขอบเขตที่เหมาะสม ดังนี้

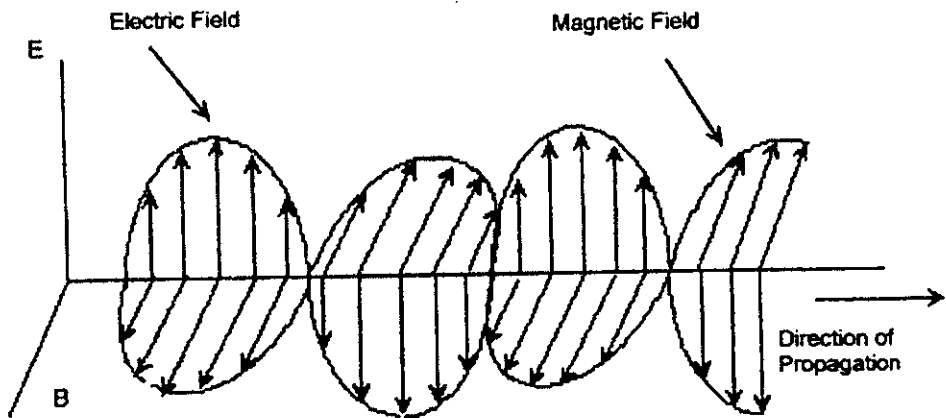
$$\nabla \times E = \frac{\partial B}{\partial t}, \quad \nabla \cdot B = 0 \quad (1)$$

$$\nabla \times H = \frac{\partial D}{\partial t} + I, \quad \nabla \cdot D = \rho$$

E	=	electric field vector
H	=	magnetic field vector
D	=	electric flux density vector
B	=	charge density

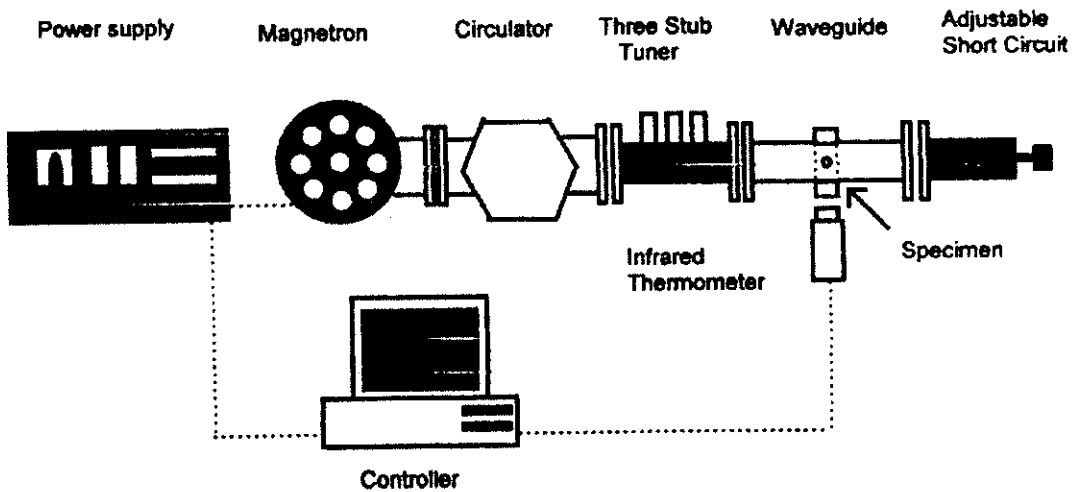
สมการแมกซ์เวลเป็นกฎทางฟิสิกส์ที่อธิบายการเปลี่ยนแปลงสนามแม่เหล็กไฟฟ้าตามเวลา การออกแบบเตาไมโครเวฟที่ประกอบด้วยองค์ประกอบทั้งสามส่วนดังกล่าวนี้ จำเป็นต้องมีความรู้ความเข้าใจทฤษฎีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าประกอบด้วยสนามแม่เหล็ก (E) และสนามไฟฟ้า (H) ที่แกว่งไปมาแบบตั้งฉากกันและกัน และตั้งฉากกับทิศทางการเคลื่อนที่ของคลื่น ดังแสดงในรูปที่ 1.10 คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นคลื่นชนิดหนึ่งที่มีพลังงานและเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานได้ในขณะที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลาง จะเห็นได้ว่าบางตำแหน่งในรูปที่ 1.10 ความเข้มของสนามไฟฟ้าจะเป็นศูนย์และบางจุดจะมีค่าสูงสุด ลักษณะเช่นนี้ปรากฏในสนามแม่เหล็กด้วยเช่นกัน แอมพลิจูด (amplitude) ของคลื่นที่จุดใด ๆ บนแกน x แสดงด้วยค่าความเข้มสนามไฟฟ้าและความเข้มสนามแม่เหล็ก ซึ่งวัดได้ในรูปโวลต์หรือแอมแปร์ต่อความยาว การขึ้น-ลงเป็นช่วง ๆ ของโพลาไรตี (polarity) ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและการค่อย ๆ ลดลงของโพลาไรตีจนเป็นศูนย์ ทำให้เกิดความเค้น (stress) บนอ็อกอน อะตอม และโมเลกุล ซึ่งจะมีการเปลี่ยนรูปพลังงานไปเป็นความร้อน ถ้ามีความเข้มคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามากก็จะมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานมากขึ้น

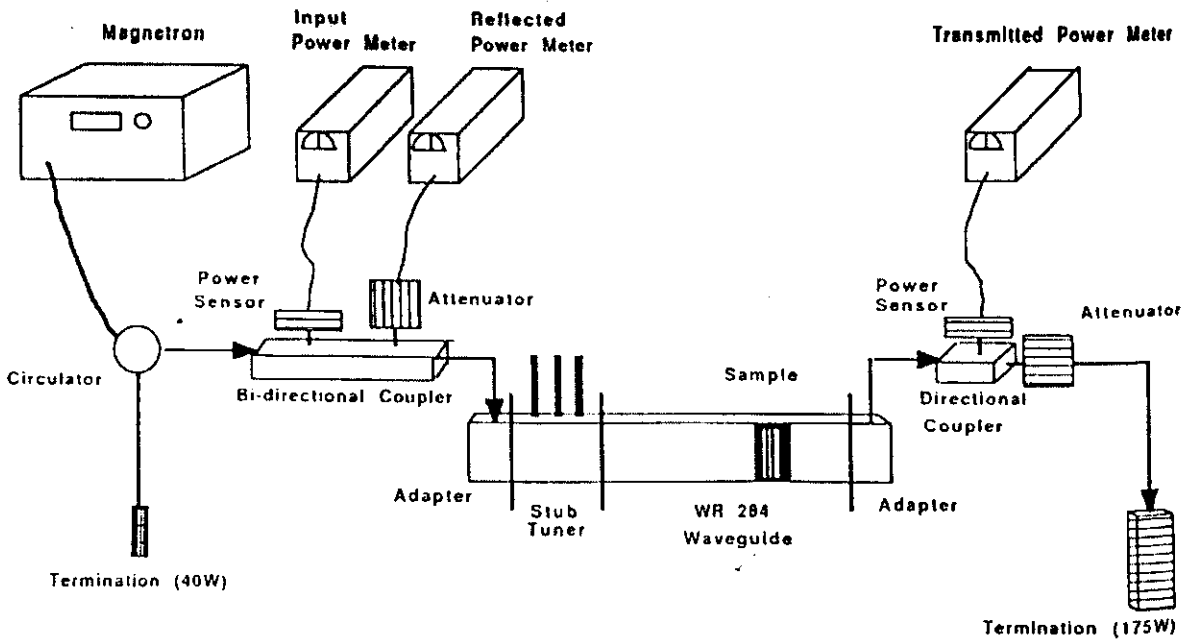


รูปที่ 1.10 การเคลื่อนที่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [2]

ภาพตัวอย่างเตาไมโครเวฟที่ใช้ในห้องปฏิบัติการเพื่อการทำวิจัยแสดงในรูปที่ 1.11 และ 1.12



รูปที่ 1.11 ภาพส่วนประกอบของเตาไมโครเวฟที่ใช้ในงานวิจัยของ Yarlagadda และ Check [2]



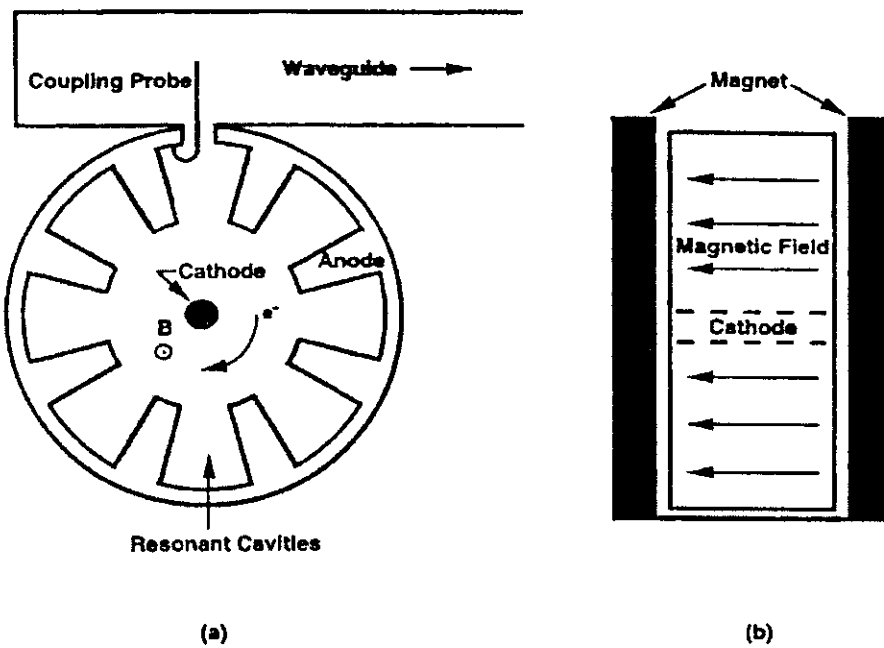
รูปที่ 1.12 ภาพส่วนประกอบของเตาไมโครเวฟที่ใช้ในงานวิจัยของ Chen และคณะ [3]

แหล่งกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ

การกำเนิดคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นผลมาจากการเร่งประจุไฟฟ้า แหล่งกำเนิดคลื่นไมโครเวฟควรจะอยู่ในหลอดสุญญากาศ เพื่อที่จะได้พลังงานสูงและความถี่สูง หลอดสุญญากาศที่ใช้ในเตาไมโครเวฟทั่วไป ได้แก่ แมกนีตรอน (magnetrons) ไครสตรอน (klystrons) และท่อนำส่งคลื่น (traveling wave tubes, TWTs) เตาไมโครเวฟที่ใช้ในครัวเรือนจะใช้แมกนีตรอนเพราะสามารถผลิตแมกนีตรอนได้เป็นจำนวนมากและมีราคาถูก หลอดแมกนีตรอนใช้โครงสร้างแบบก้ำกร (resonant structure) ในการผลิตสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ดังนั้น หลอดแมกนีตรอนจึงผลิตคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่ที่ค่าหนึ่งๆเท่านั้น ถ้าต้องการผลิตคลื่นไมโครเวฟหลายความถี่ต้องใช้ TWTs

แมกนีตรอน

ในหลอดสุญญากาศ แอนโนด (anode) มีพลังงานศักย์สูงกว่าคาโทด (cathode) ความแตกต่างของพลังงานศักย์ทำให้เกิดสนามไฟฟ้า และคาโทดถูกทำให้ร้อนเพื่อที่จะขจัดวาเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electrons) ที่เกาะอยู่อย่างหลวมๆ อิเล็กตรอนที่ถูกกำจัดออกไปจากคาโทด จะถูกเร่งให้ไปเกาะที่แอนโนดโดยสนามไฟฟ้า ในแมกนีตรอน (รูปที่ 1.13) แม่เหล็กที่หุ้มอยู่ด้านนอกจะเป็นตัวสร้างสนามแม่เหล็กในแนวมุมฉากกับสนามไฟฟ้า และสนามแม่เหล็กที่จ่ายเข้ามานี้จะทำให้เกิดแรงรอบๆอิเล็กตรอนเป็นการเร่งให้ไปยังแอนโนดเร็วขึ้น แรงที่เกิดขึ้นทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นเกลียว (spiral) ในขณะที่อิเล็กตรอนผ่านช่องว่างที่มีลักษณะก้ำกรนี้ (resonant cavities) ทำให้เกิดการสั่น (oscillation) ของหมู่อิเล็กตรอน (electron cloud) ความถี่ของการสั่นขึ้นอยู่กับขนาดของช่องว่างในหลอดสุญญากาศนี้ พลังงานแม่เหล็กไฟฟ้าถูกส่งจากเรโซแนนท์ควิตี้ต่อไปยังทรานสมิซชันไลน์ โดยผ่านเวฟไกด์ (waveguide launcher) หรือโคแอกเซียลไลน์ (coaxial line)



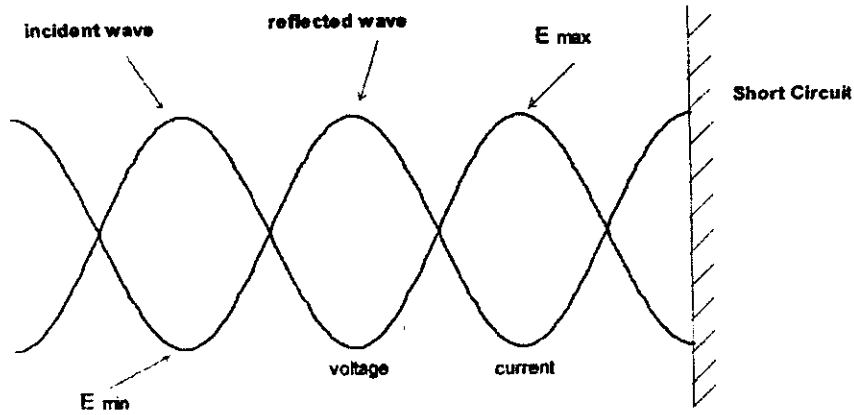
รูปที่ 1.13 ภาพวาดแสดงหลอดแมกนีตรอนที่ใช้ในเตาไมโครเวฟ (a) ภาพมองจากด้านบน (b) ภาพมองจากด้านข้าง [4]

โดยทั่วไปมีวิธีการควบคุมค่าเฉลี่ยกำลังที่ส่งออกมา (output power) ของหลอดแมกนีตรอนอยู่ 2 วิธี คือ ควบคุมโดยการปรับระยะเวลาการทำงาน และควบคุมกระแสไฟฟ้าที่คาโทดหรือความเข้มของสนามแม่เหล็ก เตาไมโครเวฟที่ใช้ในครัวเรือนนั้น แมกนีตรอนจะทำงานเต็มกำลังและจะมีการกำหนดระยะเวลาการปิด-เปิดกระแสไฟฟ้าเป็นระยะๆ ทำให้ค่ากำลังที่ส่งออกมาเมื่อเฉลี่ยตามช่วงเวลาที่เปิดเครื่องแล้วมีค่าลดลง การควบคุมโดยการเปิด-ปิดแบบนี้เรียกว่า การควบคุมวงจรการทำงาน (duty cycle control)

ทรานส์มิชชันไลน์

ทรานส์มิชชันไลน์เป็นตัวส่งต่อพลังงานของคลื่นไมโครเวฟไปยังแอฟฟลิเคเตอร์ ในเตาไมโครเวฟที่มีกำลังต่ำนิยมใช้โคแอกเชียลเคเบิลเป็นทรานส์มิชชันไลน์ เหมือนกับสายเคเบิลที่ใช้ในโทรทัศน์ ในย่านความถี่ที่สูงขึ้นหรือเตาที่มีกำลังสูงขึ้น จะมีการสูญเสียพลังงานอย่างมีนัยสำคัญถ้าใช้สายเคเบิลนี้ จึงใช้เวฟไกด์แทน เวฟไกด์มีลักษณะเป็นทอกลวงที่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเดินทางผ่านไปได้ นิยมใช้เวฟไกด์ที่มีรูปร่างหน้าตัดเป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้า การเคลื่อนที่ของคลื่นไมโครเวฟในเวฟไกด์มี 2 ลักษณะ คือ transverse electric (TE) และ transverse magnetic (TM) TE มีสนามไฟฟ้าตั้งฉากกับทิศทางการไหลของพลังงานและสนามแม่เหล็กมีทิศทางเดียวกันกับทิศการไหลของพลังงาน การเคลื่อนที่แบบ TE มีความเข้มของสนามไฟฟ้าในทิศทางการเคลื่อนที่เป็นศูนย์ ส่วน TM มีสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับทิศทางการไหลของพลังงาน ความเข้มของสนามแม่เหล็กในทิศทางการเคลื่อนที่เป็นศูนย์ เวฟไกด์ที่นิยมใช้กันทั่วไปคือ TE_{10} mode ตัวเลขห้อยท้ายแสดงชนิดของการเคลื่อนที่ และ mode บ่งบอกถึงจำนวนสูงสุดและต่ำสุดของแต่ละสนามในเวฟไกด์

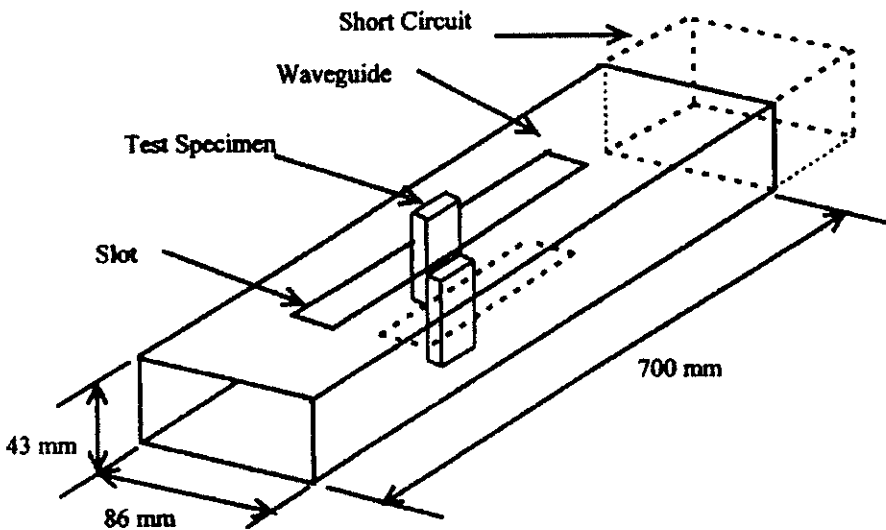
ในขณะที่คลื่นไมโครเวฟเคลื่อนที่ผ่านทรานส์มิชชันไลน์ จะมีคลื่นที่สะท้อนกลับออกมา ดังแสดงในรูปที่ 1.14 คลื่นไมโครเวฟที่เคลื่อนที่ไปข้างหน้าเรียกว่า incident wave ส่วนคลื่นที่สะท้อนกลับไปยังแหล่งกำเนิดเรียกว่า reflected wave ทั้งสองคลื่นรวมกันเรียกว่า standing wave แสดงว่ามีการสูญเสียพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าปริมาณการสูญเสียพลังงานขึ้นอยู่กับลักษณะเฉพาะของทรานส์มิชชันไลน์



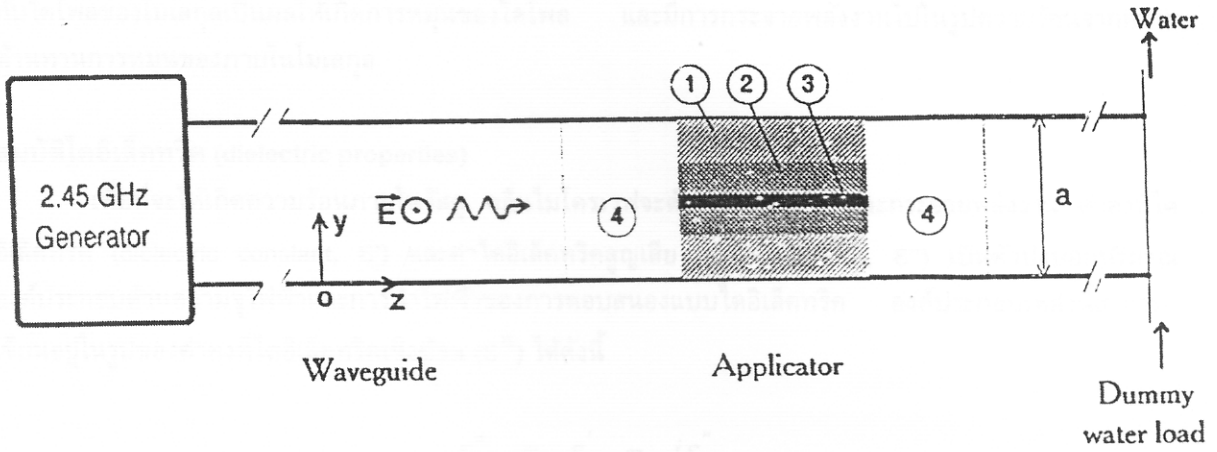
รูปที่ 1.14 การสะท้อนกลับของคลื่นไมโครเวฟในทราานส์มิชชันไลน์ [2]

ไมโครเวฟแอฟฟลิเคเตอร์

การออกแบบแอฟฟลิเคเตอร์เป็นส่วนที่สำคัญที่สุดของระบบการให้ความร้อนในเตาไมโครเวฟ เพราะพลังงานไมโครเวฟจะถูกถ่ายเทไปยังวัสดุโดยผ่านแอฟฟลิเคเตอร์ อุณหภูมิภายในวัสดุที่ถูกทำให้ร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ จะเกี่ยวข้องกับกระบวนการกระจายอิเล็กตรอนภายในแอฟฟลิเคเตอร์ โดยทั่วไป แอฟฟลิเคเตอร์ได้แก่ เวกไกด์, ไมโครเวฟแอฟฟลิเคเตอร์ (traveling wave applicators), ช่องแบบหนึ่งโหมด (single mode cavities) และช่องแบบหลายโหมด (multi-mode cavities) ในการแปรรูปวัสดุนิยมใช้โรเซนแนท์แอฟฟลิเคเตอร์ เช่น ช่องแบบหนึ่งโหมดหรือหลายโหมด เนื่องจากต้องใช้กำลังสูง ชนิดของแอฟฟลิเคเตอร์ที่จะใช้ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุที่ต้องการทำให้ร้อน รูปที่ 1.15 – 1.17 เป็นภาพแอฟฟลิเคเตอร์ที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 1.15 Rectangular waveguide applicator [2]



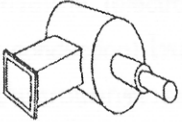
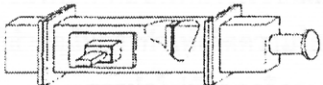
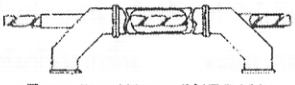
1, 2 : mould dielectrics

3 : composite to be cured

4 : matched transitions

รูปที่ 1.16

Rectangular waveguide applicator [5]

Applicator	Profile	Line Speed (m/min)	Power, W	Efficiency
 Cylindrical TM_{010} Cavity	Solid cylinder d = 5 mm, Area = 19.6 mm ²	4.5	700	1.0
 Rectangular TE_{103} Cavity	Plate W = 20 mm D = 3 mm Area = 60 mm ²	1.0	755	0.63
 Traveling Wave (WR340)	Solid cylinder d = 10 mm Area = 78.5mm ²	0.8	1.5	0.33

รูปที่ 1.17

แอฟฟลิเคเตอร์แบบต่างๆที่ใช้ในการขึ้นรูปคอมโพสิทแบบ pultrusion [6]

1.1.4 อันตรกิริยาระหว่างคลื่นไมโครเวฟและวัสดุ

คลื่นไมโครเวฟเดินทางเช่นเดียวกับคลื่นแสง สามารถสะท้อนโดยโลหะ ถูกดูดกลืนโดยวัสดุไดอิเล็กทริกบางชนิด และสามารถทะลุผ่านวัสดุไดอิเล็กทริกบางชนิดโดยที่ไม่มีการดูดกลืนใดๆก็ได้ น้ำและคาร์บอนเป็นวัสดุที่มีการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟ ในขณะที่แก้วและเซรามิกส์จะดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟได้น้อยมากหรือยอมให้ทะลุผ่านได้ทั้งหมด การดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟของวัสดุต่างๆขึ้นอยู่กับสมบัติไดอิเล็กทริก

พลังงานถูกถ่ายเทไปยังวัสดุโดยอันตรกิริยาของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่ระดับโมเลกุล และสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุเป็นตัวกำหนดอิทธิพลของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีต่อวัสดุนั้น ดังนั้นฟิสิกส์ของอันตรกิริยาระหว่างคลื่นไมโครเวฟและวัสดุจึงมีความสำคัญมากที่สุดในการบวนการอบด้วยคลื่นไมโครเวฟ อันตรกิริยาของคลื่นไมโครเวฟ

กับไดโพลของโมเลกุลเป็นผลให้เกิดการหมุนของไดโพล และมีการกระจายพลังงานไปในรูปความร้อนจากความต้านทานการหมุนของภายในโมเลกุล

สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric properties)

เพื่อที่จะให้เกิดความร้อนภายในวัสดุ คลื่นไมโครเวฟจะต้องเข้าไปในวัสดุและกระจายพลังงาน ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant, ϵ') และค่าไดอิเล็กทริกสูญเสีย (dielectric loss, ϵ'') เป็นตัวบ่งบอกปริมาณองค์ประกอบด้านความจุไฟฟ้าและการนำไฟฟ้าของการตอบสนองแบบไดอิเล็กทริก องค์ประกอบเหล่านี้สามารถเขียนอยู่ในรูปของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเชิงซ้อน (ϵ^*) ได้ดังนี้

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

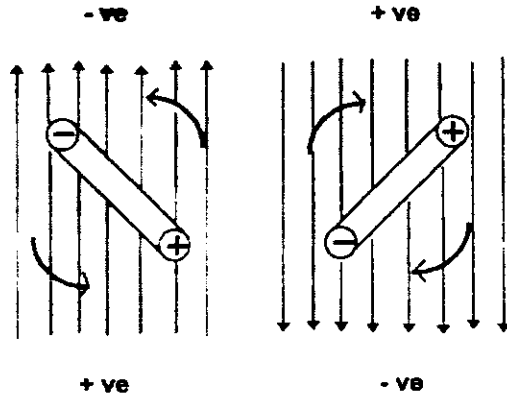
สมบัติที่เกี่ยวข้องกับการตอบสนองเชิงไดอิเล็กทริกอีกประเภทหนึ่ง คือ ลอสแทนเจนท์ (loss tangent)

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

มีสมบัติเป็นจำนวนมากที่เกี่ยวข้องกับการตอบสนองเชิงไดอิเล็กทริกนี้ เช่น โพลาริเซชันเชิงอิเล็กทรอนิกส (electronic polarization) โพลาริเซชันของอะตอม (atomic polarization) การนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conduction) โพลาริเซชันของไดโพล (การหมุน) (dipole polarization หรือ dipole rotation) และกลไกโพลาริเซชันแบบแมกซ์เวลล์-วากเนอร์ (Maxwell-Wagner polarization mechanism) ในย่านความถี่ของคลื่นไมโครเวฟ คาดว่าโพลาริเซชันของไดโพลเป็นกลไกที่สำคัญที่สุดของการถ่ายเทพลังงานในระดับโมเลกุล นอกจากนี้ ในวัสดุคอมโพสิต กลไกโพลาริเซชันแบบแมกซ์เวลล์-วากเนอร์ ซึ่งเป็นผลจากการสะสมประจุบนผิวหน้าวัสดุ จะเป็นกลไกที่สำคัญในการทำให้เกิดความร้อนในวัสดุ

การนำไฟฟ้าของไอออนเกิดขึ้นเมื่อไอออนในสารละลายเคลื่อนที่ในการตอบสนองสนามไฟฟ้า ไอออนเหล่านี้มีประจุไฟฟ้าอยู่แล้ว จะถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้านี้ให้เคลื่อนที่ไปยังทิศตรงข้ามกับประจุนั้น พลังงานจลน์ในไอออนที่ถูกจ่ายโดยสนามไฟฟ้า ทำให้เกิดการชนกันของไอออนต่างๆ เปลี่ยนพลังงานจลน์ไปเป็นความร้อน สารละลายที่มีความเข้มข้นมากขึ้น จะมีความถี่ของการชนกันมากขึ้นและมีการเปลี่ยนพลังงานจลน์เป็นความร้อนมากขึ้น เมื่อสนามไฟฟ้าถูกสลับเปลี่ยนในย่านความถี่คลื่นไมโครเวฟ เช่น 2.45 GHz จะเกิดการชนกันอย่างมากมายและมีความร้อนเกิดขึ้นอย่างมาก การนำไฟฟ้าของไอออนจะมีความสำคัญมากขึ้นในย่านความถี่ใกล้เคียแสงเหนือม่วง (ultraviolet region)

โมเลกุลหลายชนิดเช่นน้ำมีลักษณะเป็นไดโพล คือ มีศูนย์กลางของประจุแบบไม่สมมาตร โมเลกุลอื่นๆอาจมีลักษณะที่สามารถเหนี่ยวนำให้เป็นไดโพลได้ โดยการจ่ายสนามไฟฟ้าทำให้มีความเครียดเกิดขึ้น การเปลี่ยนแปลงโพลาไรต์อย่างรวดเร็วภายใต้สนามไฟฟ้าทำให้เกิดไดโพล ในสภาวะปกติไดโพลจะไม่มีการจัดเรียงตัว แต่ไดโพลจะมีการจัดเรียงตัวในสนามไฟฟ้า ภายใต้ไฟฟ้ากระแสสลับ โพลาไรต์ของสนามไฟฟ้าแปรเปลี่ยนตามความถี่ของคลื่นไมโครเวฟและไดโพลพยายามที่จะจัดเรียงตัวเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสนามไฟฟ้า ความร้อนจึงเกิดจากการหมุนของโมเลกุล กลไกการหมุนของไดโพลแสดงในรูปที่ 1.18



รูปที่ 1.18 การหมุนของไดโพลเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้าภายใต้ไฟฟ้ากระแสสลับ [2]

ในวัสดุประเภทไดอิเล็กทริก ประจุที่อยู่ในตำแหน่งหนึ่งๆจะเคลื่อนไหวเพื่อตอบสนองสนามไฟฟ้าที่จ่ายเข้ามา ในวัสดุต่างๆจะมีทั้งประจุที่เป็นอิสระและประจุที่ถูกยึดติด การเคลื่อนไหวของประจุที่ถูกยึดติดจะทำให้เกิดโพลาริเซชัน โพลาริเซชันของประจุไฟฟ้าที่การเคลื่อนไหวถูกจำกัดหรือโพลาริเซชันของโมเลกุลที่การหมุนรอบถูกจำกัด ทำให้เกิดการเหลื่อม (lag) ระหว่างสนามไฟฟ้าและโพลาริเซชัน หมายความว่า การเกิดโพลาริเซชันจะไม่เกิดขึ้นทันทีเมื่อได้รับสนามไฟฟ้า จะเกิดช้าไประยะหนึ่ง ระยะเวลานี้เรียกว่า เวลาคลายตัวหรือเวลาผ่อนคลาย (relaxation time) เกิดขึ้นจากการกระจายพลังงานในรูปความร้อนภายในวัสดุ ความร้อนที่เกิดจากคลื่นไมโครเวฟ (microwave heating) เป็นผลของการผ่อนคลายเชิงไดอิเล็กทริก (dielectric relaxation)

การเปลี่ยนรูปของพลังงาน

สมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุและสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่มากกระทำยังวัสดุนั้น เป็นผลทำให้มีการเปลี่ยนรูปจากพลังงานแม่เหล็กไฟฟ้าไปเป็นความร้อน การส่งผ่านกำลังของคลื่นไมโครเวฟไปยังวัตถุที่มีพื้นที่ผิว S และมีปริมาตร V สามารถคำนวณได้จากสมการแมกซ์เวลล์ตั้งสมการที่ 2 [4]

$$\frac{1}{2} \oint_S \mathbf{E} \times \mathbf{H}^* \cdot d\mathbf{S} \quad (2)$$

โดยที่ $\mathbf{E} \times \mathbf{H}$ คือ พอยติงเวกเตอร์ (Poynting vector) และ $*$ คือคอนจูเกตเชิงซ้อน ถ้าสนามไฟฟ้ามีความสม่ำเสมอทั้งปริมาตรของวัตถุ กำลังที่วัตถุดูดกลืนต่อหน่วยปริมาตร (P) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3

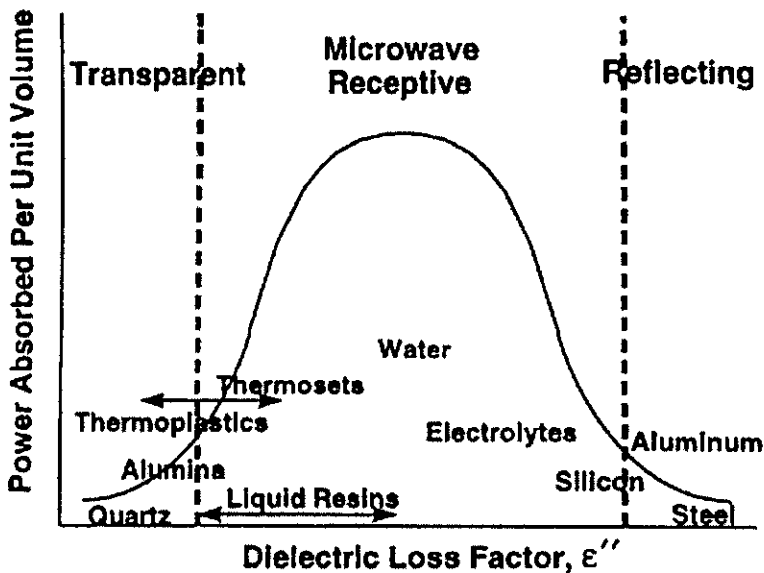
$$P = 2\pi f \epsilon'' E^2 \quad (3)$$

เมื่อ f คือความถี่ และ E คือ ความเข้มสนามไฟฟ้า ในขณะที่พลังงานถูกดูดกลืนด้วยวัสดุ สนามไฟฟ้าจะลดลงเป็นฟังก์ชันกับระยะทางจากผิวหน้าของวัสดุ สมการที่ 3 ใช้ได้ในวัสดุที่มีขนาดบางมากเท่านั้น ระยะที่คลื่นทะลุเข้าไปในวัสดุกำหนดได้จากระยะลึกจากผิวหน้าของตัวอย่างที่พลังงานที่ถูกดูดซับมีค่าเท่ากับ $1/e$ ของพลังงานที่ถูกดูดซับที่ผิวหน้า ระยะทางที่เกินจากระยะนี้จะไม่มีความร้อนเกิดขึ้นจากคลื่นไมโครเวฟ สมมติให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของระยะอิสระคือ ϵ_0 ระยะทะลุของคลื่นไมโครเวฟ (penetration depth, d) เป็นไปตามสมการที่ 4

$$d = \frac{c\epsilon^0}{2\pi f\epsilon''} \quad (4)$$

ระยะทะลุของคลื่นไมโครเวฟและการลดลงของสนามไฟฟ้าจากผิวหน้าวัสดุ เป็นสิ่งสำคัญที่จะต้องทราบสำหรับวัสดุที่หนา ถ้าระยะทะลุของคลื่นไมโครเวฟที่ค่าน้อยกว่าความหนาของวัสดุมาก ความร้อนจะเกิดขึ้นเฉพาะที่ผิวหน้าวัสดุเท่านั้น ส่วนที่เหลือของวัสดุจะร้อนขึ้นจากการนำไฟฟ้า สมการที่ 4 แสดงให้เห็นว่าระยะทะลุขึ้นอยู่กับความถี่ แอปพลิเคชันแบบ multi-mode นิยมใช้กับความถี่สูงเนื่องจากจะให้ระยะทะลุมากขึ้น

สมการที่ 3 และ 4 แสดงให้เห็นว่าวัสดุไดอิเล็กทริกเหมาะสมกับการใช้คลื่นไมโครเวฟ วัสดุที่มีค่ากำลังนำไฟฟ้าสูง (high conductance) และมีค่าความจุต่ำ (low capacitance) เช่น โลหะ มีอิมพีแดนซ์สูงสูญเสียสูง ถ้าค่าอิมพีแดนซ์สูงมีค่าสูงมากๆ ระยะทะลุจะมีค่าใกล้ศูนย์และจะมีการสะท้อนของคลื่นไมโครเวฟเกิดขึ้น ถ้าค่านี้มีค่าต่ำลง วัสดุจะมีระยะทะลุได้มากขึ้น ทำให้มีการดูดกลืนพลังงานได้น้อยมาก เรียกว่าวัสดุโปร่งใส (transparent) สำหรับคลื่นไมโครเวฟ ดังนั้น การถ่ายเทพลังงานคลื่นไมโครเวฟจะมีประสิทธิภาพดีที่สุดเมื่อวัสดุมีค่าอิมพีแดนซ์สูงอยู่ในระดับปานกลาง ดังแสดงในรูปที่ 1.19 ในทางตรงกันข้าม การถ่ายเทพลังงานความร้อนจะมีประสิทธิภาพดีที่สุดเมื่อวัสดุมีค่าการนำไฟฟ้าสูง



รูปที่ 1.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าไดอิเล็กทริกสูญเสียและความสามารถในการดูดซึมคลื่นไมโครเวฟของวัสดุบางชนิด [4]

พอลิเมอร์และพอลิเมอร์คอมโพสิต

เนื่องจากพอลิเมอร์มีการนำความร้อนต่ำ ดังนั้น การอบด้วยคลื่นไมโครเวฟจึงเป็นที่น่าสนใจแก่นักวิจัย การอบด้วยคลื่นไมโครเวฟเพื่อลดระยะเวลาในการอบพอลิเมอร์คอมโพสิต เป็นเป้าหมายที่สำคัญในการนำไปใช้ เนื่องจากเทอร์โมพลาสติกและเทอร์โมเซต มีความแตกต่างกันด้านสมบัติไดอิเล็กทริก สภาวะการอบในไมโครเวฟจึงต่างกัน ในพอลิเมอร์คอมโพสิต โครงสร้างระดับจุลภาคที่มีความไม่สม่ำเสมอ (non-homogeneous microstructure) จะมีอิทธิพลต่ออันตรกิริยาของคลื่นไมโครเวฟกับวัสดุเหล่านี้ ระหว่างที่เทอร์โมเซตกำลัง

เกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงโมเลกุลนั้น สมบัติไดอิเล็กทริกจะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อโครงสร้างเปลี่ยนแปลง การเปลี่ยนแปลงของสมบัติไดอิเล็กทริกจะสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงความหนืดของเรซิน ในขณะที่เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลและความหนืดมีค่าสูงขึ้น ค่าไดอิเล็กทริกสูญเสียจะมีค่าลดลงเนื่องจากความหนืดของเรซินมีอิทธิพลต่อความสามารถในการจัดเรียงตัวของไดโพลในสนามไฟฟ้า พฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเทอร์โมพลาสติกมีลักษณะใกล้เคียงกับเซรามิกส์หลายชนิด คือ ยากที่จะทำให้อ่อนขึ้น ต้องให้อุณหภูมิสูงถึงจุดๆหนึ่งเสียก่อน ผลึกในพอลิเมอร์มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริก ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นจะทำให้ไดอิเล็กทริกสูญเสียมีค่าลดลง พอลิเมอร์ที่มีปริมาณผลึกมากกว่า 45% จะมีลักษณะโปร่งใสคลื่นไมโครเวฟ เนื่องจากการหมุนของไดโพลถูกกีดขวางโดยผลึก ถึงแม้ว่าเทอร์โมพลาสติกจะมีไดอิเล็กทริกสูญเสียต่ำที่อุณหภูมิห้อง การเติมสารที่เป็นตัวนำไฟฟ้าจะมีผลต่อไดอิเล็กทริกสูญเสีย

ความสามารถในการนำคลื่นไมโครเวฟมาใช้กับพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับ โครงสร้างไดโพลของพอลิเมอร์ ความถี่ของคลื่นไมโครเวฟ อุณหภูมิ และสารตัวเติมที่ผสมในพอลิเมอร์ ในการอบพอลิเมอร์คอมโพสิตด้วยคลื่นไมโครเวฟ ไมโครเวฟจะมีอันตรกิริยากับวัสดุที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูญเสียสูงเท่านั้น พอลิเมอร์คอมโพสิตที่มีเส้นใยที่มีการนำไฟฟ้าต่ำ เช่น เส้นใยแก้ว และเส้นใยอะรามิด คลื่นไมโครเวฟจะเกิดอันตรกิริยากับพอลิเมอร์เรซินเท่านั้น ถ้าเป็นเส้นใยคาร์บอนคอมโพสิต คลื่นไมโครเวฟจะเกิดอันตรกิริยากับเส้นใยคาร์บอนมากกว่าพอลิเมอร์เรซิน

ในการวิจัยการใช้คลื่นไมโครเวฟกับพอลิเมอร์และพอลิเมอร์คอมโพสิตนั้น มีหัวข้อหนึ่งที่มีผลการทดลองขัดแย้งกันและยังไม่มีข้อสรุป หัวข้อนี้คือ อิทธิพลของคลื่นไมโครเวฟ (microwave effect) โดยพบว่าการอบด้วยคลื่นไมโครเวฟทำให้จลนศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาต่างและไม่ต่างจากการอบด้วยความร้อนแบบปกติ และมีทั้งทำให้โครงสร้างโมเลกุลต่างและไม่ต่างจากการอบด้วยความร้อนแบบปกติ นอกจากนี้ ยังพบข้อขัดแย้งเกี่ยวกับสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์และพอลิเมอร์คอมโพสิต การอบด้วยคลื่นไมโครเวฟสามารถให้สมบัติเชิงกลที่สูงกว่า ค่ากว่าหรือไม่เปลี่ยนแปลง เมื่อเทียบกับตัวอย่างที่อบด้วยอุณหภูมิแบบทั่วไป ข้อที่ควรระมัดระวังในการเปรียบเทียบผลการอบด้วยความร้อนและคลื่นไมโครเวฟประการหนึ่ง คือ การเลือกกระทำของคลื่นไมโครเวฟ ถ้าวัสดุมีโครงสร้างทางเคมีไม่สม่ำเสมอ เช่น การสังเคราะห์พอลิเมอร์มีการเติมกลุ่มที่ไวต่อคลื่นไมโครเวฟ ผลการทดลองระหว่างการใช้ความร้อนและคลื่นไมโครเวฟต้องต่างกัน การอบด้วยคลื่นไมโครเวฟเหมาะกับชิ้นงานที่หนา เพราะเป็นการช่วยลดระยะเวลาในการทำให้ชิ้นงานร้อน เนื่องจากความร้อนที่เกิดขึ้นจากคลื่นไมโครเวฟ จะเกิดที่กลางชิ้นงานก่อนและความร้อนจะแผ่ออกมายังผิวหน้า นั่นคือ เกิดความร้อนจากภายในเนื้อวัสดุ จะเห็นได้ว่าถ้าเราอุ่นอาหารด้วยเตาไมโครเวฟนานเกินไป ข้างในจะไหม้ก่อน ความร้อนที่เกิดขึ้นเกิดในระดับโมเลกุล ทำให้การถ่ายเทความร้อนเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ตรงข้ามกับการอบด้วยไอร้อนหรืออากาศร้อนคงที่ซึ่งกันอยู่ทั่วไป การให้ความร้อนแบบนี้ ผิวหน้าวัสดุจะร้อนก่อน การถ่ายเทความร้อนอาศัยการนำความร้อนและการพาความร้อน ทำให้วัสดุร้อนช้ากว่า ถ้าตัวอย่างมีความหนามาก จะต้องใช้เวลาในการอบนานขึ้น

เอกสารอ้างอิง

1. B. Ellis, Chemistry and technology of epoxy resins. Chapman & Hall, London, 1993.
2. P.K.D.V. Yarlagadda and E.C. Cheok, Study on the microwave curing of adhesive joints using a temperature-controlled feedback system, J. Mater. Process. Technol., 91, 128 (1999).
3. M. Chen, J.W. Hellgeth, T.C. Ward and J.E. McGrath, Microwave processing of two-phase systems: composites and polymer blends, Polym. Eng. Sci., 35, 144 (1995).
4. E.T. Thostenson and T.W. Chou, Microwave processing: fundamentals and applications. Compo A., 30, 1055 (1999).
5. L. Qutifa, H. Jullien, C. More and M. Delmotte, Buildup and optimization of a homogeneous microwave curing process for epoxy-glass composites, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 688 (1995).

6. J.M. Methven, S.R. Ghaffariyan and A.Z. Abidin, Manufacture of fiber-reinforced composites by microwave assisted pultrusion, Polym. Compo., 21, 586 (2000).

1.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การใช้ไมโครเวฟในการทำปฏิกิริยาหรืออบอีพ็อกซีเรซิน เริ่มศึกษากันมาประมาณ 30 ปีที่ผ่านมา [1-3] การศึกษาส่วนใหญ่ใช้สารทำให้แข็ง (hardeners) กลุ่มเอมีน มีการใช้สารทำให้แข็งกลุ่มแอนไฮไดรด์น้อยมาก การนำไมโครเวฟมาใช้ในอุตสาหกรรมมีวัตถุประสงค์เพื่อใช้แทนความร้อนที่เกิดจากไอน้ำ (steam) หรือลมร้อน (hot air) ซึ่งแหล่งความร้อนดังกล่าวนี้จัดเป็นแหล่งความร้อนแบบเก่า (conventional heating) มีข้อดี คือ ราคาถูก แต่มีข้อเสียหลายประการคือ ช้า ประสิทธิภาพต่ำ และอาจทำให้วัสดุเกิดการเสียหายได้ ดังนั้น การใช้ไมโครเวฟจึงแก้ไขข้อเสียดังกล่าว คือ เร็ว มีประสิทธิภาพสูงขึ้น และไม่ทำลายวัสดุ และเป็นทางเลือกใหม่ของแหล่งพลังงานความร้อนที่ใช้ได้ในอุตสาหกรรม ความถี่ที่นิยมใช้ คือ 2.45 GHz ซึ่งจัดเป็นหนึ่งใน ISM frequencies (Industrial, Scientific, and Medical) การใช้ไมโครเวฟแทนการใช้ความร้อนแบบไอรอน (จากน้ำหรือลม) เป็นที่ยอมรับในอุตสาหกรรมหลากหลาย [1,4] ช่วงแรกๆของการศึกษาการอบอีพ็อกซีด้วยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้ มีการใช้ความถี่หลายช่วงและเป็นความถี่ที่ต่ำกว่าไมโครเวฟ โดยเป็นการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า (dielectric properties) เมื่ออีพ็อกซีได้รับพลังงานย่านความถี่ต่างๆ [5-15] นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการใช้ไมโครเวฟอบโมโนเมอร์เพื่อพอลิเมอร์ไรซ์เป็นพอลิเมอร์ [16-19] และมีงานวิจัยด้านพอลิเมอร์คอมโพสิตอื่นๆที่อบด้วยไมโครเวฟโดย Scola [20-22]

ไมโครเวฟอาจใช้ในรูปแบบ multimode oven หรือ waveguides ในระบบ waveguides พลังงานจะส่งผ่านไปยังวัสดุอย่างต่อเนื่องและมีพลังงานที่ไม่ถูกดูดกลืนออกไปนอกระบบ ในขณะที่ระบบ multimode oven เช่น เตาอบไมโครเวฟที่ใช้ในครัวเรือน พลังงานจะถูกกระจายไปยังผนังของเครื่องหรือสะท้อนกลับมายังวงจร ดังนั้น ในการอบเทอร์โมเซตโดยการใช้ไมโครเวฟทั้งสองระบบนี้ จำเป็นต้องใช้พลังงานค่อนข้างสูงมากเพื่อชดเชยกับส่วนที่สูญเสียไป [2-4] การออกแบบเครื่องอบไมโครเวฟให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นทำได้โดยการใช้ single mode resonant cavity ที่พัฒนาโดยนักวิจัยในมหาวิทยาลัยมิลรัฐมิชิแกน [4] โดยที่ค่า coupling efficiencies (absorbed power/input power) สูงถึง 95% Boey และคณะ [2] ได้รวบรวมบทความวิชาการที่ระบุแหล่งกำเนิดไมโครเวฟที่ใช้ในการวิจัย

การใช้ไมโครเวฟอบอีพ็อกซีเรซินที่ใช้เอมีนเป็น hardener เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงโมเลกุลได้วิจัยกันมานานนับ 30 ปี [2,4,23-31] โดยใช้ความถี่ 2.45 GHz ใช้กำลังไฟฟ้าที่ขนาดต่างๆ มีการใช้เครื่องไมโครเวฟทั้งสามารถแบบ (single-mode cavities, commercial multimode ovens, waveguides) และมีการประดิษฐ์เครื่องไมโครเวฟขึ้นมาเองหรือใช้เครื่องอบไมโครเวฟที่ใช้กันภายในครัวเรือน ปฏิกิริยาระหว่างอีพ็อกซีและเอมีนเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นการควบคุมกระบวนการให้ความร้อนในเตาไมโครเวฟเพื่อให้มีลักษณะเป็น isothermal processing ทำได้โดยการใช้ pulse microwave input และ การใช้ pulsed microwave นี้มีข้อดีคือ ใช้อุณหภูมิที่สูงกว่าและเวลานานกว่าการใช้ continuous power microwave และการอบด้วยไอรอน โดยที่วัสดุไม่เกิดการเสื่อมสลายด้วยความร้อน [2,4] มีการใช้เทคนิคต่างๆตรวจสอบขั้นตอนการอบและปริมาณการเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลของอีพ็อกซี เช่น วัดค่า dielectric loss factor [3,4,32] วัดค่า permittivity [3] วัดค่า T_g ด้วยเครื่อง DSC [23,28,30,32,33] วัดค่าการดูดกลืนแสงอินฟราเรดด้วยเครื่อง FTIR [23,25,26] วัดปริมาณความร้อนที่คายออกมาจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC [3,28,30,32,33] หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเครื่อง GPC [32] งานวิจัยในเอกสารอ้างอิงทั้งหมดนี้ บางส่วนเป็นงานที่เน้นงานด้านทฤษฎี บางส่วนมีการผสมยาง epoxy-terminated butadiene-acrylonitrile rubber

ผลการศึกษาจลนศาสตร์การเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลของอีพ็อกซี-เอมีนด้วยไมโครเวฟเมื่อเทียบกับการใช้ไอรอนแบบปกติมีข้อสรุปขัดแย้งกัน เอกสารอ้างอิงที่ [2,23,25,26,32,33] ได้สรุปไว้สามประเด็น คือ (1)

ไมโครเวฟไม่ช่วยเร่งปฏิกิริยา (2) ช่วยเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้น และ (3) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ แต่โดยส่วนใหญ่พบว่าการใช้ไมโครเวฟมีผลในทางบวก เอกสารอ้างอิงที่[2,25,26]ยังได้กล่าวสรุปความคิดของเหล่านักวิจัยต่างๆที่ได้ศึกษาการอบพอลิเมอร์ด้วยไมโครเวฟไว้ดังต่อไปนี้ ไมโครเวฟอาจมีผลสองประการ ประการแรกเกี่ยวข้องกับความร้อน(thermal activation of microwave radiation) และประการที่สองไม่เกี่ยวข้องกับความร้อน(non-thermal interaction of microwave radiation) ผลประการแรกนั้นเป็นที่ยอมรับกันอยู่แล้วว่าการให้ความร้อนในไมโครเวฟขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุลของวัสดุนั้นๆ ส่วนผลที่ไม่เกี่ยวข้องกับความร้อนนั้นระบุเป็น "accelerated kinetics" และ "microwave (specific) effect" ซึ่งยังเป็นข้อมูลที่โต้แย้งกันในเชิงวิชาการ Mijovic [25] กล่าวว่า การใช้ไมโครเวฟทำให้เวลาในการอบน้อยลงแต่ไม่ได้หมายความว่า จะเปลี่ยนแปลงจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามนักวิจัยทั้งหลายคาดว่าผลการทดลองที่แตกต่างกันนี้น่าจะมาจากผลของอุณหภูมิที่ไม่เท่ากันทั่วทั้งชิ้นงานระหว่างการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟและไอรอน และขึ้นอยู่กับชนิดของhardenersที่ใช้

การศึกษาการอบวัสดุคอมโพสิตด้วยไมโครเวฟมีหลากหลาย เช่น อีพ็อกซี-เส้นใยคาร์บอน [4] อีพ็อกซี-เส้นใยแก้ว [24] พอลิอิมมิด-เส้นใยแก้ว/เส้นใยกราไฟท์ [20] พอลิอิมมิด-เส้นใยคาร์บอน [21] ผลการศึกษาทั้งหมดระบุว่า การอบด้วยไมโครเวฟให้สมบัติเชิงกล เช่น ความแข็งแรง เท่าเทียมหรือดีกว่าระบบที่อบด้วยไอรอน และใช้ระยะเวลาสั้นกว่ามาก Boey [24] รายงานว่าความชื้นในเรซินอาจทำให้เกิดช่องว่างระหว่างผิวสัมผัสเรซิน-เส้นใยแก้วได้และการใช้ความดันช่วยในการอบจะช่วยลดช่องว่างนี้และทำให้คอมโพสิตมีความแข็งแรง (interfacial shear strength) มากขึ้น

อีพ็อกซีคอมโพสิตที่ใช้ในการขึ้นรูปด้วยวิธีการพันด้วยเส้นใย(filament winding)นั้น นิยมใช้hardenerในกลุ่มของแอนไฮไดรด์ ซึ่งต้องอบที่อุณหภูมิค่อนข้างสูง การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างอีพ็อกซีและแอนไฮไดรด์คาดว่าน่าจะเกิดหลายปฏิกิริยาและมี ester linkage และหมู่ไฮดรอกซิลเกิดขึ้นเป็นช่วงๆที่ไม่สม่ำเสมอ [34] โครงสร้างและความมีขั้วของอีพ็อกซีขึ้นอยู่กับจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาแต่ละปฏิกิริยาที่หลากหลายและขึ้นอยู่กับปริมาณความชื้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอีพ็อกซีและแอนไฮไดรด์ต่ำมาก นิยมใช้ตัวกระตุ้นปฏิกิริยา (catalyst) พวกเทอร์เชียรีเอมีน (tertiary amine) ปริมาณ 0.5 - 2 phr โดยที่เทอร์เชียรีเอมีนจะเปิดวงแหวนแอนไฮไดรด์ มี O^- เกิดขึ้น แล้ววงแหวนอีพ็อกซีจะเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง O^- นี้ [34] การศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอีพ็อกซีและแอนไฮไดรด์ชนิด methyltetrahydrophthalic anhydride (MTHPA) เป็นไปในทำนองเดียวกันกับการศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอีพ็อกซีและเอมีน คือผสมในสัดส่วนต่างๆ นำไปอบในอุณหภูมิต่างๆ แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องDSCเพื่อวัดปริมาณความร้อนที่คายออกมาและหาค่า T_g [35-41] มีการศึกษาการเสื่อมสลายด้วยแสงของอีพ็อกซี-แอนไฮไดรด์โดยใช้เครื่อง FTIR-ATR [42] และ XRD [43]

การตรวจสอบเอกสารเพิ่มเติมได้บรรยายไว้ในบทนำ (Introduction) ของบทความที่ได้ตีพิมพ์แล้วและใน Manuscript ที่แสดงไว้ในภาคผนวก ก และ ภาคผนวก ข

เอกสารอ้างอิง

1. P.N. Cheremisinoff, O.G. Farah and R.P. Ouellette, Radio frequency/radiation and plasma processing: industrial applications & advances, Technomic Publishing Co., Inc., Pennsylvania, 1985.
2. J. Jacob, L.H.L. Chia, Review Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials, *J. Mater. Sci.*, **30**, 5321-5327 (1995).
3. J. Jow, M.C. Hawley, M. Finzel and T. Kern, Dielectric analysis of epoxy/amine resins using microwave cavity technique, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1450-1454 (1988).
4. M.C. Hawley and J.D. DeLong in Design and Manufacturing of Advanced Composites Conference Proceedings, ASM International, Ohio, 1989, pp.153-160.

5. J.W. Lane and J.C. Seferis, Dielectric modeling of the curing process, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 346-353 (1986).
6. N.F. Sheppard, and S.D. Senturia, Chemical interpretation of the relaxed permittivity during epoxy resin cure, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 354-357 (1986).
7. W.W. Fidstrup, N.F. Sheppard and S.D. Senturia, Monitoring of laminate cure with microdielectrometry, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 358-361 (1986).
8. D.R. Day, Effects of stoichiometric mixing ratio on epoxy cure - a dielectric analysis, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 362-366 (1986).
9. R.T. Harrold and Z.N. Sanjana, Acoustic waveguide monitoring of the cure and structural integrity of composite materials, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 367-372 (1986).
10. Z.M. Sanjana, The use of microdielectrometry in monitoring the cure of resins and composites, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 373-379 (1986).
11. A. Forysth and A.K. Whittaker, Polymerization of DGEBA/DDS epoxy resins using radio frequency fields, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2917-2923 (1999).
12. S. Pichaud, C. Duteurtre, A. Fit, F. Stephan, A. Maazouz and J.P. Pascault, Chemorheological and dielectric study of epoxy-amine for processing control, *Polym. Inter.*, **48**, 1205-1218 (1999).
13. K.S. Moon, H.D. Choi, A.E.K. Lee, K.Y. Cho, H. G. Yoon and K.S. Suh, Dielectric properties of epoxy-dielectrics-carbon black composite for phantom materials at radio frequencies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1294-1302 (2000).
14. G. Gallone, S. Cpacchioli, G. Levita, P.A. Rolla and S. Corezzi, Dielectric analysis of the linear polymerization of an epoxy resin, *Polym. Inter.*, **50**, 545-551 (2001).
15. G. Kortaberria, P. Arruti and I. Mondragon, Dielectric monitoring of curing of liquid oligomer-modified epoxy matrices, *Polym. Inter.*, **50**, 957-965 (2001).
16. J. Jacob, L.H.L. Chia and F.Y.C. Boey, Comparative study of methyl methacrylate cure by microwave radiation versus thermal energy, *Polym. Test.*, **14**, 343-354 (1995).
17. J. Jacob, L.H.L. Chia and F.Y.C. Boey, Microwave polymerization of poly(methyl acrylate): conversion studies at variable power, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 787-797 (1997).
18. Y. Liu, X.D. Sun, X.Q. Xie and D.A. Scola, Kinetics of the crosslinking reaction of a bisadimide model compound in thermal and microwave cure processes, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **36**, 2653-2665 (1998).
19. R.V. Tankiella, S.A.B. Allen and P.A. Kohl, Variable-frequency microwave curing of benzocyclobutene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 3055-3067 (2002).
20. Y. Liu, Y. Xiao, X. Sun and D.A. Scola, Microwave irradiation of nadic-end-capped polyimide resin (RP-46) and glass-graphite-RP46 composites: cure and process studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2391-2411 (1999).
21. X. Fang and D.A. Scola, Investigation of microwave energy to cure carbon fiber reinforced phenylethnyl-terminated polyimide composites, PETI-5/OM7, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **37**, 4616-4628 (1999).

22. X. Fang, R. Hutcheon and D.A. Scola, A study of the kinetics of the microwave cure of a phenylethryl-terminated imide model compound and imide oligomer (PETI-5), *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **38**, 2526-2535 (2000).
23. J. Wei, M.C. Hawley, J.D. DeLong and M. Demeuse, Comparison of microwave and thermal cure of epoxy resins, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1132-1140 (1993).
24. F.Y.C. Boey, Humidity and autoclave pressure effect on the interfacial shear strength of a microwave cured epoxy-glass fiber composite, *Polym. Test.*, **14**, 471-477 (1995).
25. J. Mijovic, W.V. Corso, L. Nicolais and G. Amfrosio, In situ real-time study of crosslinking kinetics in thermal and microwave fields, *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 231-243 (1998).
26. P.K.D.V. Yarlagadda and E.C. Cheok, Study on the microwave curing of adhesive joints using a temperature-controlled feedback system, *J. Mater. Process. Technol.* **91**, 128-149 (1999).
27. B. Soesatyo, A.S. Blicblau and E. Siores, effects of microwave curing carbon doped epoxy adhesive-polycarbonate joints, *Inter. J. Adhesion Adhesives*, **20** 489-495 (2000).
28. F.Y.C. Boey and B.H. Yap, Microwave curing of an epoxy-amine system: effect of curing agent on the glass-transition temperature, *Polym. Test.*, **20**, 837-845 (2001).
29. A. Olofinjana, P.K.D.V. yarlagadda and A. Oloyede, Microwave processing of adhesive joints using a temperature controlled feedback system, *Inter. J. Machine Tools Manuf.*, **41**, 209-225 (2001).
30. C. Jedreul, J. Galy, J. Dupuy, M. Delmotte and C. More, Morphology of a linear polymer-modified epoxy-amine formulation cured by microwave energy at different heating rates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 118-1128 (2001).
31. D.J.T. Hill, G.A. George and D.G. Rogers, A systematic study of the microwave and thermal cure kinetics of the TGDDM/DDS and TGDDM/DDM epoxy-amine resin systems, *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 169-176 (2001).
32. C. Jedreul, J. Galy, J. Dupuy, M. Delmotte and C. More, Kinetics modeling of a modified epoxy-amine formulation cured by thermal and microwave energy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 543-552 (1998).
33. F.Y.C. Boey, B.H. Yap and L. Chia, Microwave curing of epoxy-amine system - effect of curing agent on the rate enhancement, *Polym. Test.*, **18**, 93-109 (1999).
34. F.R. Jones, Handbook of Polymer-Fiber Composites, Longman Scientific & Technical, Essex, 1994.
35. Y.A. Cjekanov, V.N. Korotkov, B.A. Rozenberg, E.A. Dzhavadyan and L.M. Bogdanova, Cure shrinkage defects in epoxy resins, *Polymer*, **36**, 2013-2017 (1995).
36. P. Cortes, S. Montserrat and J.M. Hutchinson, Addition of a reactive diluent to a catalyzed epoxy-anhydride system. II Effect on enthalpy relaxation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 17-25 (1997).
37. Y. Huang, J. Wang, B. Liao, M. Chen and G. Cong, Epoxy resins toughened by poly(propylene carbonate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2457-2465 (1997).
38. W.H. Park and J.K. Lee, A study on isothermal cure behavior of an epoxy-rich/anhydride system by DSC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1101-1108 (1998).
39. P.A. Oyanguren, C.C. Riccardi, R.J.J. Williams and I. Mondragon, Phase separation induced by a chain polymerization: polysulfone-modified epoxy/anhydride systems, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **38**, 1349-1359 (1998).

40. M.J. Galante, P.A. Oyanguren, K. Anfromaque, P.M. Frontint and R.J.J. Williams, Blends of epoxy/anhydride thermosets with a high-molar-mass PMMA, *Polym. Inter.*, **48**, 642-648 (1999).
41. A.N. Mauri, C.C. Riccardi and R.J.J. Williams, Epoxy/anhydride networks modified by epoxy/anhydride oligomers containing SiOH groups, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1365-1370 (2000).
42. L. Monney, R. Belali, J. Vebrel, C. Dubois and A. Chambaudet, Photochemical deragation study of an epoxy material by IR-ATR spectroscopy, *Polym. Degra. Stabi.*, **62**, 353-359 (1998).
43. L. Monney, N. Rougei, C. Dubois and A. Chambaudet, Photo-chemical deragation study of an epoxy material by X-ray analysis, *Polym. Degra. Stabi.*, **62**, 367-371 (1998).
44. B. Parkyn, Glass Reinforced Plastics, Iliffe Books, London, 1970.
45. L. Hollaway, Glass Reinforced Plastics in Construction: Engineering Aspects, Surrey University Press, Glazgrow, 1978.
46. J.M. Charrier, Polymeric Materials and Processing :Plastics, Elastomers and Composites, Hanser Publishers, New York, 1989.
47. L. Hollaway, Polymer Composites for Civil and Structural Engineering, Chapman & Hall, Cambridge, 1993.