

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การเตรียมและการเก็บเกี่ยวพลังงานการสั่นด้วยพอลิเมอร์ผสม
อิเล็กโตรสตริกทิฟ

Preparation and harvesting on ambient vibration energy with
electrostrictive polymer

คณะนักวิจัย

ดร. ชัชชัย พุทซ้อน (หัวหน้าโครงการ)

รองศาสตราจารย์ ดร. นันทกาญจน์ มุรติต (อาจารย์พี่เลี้ยง)

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินรายได้มหาวิทยาลัย

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ประจำปีงบประมาณ 2555 รหัสโครงการ SCI550283S

ส่วนที่ 2 เนื้อหา

1. ชื่อโครงการ การเตรียมและการเก็บเกี่ยวพลังงานการสั่นด้วยพอลิเมอร์ผสม
 อิเล็กโตรสตริกทีฟ
 Preparation and harvesting on ambient vibration energy with
 electrostrictive polymer blend

2. ชื่อคณะผู้วิจัย

- 2.1 หัวหน้าโครงการ ดร. ชัชชัย พุทซ้อน
 Ph.D. (Material Physics)
 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
 โทรศัพท์: 074 28 8776 อีเมลล์: chatchai.p@psu.ac.th
- 2.2 อาจารย์ที่เลี้ยง รองศาสตราจารย์ ดร. นันทกาญจน์ มุรคิต
 Ph.D. (Material Physics)
 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
 โทรศัพท์: 074 28 8727 อีเมลล์: nantakan.m@psu.ac.th

3. กิตติกรรมประกาศ

ผู้ทำวิจัยขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. นันทกาญจน์ มุรคิต อาจารย์พี่เลี้ยงที่ให้คำแนะนำต่างๆตลอดงานวิจัย รวมถึงช่วยสนับสนุนเครื่องมือบางส่วนในงานวิจัยจากสถานวิจัยความเป็นเลิศด้านนาโนเทคโนโลยีเพื่อการพลังงาน และขอขอบคุณนักศึกษา ดาริกา จาเอาะ ที่ช่วยเก็บข้อมูลในการทดลอง นอกจากนี้ผู้ทำวิจัยขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ และมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่ร่วมสนับสนุนทุนทำวิจัยนี้ไว้ ณ โอกาสนี้

ดร. ชัชชัย พุทซ้อน

4. บทคัดย่อภาษาไทยและภาษาอังกฤษ

บทคัดย่อ

พอลิเมอร์อิเล็กโทรสติกทิฟจัดเป็นพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าที่สามารถเปลี่ยนพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าและในทางกลับกัน โดยกลไกในการศึกษาคือเมื่อทำให้พอลิเมอร์เกิดความเครียดแล้วพอลิเมอร์นี้ก็จะสร้างกระแสไฟฟ้าออกมา การแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าจากวัสดุสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับตัวกระตุ้นและตัวรับรู้ เมื่อเร็วๆ นี้พอลิเมอร์อิเล็กโทรสติกทิฟถูกนำมาพิจารณาเป็นวัสดุฉลาดสำหรับการเก็บเกี่ยวพลังงาน โดยจุดมุ่งหมายของการเก็บเกี่ยวพลังงานคือเก็บเอาพลังงานที่เหลือใช้ในสิ่งแวดล้อมแล้วเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้า จากการทบทวนงานวิจัยพบความเป็นไปได้ในการนำพอลิเมอร์อิเล็กโทรสติกทิฟนี้มาใช้เป็นแหล่งจ่ายพลังงานให้ตัวเองในอุปกรณ์ไฟฟ้ากำลังต่ำ เช่น ตัวรับรู้แบบไร้สายชนิดปราศจากแบตเตอรี่ เป็นต้น การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์ลำดับแรกคือการเตรียมพอลิเมอร์ผสมอิเล็กโทรสติกทิฟจากพอลิยูรีเทนผสมพอลิแอนิไลน์โดยเตรียมด้วยวิธีหล่อฟิล์มบางและศึกษาคุณสมบัติต่างๆ เกี่ยวข้องต่อสมบัติอิเล็กโทรสติกทิฟและความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานของพอลิเมอร์ชนิดนี้ จุดประสงค์ลำดับที่สองเป็นการติดตั้งสร้างชุดวัดค่าอิเล็กโทรสติกทิฟสำหรับพอลิเมอร์โดยอาศัยเทคนิคทางแสงจากโฟโตนิกเพื่อประเมินค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสติกทิฟ และจุดประสงค์ลำดับที่สามคือการศึกษาการแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าของพอลิเมอร์ผสมอิเล็กโทรสติกทิฟที่เตรียมได้อาศัยชุดการเก็บเกี่ยวพลังงานและทำการทดลองบนคานเหล็กที่โหมดการสั่นลำดับแรกและใช้ความถี่ต่ำ ผลการศึกษานี้แสดงถึงแนวทางที่เป็นประโยชน์ในการปรับปรุงการแปลงพลังงานของวัสดุอิเล็กโทรสติกทิฟและให้เงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเก็บเกี่ยวพลังงาน

Abstract

Electrostrictive polymers have demonstrated an ability to convert mechanical energy into electrical energy and vice versa. The mechanism to be used in this study is to apply mechanical strain to the polymer and measure its generated electricity. This energy conversion have been exploited in an extensive range of applications, including sensors and actuators. The goal of energy harvesting is to capture the energy surrounding the material and then convert it into usable electrical energy. Recently, electrostrictive polymers have gained their renewed interest as smart materials for energy harvesting. From the literature, it is possible that the energy harvested on ambient vibration with electrostrictive polymers can lead to the self-powered electronic devices, e.g., wireless sensors without the battery usage. The first objective of this study is to prepare the polymer blend as electrostrictive polymer. The polymer blend, semiconductive polyaniline(PANI)/polyurethane(PU) composites are prepared using solution casting method. Important parameters such as the figure of merit for analyzing the energy conversion capability of those composites are characterized by thermal, morphological, mechanical, and electrostrictive properties. The second objective is to create the electrostrictive measurement setup using photonic technique for evaluating the electrostrictive coefficient. This coefficient is one of crucial parameters for predicting the energy harvesting. The third objective is to convert the mechanical energy into the electrical energy with those composites. The harvested energy is obtained from the first flexion mode of a cantilever beam at low frequency. The study has demonstrated a useful way to simultaneously improve the energy conversion for electrostrictive materials as well as render its suitable condition for energy harvesting.

5. บทสรุปผู้บริหาร (Executive Summary)

5.1 บทนำ

ทุกวันนี้วิกฤตการณ์ด้านพลังงานมีผลกระทบต่อการใช้ชีวิตของประชาชนทั้งภาคอุตสาหกรรมและเกษตรกรรม แหล่งเชื้อเพลิงหลักหรือพลังงานเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ (Fossil source) ได้แก่ น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน ที่กล่าวมานี้ในวันข้างหน้าจะมีปริมาณน้อยลงทุกที และคงหมดไปในอนาคต อีกทั้งราคาของแหล่งพลังงานเหล่านี้มีแนวโน้มสูงขึ้น นอกจากนี้แหล่งพลังงานเหล่านี้ยังก่อผลเสียโดยเฉพาะเรื่องปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse effect) นำไปสู่สภาวะโลกร้อน การมองหาพลังงานทดแทนซึ่งนำมาใช้แทนแหล่งเชื้อเพลิงหลักและไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเป็นพลังงานสะอาดหรือพลังงานสีเขียว (Green energy) มีความสำคัญและมีความต้องการอย่างต่อเนื่อง การเก็บเอาพลังงานจากแหล่งกำเนิดที่อยู่ล้อมรอบ (Ambient energy) หรือพลังงานที่เหลือใช้ (Waste energy) เช่น การสั่นไหว ความร้อน เป็นต้น สามารถนำมาแปลงเป็นพลังงานไฟฟ้าและกักเก็บสะสมไว้เพื่อป้อนอุปกรณ์ไฟฟ้าหรืออิเล็กทรอนิกส์ เรียกว่า การเก็บเกี่ยวพลังงาน (Energy harvesting หรือ Energy scavenging) จัดเป็นอีกช่องทางหนึ่งสำหรับพลังงานทดแทนในอนาคต

การเก็บเกี่ยวพลังงานนั้นจะแตกต่างกันไปตามแหล่งกำเนิดพลังงานและวัสดุอุปกรณ์เก็บเกี่ยวพลังงานทดแทนสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทตามแหล่งที่มา คือพลังงานทดแทนชนิดสิ้นเปลือง ได้แก่ ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน เป็นต้น และพลังงานทดแทนชนิดหมุนเวียน ซึ่งสามารถหมุนเวียนใช้ได้อีก แหล่งพลังงานทดแทนชนิดหลังนี้จัดเป็นพลังงานสะอาดสามารถแบ่งออกเป็น 2 ระดับตามขนาดของพลังงานที่ได้รับ คือ (1) ระดับมหภาค ได้แก่ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ เป็นต้น และ (2) ระดับจุลภาค ได้แก่ พลังงานที่เหลือใช้ เช่น พลังงานความร้อนหรือพลังงานการสั่นจากร่างกายของคน เครื่องยนต์ เครื่องจักร เป็นต้น แหล่งพลังงานทดแทนระดับมหภาคที่ได้รับความสนใจคือพลังงานแสงอาทิตย์ออสซิลเลชันเซลล์สุริยะ (Solar cell) แปลงพลังงานจากแสงแดดเป็นพลังงานไฟฟ้า จัดเป็นแหล่งพลังงานที่ให้ค่าความหนาแน่นพลังงานมากที่สุด (ในกรณีรับแสงโดยตรง) มีค่า $15,000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ แต่เนื่องจากพลังงานแสงอาทิตย์มีข้อจำกัดในเรื่องความสม่ำเสมอของความเข้มแสงที่ได้รับ อีกทั้งยังขึ้นกับสภาพภูมิอากาศอีกด้วย จะเห็นได้ว่าพลังงานแสงอาทิตย์ในกรณีมีเมฆให้ค่าความหนาแน่นเท่ากับ $150 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ซึ่งลดลงถึง 100 เท่า (Roundy et al., 2003) ดังนั้นการมองหาแหล่งพลังงานที่ให้ค่าความสม่ำเสมอและหลีกเลี่ยงข้อจำกัดด้านสภาพภูมิอากาศนั้นถูกมองมาอย่างทางพลังงานทดแทนระดับจุลภาคเช่นพลังงานจากการเคลื่อนที่หรือการสั่นไหวโดยวัสดุฉลาด (Smart materials)

ปัจจุบันการเก็บเกี่ยวพลังงานด้วยวัสดุฉลาด (Smart materials) มีบทบาทอย่างมากสำหรับเครือข่ายเซนเซอร์ (ตัวรับรู้) แบบไร้สาย (Wireless sensor network) และได้รับความสนใจเพิ่มมากยิ่งขึ้นเมื่อนำมาประยุกต์ใช้เข้ากับระบบติดตามเฝ้าระวังผู้ป่วย (Health care monitoring system) หรือระบบติดตามเฝ้าระวังตัวตึกหรือสะพาน (Structural health monitoring system) ระบบเฝ้าระวังนี้อาศัยวัสดุ

ฉลาด (Smart material) ทำหน้าที่เป็นตัวตรวจจับทำหน้าที่เป็นตัวตรวจวัดและในขณะเดียวกันวัสดุฉลาดนี้ ได้ทำหน้าที่เป็นวัสดุเก็บเกี่ยวพลังงาน (Harvesting energy materials) สามารถเก็บเกี่ยวพลังงานไปพร้อมกันโดยแปลงพลังงานจากสิ่งแวดล้อมไปเป็นพลังงานไฟฟ้า เพื่อเลี้ยงตัวเองโดยไม่พึ่งพาแบตเตอรี่

วัสดุฉลาดที่สามารถแปลงพลังงานการสั่นเป็นพลังงานไฟฟ้าที่รู้จักกันอย่างกว้างขวางได้แก่ เซรามิกสไพโซอิเล็กทริก เนื่องจากวัสดุชนิดนี้สามารถให้กระแสไฟฟ้า เมื่อได้รับแรงกด บีบหรือดึง เนื่องจากเกิดความเค้นภายในวัสดุ ทำให้วัสดุมีการกระจัดทางไฟฟ้า (Electrical displacement) สามารถก่อให้เกิดประจุไฟฟ้าป้อนให้อุปกรณ์ได้ กำลังไฟฟ้าที่ได้แปรผันตรงตามแรงกด แม้ว่าเซรามิกสไพโซอิเล็กทริกมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีแต่จากลักษณะเฉพาะตัวของเซรามิกที่มีข้อเสียคือเป็นวัสดุเปราะ ง่ายต่อการแตกหัก และมีขั้นตอนการเตรียมขึ้นรูปที่ยุ่งยาก ดังนั้นปัจจุบันวัสดุชนิดเซรามิกถูกแทนที่ด้วยพอลิเมอร์ ซึ่งคุณลักษณะของวัสดุพอลิเมอร์มีน้ำหนักเบา มีความยืดหยุ่น โค้งงอ สามารถเตรียมขึ้นรูปได้ง่าย ราคาไม่แพง และสามารถเตรียมบนพื้นที่ใหญ่ๆหรือบนรูปทรงต่างๆได้ง่าย อีกทั้งสามารถปรับเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์เพื่อให้ได้สมบัติตามที่เราต้องการ

ในช่วงแรกๆนั้นพอลิเมอร์ฉลาด (Smart polymer) หรือพอลิเมอร์ทางไฟฟ้า (Electroactive polymer, EAP) ถูกประยุกต์เป็นตัวกระตุ้น (Actuator) ใช้ในวิศวกรรมทางการแพทย์ เพื่อเลียนแบบหรือทดแทนสิ่งมีชีวิต ตัวอย่างเช่นพอลิเมอร์ไพโซอิเล็กทริกเป็นที่นิยมได้แก่ พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride, PVDF) แสดงจัดเป็นประเภทพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semi-crystalline) ซึ่งแสดงปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกภายใต้โครงสร้างเฟสเบต้าของ PVDF ซึ่งไม่ได้เกิดขึ้นได้ง่าย จำเป็นต้องผ่านขั้นตอนการยืดหรือให้สนามไฟฟ้าสูงๆเพื่อจัดเรียงโมเลกุลภายในใหม่เป็นโครงสร้างเฟสเบต้า ปัจจุบันกลุ่มพอลิเมอร์ฉลาดอีกชนิดหนึ่งที่ได้รับนิยมใช้ในแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าคือ พอลิเมอร์อิเล็กโตรสทริกทิฟ (Electrostrictive polymer) เนื่องจากไม่ต้องนำมาผ่านขั้นตอนการยืด สะดวกในการเตรียม มีความยืดหยุ่นสูงและความหนาแน่นพลังงานสูง (Wang et al., 2008)

พอลิยูรีเทน (Polyurethane, PU) จัดเป็นพอลิเมอร์อิเล็กโตรสทริกทิฟชนิดหนึ่ง หลายสิบปีก่อนพอลิเมอร์ชนิดนี้ที่ได้รับความสนใจและนำมาใช้อย่างกว้างขวางในงานด้านตัวกระตุ้นและทรานสดิวเซอร์ เนื่องจาก PU แสดงลักษณะทางไฟฟ้ากลเกิดความเครียดสูงเมื่อป้อนสนามไฟฟ้า (High electrical field induced strains) (Guiffard *et al.*, 2006) และยังพบว่าพอลิเมอร์ PU เจือด้วยท่อคาร์บอนนาโน (Carbon nanotubes) สามารถเพิ่มความเครียดภายใต้สนามไฟฟ้าให้สูงยิ่งขึ้น ลักษณะดังกล่าวนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Li และ Rao (J.Y. Li & N. Rao, 2004) ได้อธิบายความสามารถในการเกิดความเครียดภายใต้สนามไฟฟ้าสำหรับพอลิเมอร์อิเล็กโตรสทริกทิฟ โดยอาศัยปรากฏการณ์อิเล็กโตรสทริกทิฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดเป็นแบบกำลังสอง (Quadratic effect) คือ $S = ME^2$ เมื่อ S คือความเครียด E คือความเข้มสนามไฟฟ้า และ M คือสัมประสิทธิ์อิเล็กโตรสทริกทิฟ (Electrostrictive coefficient)

ก่อนหน้านี้ผู้เสนอโครงการและคณะ (Guyomar *et al.*, 2009) ได้ศึกษาการแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าของพอลิเมอร์ชนิดนี้ พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแปลงพลังงานและความสามารถในการเก็บเกี่ยวพลังงานกล (Figure of merit, *FoM*) คือ *MY* ซึ่งเป็นตัวแปรบ่งบอกความสามารถในการแปลงพลังงานกลเป็นไฟฟ้าด้วยวัสดุ ซึ่งความสามารถนี้ขึ้นกับค่า ϵ , คือไดอิเล็กทริกและ *Y* คือค่ายังมอดูลัส (Young's modulus) พบว่าหากต้องการพอลิเมอร์ที่สามารถแปลงพลังงานไฟฟ้าออกมาเรื่อยๆ จำเป็นต้องใช้พอลิเมอร์ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงๆ จากความสัมพันธ์นี้ถูกนำไปใช้ในการพัฒนาปรับปรุงวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่สำหรับการเก็บเกี่ยวพลังงาน (Lebrun *et al.*, 2009)

ปัจจุบันมีหลายวิธีในการเพิ่มค่าไดอิเล็กทริกสำหรับพอลิเมอร์ ซึ่งหลักๆสามารถจำแนกได้ 2 แนวทางคือ (1) การสังเคราะห์เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ชนิดใหม่ และ (2) การเตรียมเป็นวัสดุประกอบ (Composites materials) แนวทางที่สองนั้นได้รับความนิยมเนื่องจากสามารถปรับเปลี่ยนคุณลักษณะหรือสมบัติตามที่ต้องการได้ง่ายกว่าแนวทางแรก โดยวัสดุประกอบนั้นประกอบด้วยการรวมกันของวัสดุสองชนิดขึ้นไป ส่วนประกอบที่มารวมกันจะมีความแตกต่างกันในด้านรูปแบบ องค์ประกอบทางเคมี และไม่เป็นตัวละลายซึ่งกันและกัน การเติมสารเจือ (Fillers) ที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูง เช่น สารเจือกลุ่มเซรามิกส์เป็นอีกวิธีหนึ่งในการเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของพอลิเมอร์ ตัวอย่างเช่นการเติม Lead magnesium niobate diacrylate (PMM-PT) 30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในยางซิลิโคนให้ค่าไดอิเล็กทริกเป็นสี่เท่าที่ความถี่ 10 เฮิร์ต (Gallone *et al.*, 2007) แต่การเพิ่มไดอิเล็กทริกด้วยวิธีนี้ไม่เหมาะสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวกระตุ้นและการแปลงพลังงานไฟฟ้ากล เนื่องจากเซรามิกส์มีค่าความแข็ง (Stiffness) สูงทำให้ความสามารถในการยืดหดของวัสดุประกอบลดลง (Szabo *et al.*, 2003) สารเจือกลุ่มโลหะเป็นอีกกลุ่มหนึ่งที่ถูกนำมาใช้ในการเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสภาพนำไฟฟ้าภายใต้ปรากฏการณ์ Percolation พบว่าสมบัติไดอิเล็กทริกและสภาพนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์คอมโพสิตมีค่ามากขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่สารเจือกลุ่มโลหะมีความหนาแน่นสูง เกิดการเกาะกลุ่ม (Agglomerate) ในเนื้อชิ้นงานได้ง่าย และมีการกระจายตัวของสารเจือต่ำ ส่งผลให้ค่าไดอิเล็กทริกลดลง และกรณีสารเจือมีปริมาณต่ำห่างจากตำแหน่ง Percolation มีผลให้ค่ามอดูลัสของวัสดุประกอบหรือพอลิเมอร์ผสมมีค่าคงที่ เหมาะสำหรับเป็นตัวกระตุ้น (Actuator)

พอลิแอนิลีน (Polyaniline, PANI) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ได้รับความสนใจและถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง ได้แก่ ขั้วไฟฟ้า (Electrodes) ตัวรับรู้ชีวภาพ (Biosensor) แบตเตอรี่ (Batteries) ไดโอด (Diode) และอุปกรณ์เก็บพลังงาน (Energy storage devices) เป็นต้น เนื่องแสดงสมบัติสภาพการนำไฟฟ้าสูง (10^{-4} S/cm) สมบัติทางแสงและทางกลสูง (Sarifah *et al.*, 2009 & Norma *et al.*, 2009) รวมถึงนิยมนำ PANI ใช้เป็นพอลิเมอร์ผสมกับพอลิยูรีเทนเนื่องจากสามารถเข้ากันได้ดี มีสภาพนำไฟฟ้าและความแข็งแรงสูง (Norma *et al.*, 2009)

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเป้าไปที่การเก็บเกี่ยวพลังงานการสั่นด้วยพอลิเมอร์อิเล็กทรอนิกส์ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิยูรีเทน (PU) เจือด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) พอลิแอนิลีน

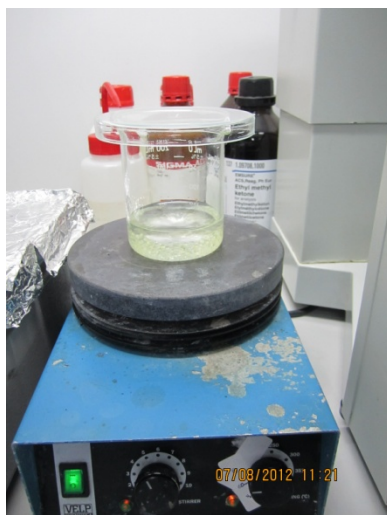
(PANI) เพื่อปรับปรุงค่าไดอิเล็กทริกและสมบัติทางไฟฟ้ากลไกให้สูงขึ้น และศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกโพรเซสซิ่งด้วยเทคนิคโฟโตนิค รวมถึงวิเคราะห์การเพิ่มความสามารถในการเก็บเกี่ยวพลังงานการสั่นจากวัสดุชนิดนี้

5.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อผลิตพอลิเมอร์ผสมไดอิเล็กทริกโพรเซสซิ่งให้มีความไดอิเล็กทริกที่พหุคูณ
2. สร้างชุดวัสดุสมบัติไดอิเล็กทริกที่พหุคูณด้วยชุดโฟโตนิค
3. เก็บเกี่ยวพลังงานการสั่นจากวัสดุในข้อ 1 ด้วยชุดเก็บเกี่ยวพลังงาน

5.3 สรุป

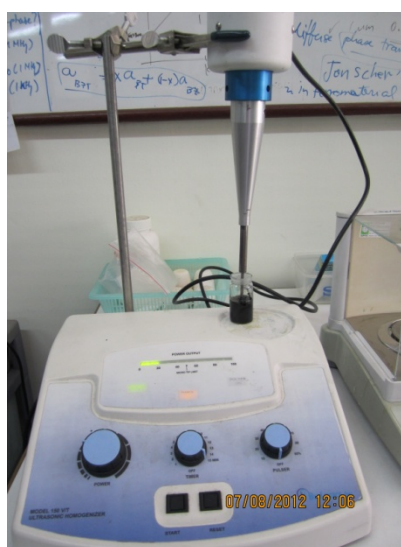
จากศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมพอลิเมอร์พอลิยูรีเทน (Polyurethane, PU) และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิยูรีเทนและพอลิเมอร์แอนิลีน (Polyaniline, PANI) โดยได้จัดเตรียมสารตั้งต้นและอุปกรณ์สำหรับขั้นตอนการเตรียมสารโดยวิธีหล่อฟิล์มบาง (ดังรูปที่ 1 และ 2) และขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง (tape casting) ด้วยเครื่องปาดแผ่นฟิล์ม แสดงดังรูปที่ 3 ภายใต้เงื่อนไขค่าความหนืดของสารละลาย ความเข้มข้นของสารเจือ PANI และเฟสผสมระหว่างพอลิเมอร์ ในขั้นตอนการขึ้นรูปฟิล์มสามารถปรับขนาดความหนาของแผ่นฟิล์มได้ตามต้องการ จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปอบก่อน เมื่อฟิล์มผ่านขั้นตอนการเตรียม ฟิล์มที่ได้มีสีดำขึ้นกับความเข้มข้นของสารเจือ แล้วนำฟิล์มไปวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพของฟิล์มด้วย SEM เพื่อศึกษาการกระจายตัวของสารเจือ และวิเคราะห์ทางความร้อนด้วย DSC เพื่อหาอุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้ว (glass transition temperature, Tg) และอุณหภูมิหลอมเหลว สำหรับทุกเงื่อนไขการเตรียม พบว่าจากภาพถ่าย SEM สารเจือ PANI มีลักษณะกระจายตัวเป็นแบบสุมในเนื้อ PU และเกิดการเกาะกลุ่มเป็นก้อนเมื่อสัดส่วนของสารเจือเพิ่มขึ้น แสดงในรูปที่ 4 และมีผลให้ค่า Tg เพิ่มขึ้นเป็นนัยสำคัญตามการเพิ่มสัดส่วนสารเจือ (ดังรูปที่ 5) ขณะเดียวกันศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของพอลิเมอร์ผสม พบว่าค่าไดอิเล็กทริก ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกและการนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารเจือ PANI แสดงในรูปที่ 6 และ 7



รูปที่ 1 การเตรียมสารละลายพอลิยูรีเทน



(ก)



(ข)

รูปที่ 2 (ก) สารละลายพอลิเมอร์ผสม PU + PANI 5%wt (ข) เครื่อง Ultrasonic สำหรับเพิ่มการกระจายตัวของสารเจือก่อนนำไปผสมกับสารละลาย PU

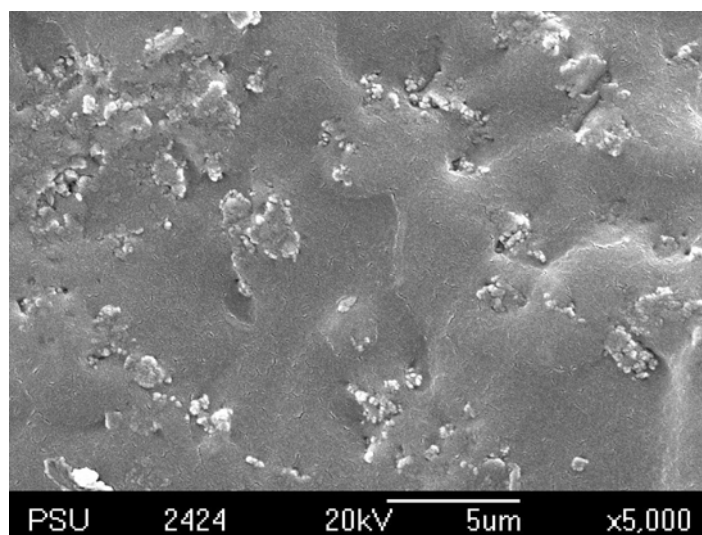


(ก)

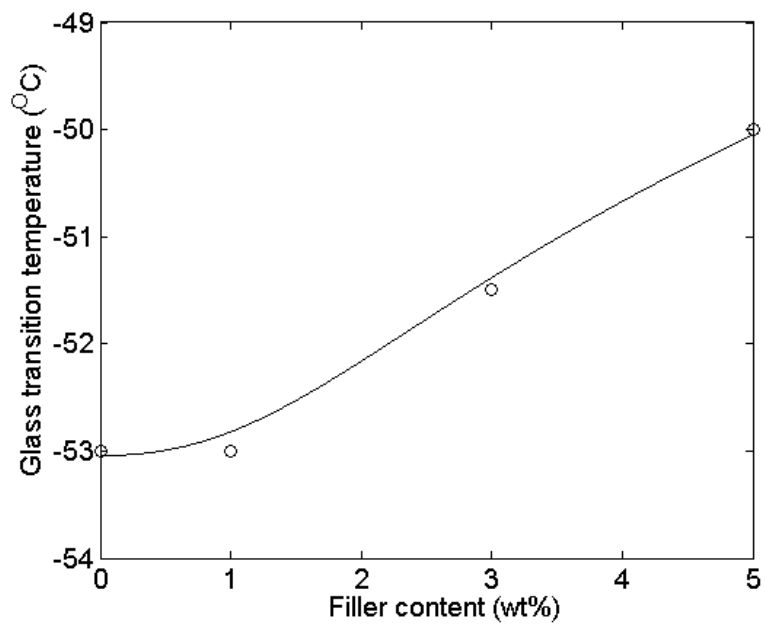


(ข)

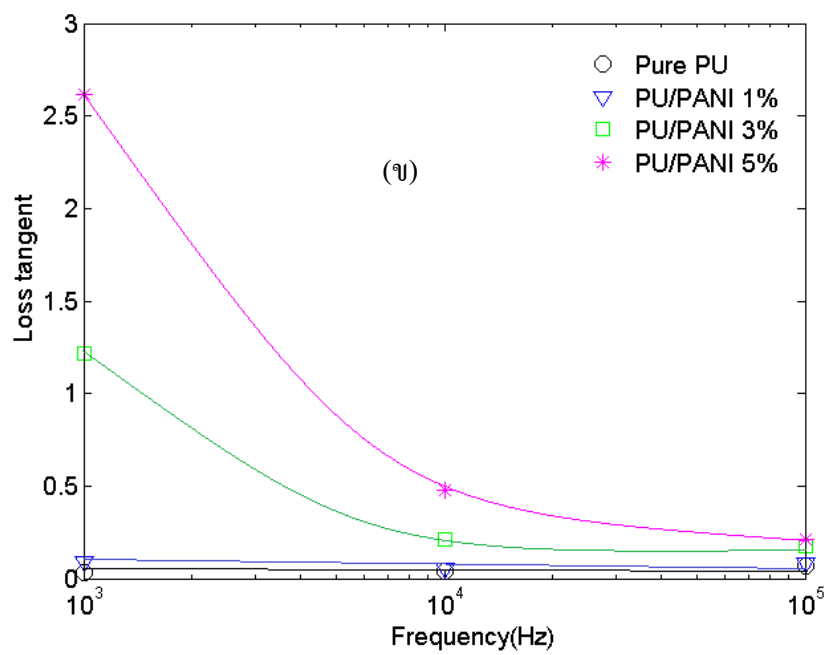
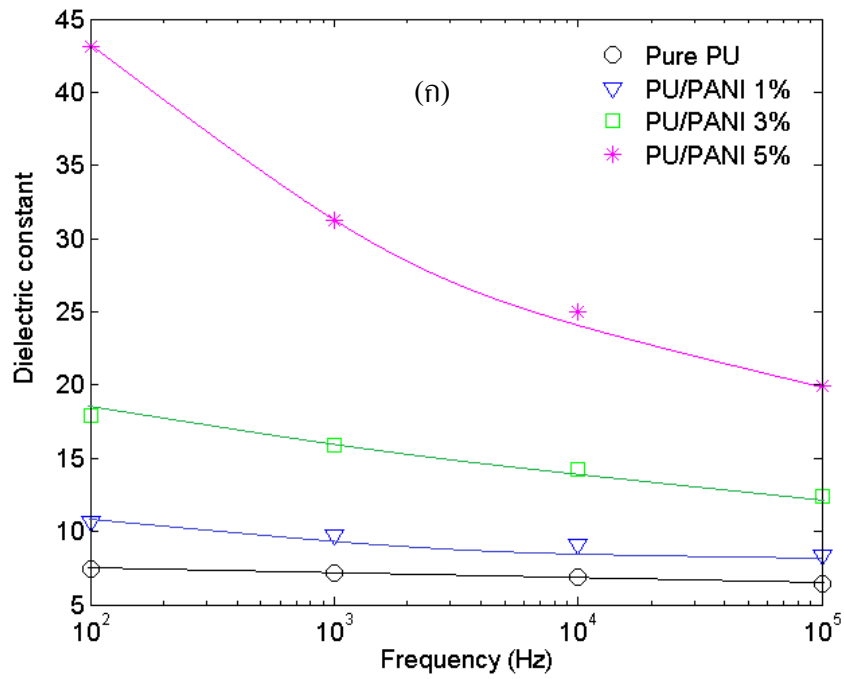
รูปที่ 3 (ก) การปรับขนาดของใบมีดปาดสาร และ (ข) ฟิล์มผสมที่ปาดเสร็จแล้ว



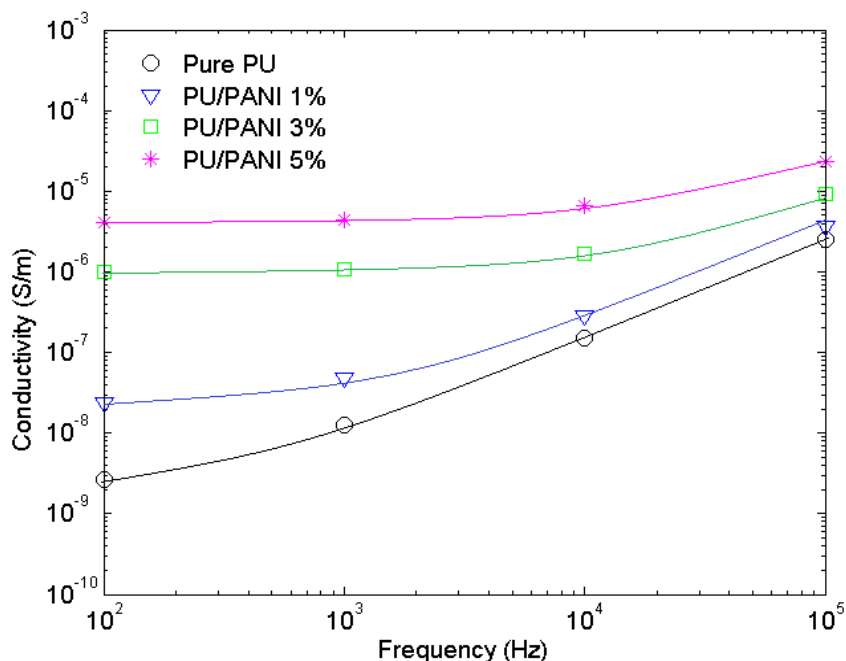
รูปที่ 4 ภาพถ่ายจาก SEM ของฟิล์มผสม (PU/PANI) ที่ความเข้มข้นของ PANI 5%wt



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง Glass transition temperature และความเข้มข้นของสารเจือ PANI



รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ไดอิเล็กทริก และ (ข) ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก กับความถี่ของพอลิเมอร์ PU และพอลิเมอร์ผสม



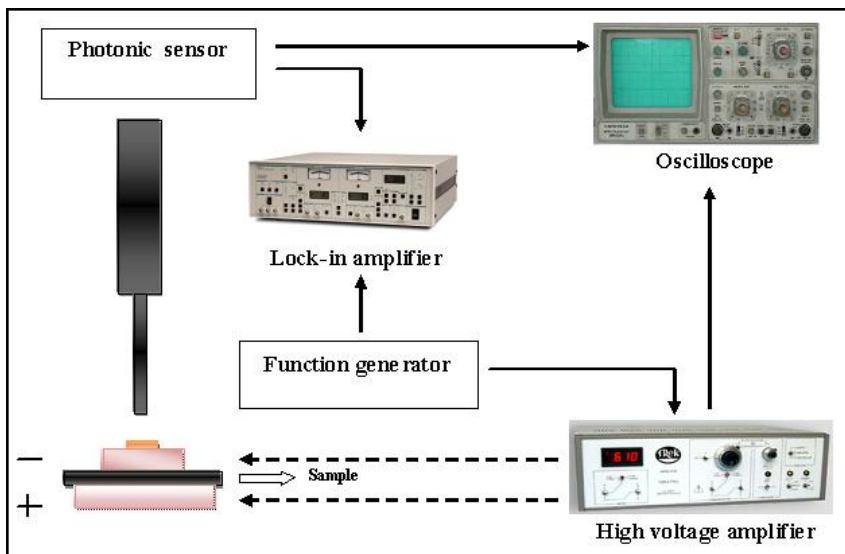
รูปที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่างสภาพนำไฟฟ้าและความถี่ของพอลิเมอร์ผสมที่ความเข้มข้นต่างๆ

จากนั้นนำฟิล์มที่เตรียมได้ก่อนหน้าไปศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุที่เตรียมขึ้นนี้ จัดเป็นวัสดุที่มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือขนาดเมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า และในทางกลับกันสามารถที่จะให้พลังงานไฟฟ้าออกมาเมื่อมีความเค้นกระทำต่อวัสดุทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความเครียดโดยจะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ปรากฏการณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ (Electrostriction effect) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียด (S) และสนามไฟฟ้า (E) แบบกำลังสอง ดังสมการที่ 1

$$S = ME^2 \quad (1)$$

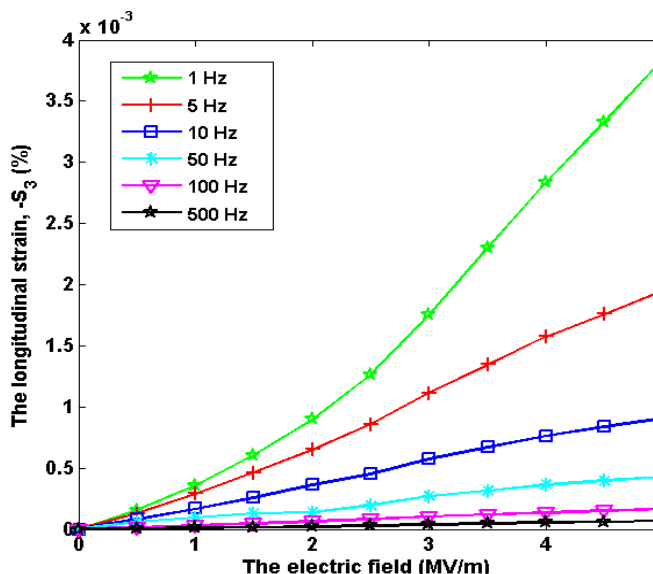
เมื่อ M คือ สัมประสิทธิ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ ในการทดลองผู้วิจัยได้ออกแบบและสร้างชุดวัดค่าความเครียดเมื่อป้อนสนามไฟฟ้าให้กับฟิล์มด้วยหัววัดโฟโตนิค แสดงดังรูปที่ 8 โดยนำฟิล์มตัวอย่างวางระหว่างขั้วไฟฟ้าทองเหลืองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร ต่อเข้ากับเครื่องขยายศักย์ไฟฟ้าสูง (High voltage lock-in amplifier, Trek model 610E) ซึ่งป้อนค่าศักย์ไฟฟ้าด้วยเครื่องกำเนิดสัญญาณ (Function generator, SRS DS340) ค่าความเครียดที่เกิดขึ้นสามารถคำนวณจากค่าการกระจัดจากหัววัดโฟโตนิค (Photonic sensor, MTI-2100) ค่าความไวของหัววัด เป็น 0.00058 $\mu\text{m}/\text{mV}$ อ่านผ่านเครื่อง

ออสซิลโลสโคป (Oscilloscope, TDS310) จากนั้นศึกษาอิทธิพลของความถี่ของการวัด ความหนาของแผ่นฟิล์ม และความเข้มข้นของสารเจือต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสติฟของฟิล์มที่เตรียมได้

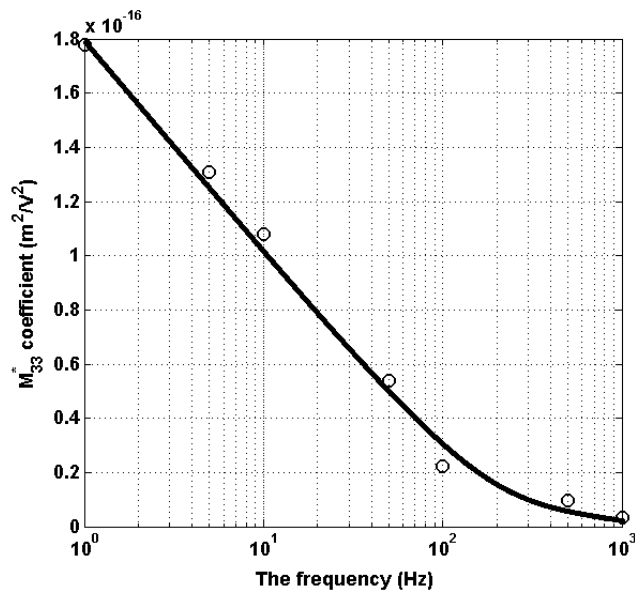


รูปที่ 8 โครงสร้างของชุดวัดการกระจายได้สนามไฟฟ้าของแผ่นฟิล์มด้วยหัววัดโฟโตนิค

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ฟิล์มพอลิยูรีเทนที่ความถี่การวัดต่างๆ แสดงดังรูปที่ 9 พบว่ากราฟที่ได้ แสดงปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสติฟ และความเครียดที่เกิดขึ้นเมื่อป้อนสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงเมื่อความถี่การวัดเพิ่มขึ้น และเมื่อนำสนามไฟฟ้ามายกกำลังสองตามสมการที่ (1) สามารถหาความชันซึ่งก็คือค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสติฟ (M_{33}) ได้กราฟแสดงดังรูป 10

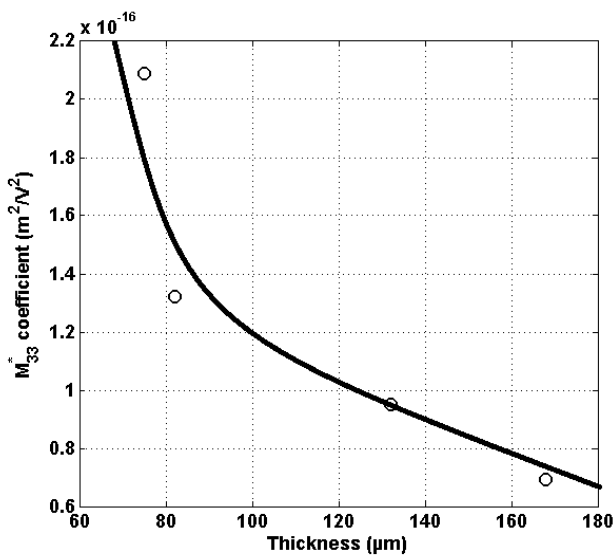


รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและสนามไฟฟ้าที่ความถี่ของการวัดต่างๆ



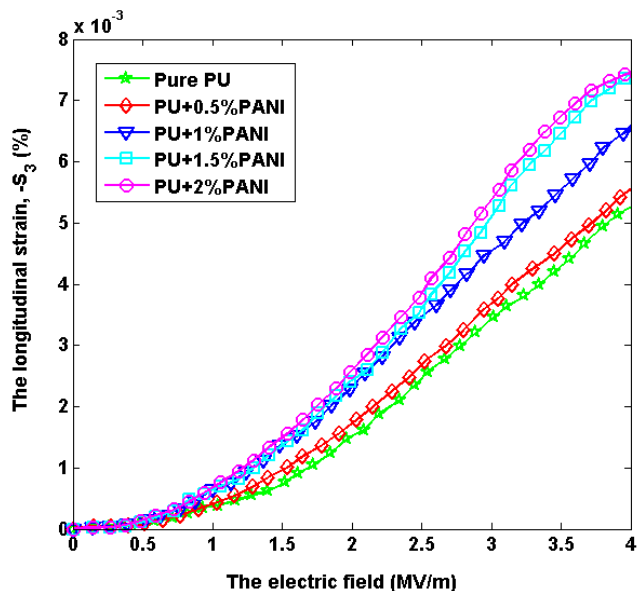
รูปที่ 10 ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสทริกทิฟที่ความถี่ของการวัดต่างๆ

ศึกษาอิทธิพลความหนาของแผ่นฟิล์มต่อสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสทริกทิฟ จากความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ฟิล์มพอลิยูรีเทนที่ความหนาต่างๆ สามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสทริกทิฟและความหนาของฟิล์ม แสดงดังรูปที่ 11



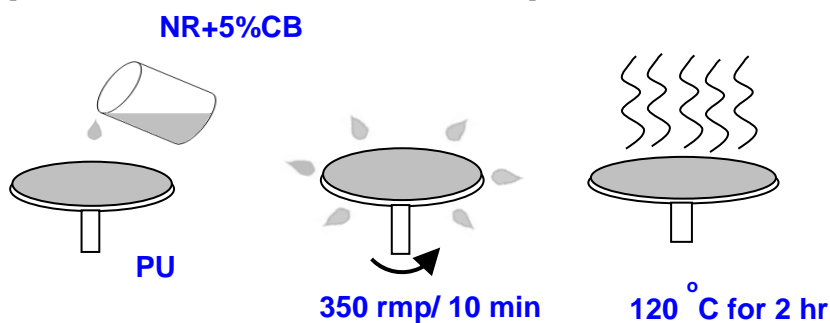
รูปที่ 11 ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสทริกทิฟที่ความหนาของฟิล์มที่ความถี่การวัด 1 Hz

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ฟิล์มพอลิยูรีเทนที่ไม่เจือและฟิล์มพอลิยูรีเทนที่เจือ PANI ที่ความเข้มข้น 0% - 2% โดยน้ำหนัก ที่ความหนา 100 μm ได้จากชุดทดสอบความเครียดด้วยเครื่องวัดการกระจัดโฟโตนิก แสดงดังรูปที่ 12

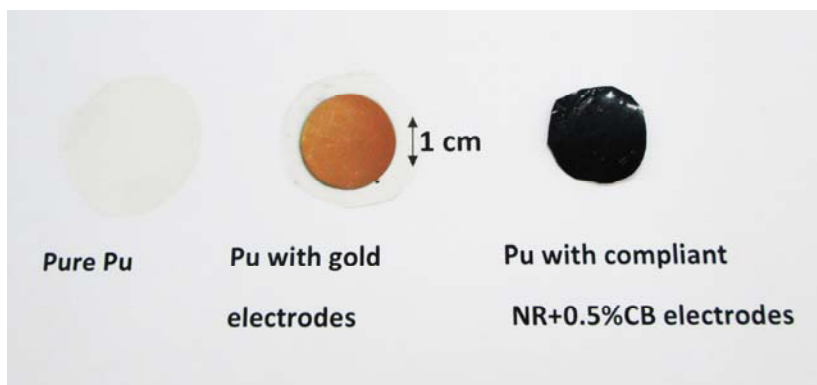


รูปที่ 12 ความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและสนามไฟฟ้าที่ความเข้มข้นสารเจือต่างๆ

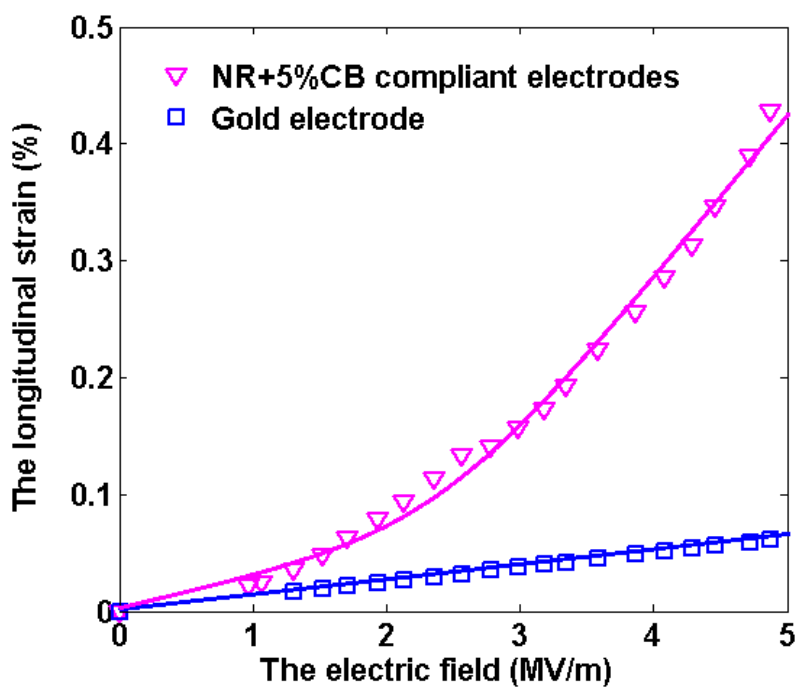
หนึ่งในการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ทึบที่พื้คือการทำขั้วไฟฟ้าแบบยืดหยุ่น (compliant electrodes) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าทั้งชนิดโลหะทองคำซึ่งเตรียมโดยเครื่องฉาบด้วยโลหะชนิดตั้งโต๊ะ (desk sputtering) และขั้วไฟฟ้ายืดหยุ่นซึ่งเตรียมจากน้ำยางธรรมชาติเจือด้วยผงคาร์บอนซึ่งเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยชุดหมุนเหวี่ยง (spin coating) ที่ติดตั้งขึ้นเองแสดงดังรูปที่ 13 และรูปที่ 14 แสดงพอลิยูรีเทนที่มีขั้วไฟฟ้าแบบยืดหยุ่นจากน้ำยางธรรมชาติเจือด้วยผงคาร์บอน จากการทดลองพบว่าวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ทึบที่มีขั้วไฟฟ้าแบบยืดหยุ่นนี้มีให้ค่าความเครียดที่เกิดขึ้นภายใต้สนามไฟฟ้าสูงกว่า 8.5 เท่าเมื่อเทียบกับขั้วทองคำแสดงดังรูปที่ 15



รูปที่ 13 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบยืดหยุ่น

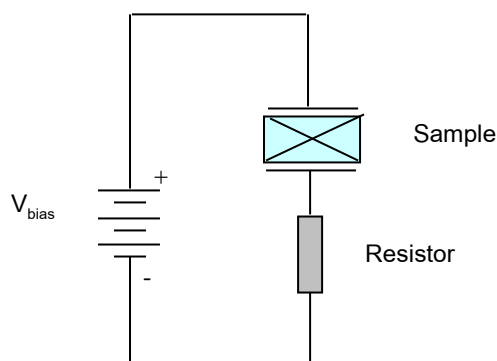


รูปที่ 14 ภาพถ่ายของฟิล์มพอลิยูรีเทนที่มีขั้วไฟฟ้าแบบยืดหยุ่น



รูปที่ 15 อิทธิพลของขั้วไฟฟ้าแบบยืดหยุ่นต่อค่าความเครียดภายใต้สนามไฟฟ้า

ก่อนนี้พอลิเมอร์ที่เตรียมได้แสดงการเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือขนาดตอบสนองกับสนามไฟฟ้าเป็นดังสมการที่ (1) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์อิเล็กโทรสทริกทิฟ นอกจากนี้พอลิเมอร์อิเล็กโทรสทริกทิฟยังสามารถนำมาใช้แปลงพลังงาน เมื่อพอลิเมอร์นี้ได้รับความเค้น (T) พอลิเมอร์จะให้กระแสไฟฟ้า (I) ใหญ่ในวงจร แสดงดังรูปที่ 16



รูปที่ 16 วงจรเก็บเกี่ยวพลังงานแบบอย่างง่าย

และความสัมพันธ์ระหว่างความเครียด (S) และการกระจัดทางไฟฟ้า(D) ของพอลิเมอร์อิเล็กโทรสทริกทิฟแสดงดังสมการที่ (2) และ (3)

$$S_1 = s_{11}T_1 + M_{31}E_3^2 \quad (2)$$

และ

$$D_3 = \epsilon_{33}E_3 + 2M_{31}E_3T_1 \quad (3)$$

เมื่อ ϵ_{33} เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กทริก s_{11} เป็นค่าสภาพยืดหยุ่นและ M_{31} ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสทริกทิฟ โดยกระแสไฟฟ้าสัมพันธ์กับค่าการกระจัดทางไฟฟ้าบนพื้นที่ (A) ดังสมการที่ (4)

$$I = \int_A \frac{dD}{dt} dA \quad (4)$$

ดังนั้นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากพอลิเมอร์อิเล็กโทรสทริกทิฟภายใต้การสั่นสามารถแสดงโดยสมการที่ (5)

$$I = 2M_{31}YE_{dc} \int_A \left(\frac{\partial S_1}{\partial t} \right) dA \quad (5)$$

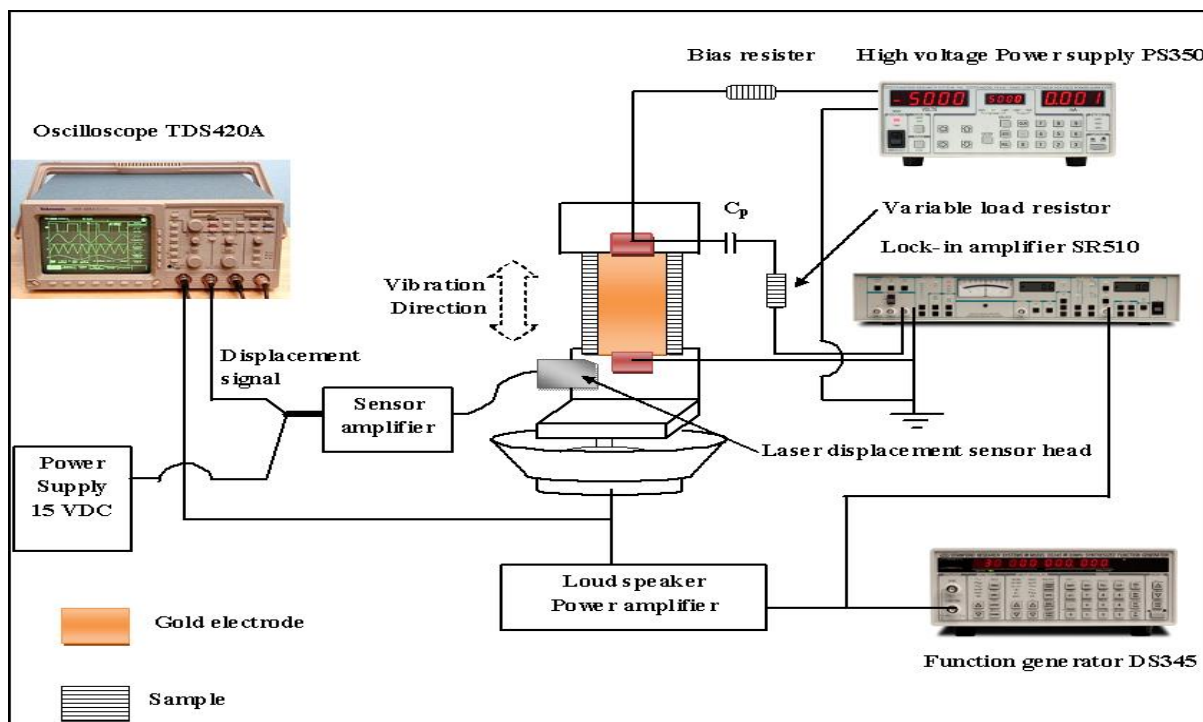
และกำลังไฟฟ้า (P) ที่เก็บเกี่ยวได้สัมพันธ์กับกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากพอลิเมอร์นี้ตกคร่อมเป็นตัวต้านทานภายนอก (R) อาศัยสมการ $P = I^2R$ โดยค่าต้านทานที่เหมาะสมสามารถประมาณได้จากสมการ (6) นี้

$$R_c^{opt} = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f \cdot C} \tag{6}$$

ดังนั้นกำลังไฟฟ้าที่เก็บเกี่ยวจากพอลิเมอร์นี้ภายใต้การสั่นสามารถแสดงดังสมการ (7) นี้

$$P = 4 \frac{t}{\epsilon_o \epsilon_r \omega L w} (M_{31} Y)^2 \cdot E_{dc}^2 \cdot \left[\int_A \left(\frac{\partial \Delta S_1}{\partial t} \right) \cdot dA \right]^2 \tag{7}$$

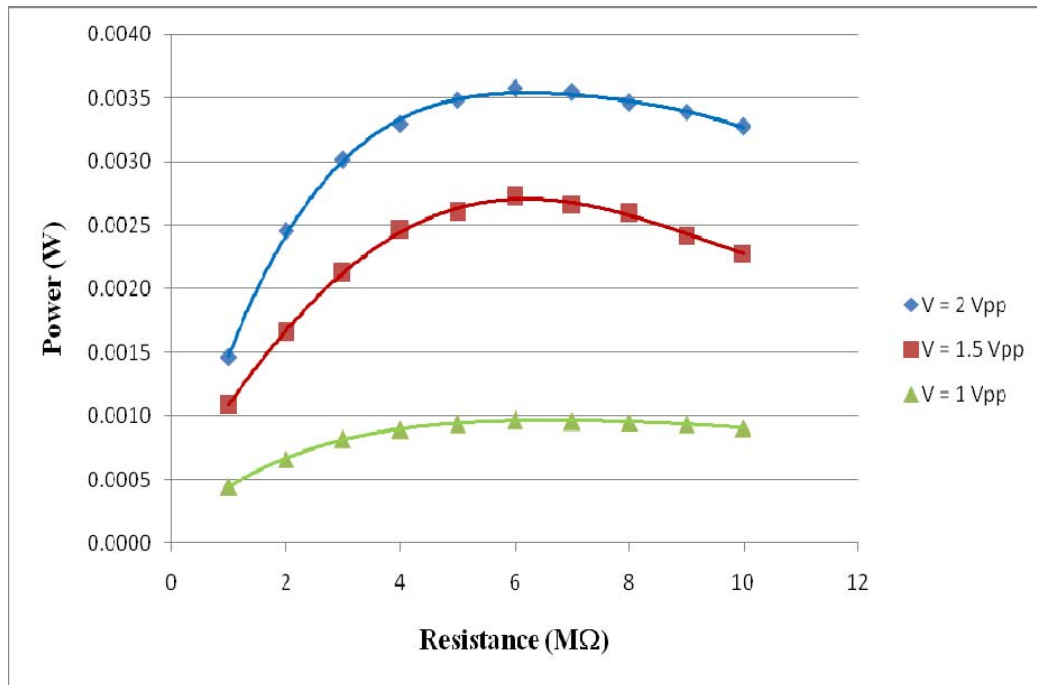
การศึกษการแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าของพอลิเมอร์อิเล็กทริกที่เตรียมได้อาศัยชุดเก็บเกี่ยวพลังงานจากการสั่นแสดงดังรูปที่ 17 ทดลองโดยให้ความเค้นแก่พอลิเมอร์อิเล็กทริกทำให้พอลิเมอร์เกิดความเครียดส่งผลทำให้พอลิเมอร์ให้กระแสไฟฟ้าซึ่งสามารถหาค่ากำลังไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบนศักย์ไฟฟ้าตกคร่อม



รูปที่ 17 ชุดทดลองการเก็บเกี่ยวพลังงานจากการสั่นของพอลิเมอร์อิเล็กทริก

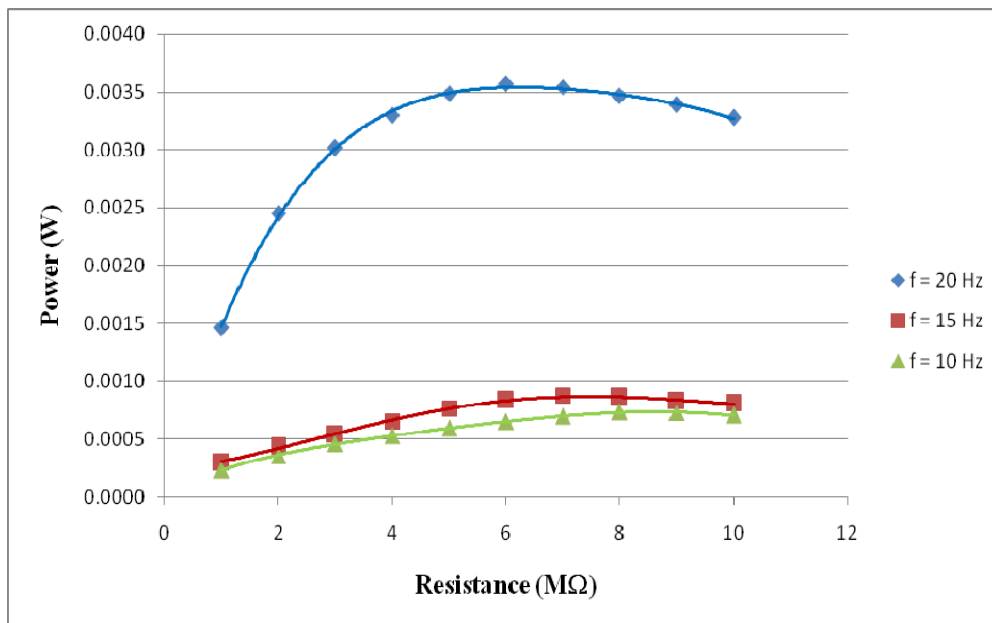
จากการทดลองโดยการให้ค่าการสั่นเพิ่มขึ้นอาศัยหลักการเหนี่ยวนำแม่เหล็กไฟฟ้าผ่านตัวกำเนิดไฟฟ้าโดยการเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าเหนี่ยวนำ รูปที่ 18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกำลังไฟฟ้าและความต้านทานที่ให้แก่ฟิล์มพอลิยูรีเทนเมื่อเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าเหนี่ยวนำ กระทำการศึกษาที่ความถี่ทดสอบ 20 Hz

และรูปที่ 19 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกำลังไฟฟ้าและความต้านทานเมื่อเปลี่ยนแปลงความถี่ที่เงื่อนไขแรงดันไฟฟ้า 2 Vpp



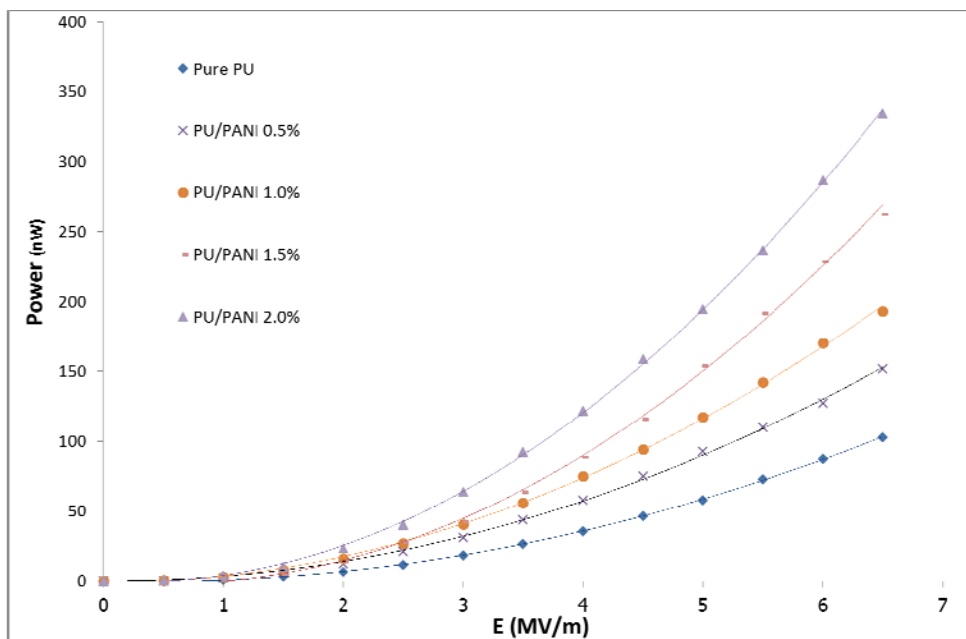
รูปที่ 18 ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังไฟฟ้าและความต้านทานที่ป้อนให้กับฟิล์มพอลิยูรีเทน ที่แอมพลิจูดการสั่นแตกต่างกัน, ความถี่ 20 Hz

จากกราฟพบว่ากำลังไฟฟ้ามากที่สุดที่ขนาดการสั่นหรือศักย์ไฟฟ้าเหนี่ยวนำมีค่า 2 Vpp และเมื่อให้แรงดันไฟฟ้าลดลง ปรากฏว่ากำลังไฟฟ้าที่ได้จากการสั่นจะลดลงตามไปด้วยเกี่ยวข้องกับชุดขดลวดแหล่งกำเนิด นอกจากนี้พบว่าตัวต้านทานที่ให้กำลังไฟฟ้าสูงสุด (Optimal load, R_{opt}) เท่ากับ 6 MΩ



รูปที่ 19 ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังไฟฟ้าและความต้านทานที่ป้อนให้กับฟิล์มพอลิยูรีเทน

จากกราฟข้างต้นพบว่ากำลังไฟฟ้ามีค่ามากที่สุดที่ความถี่ 20 Hz เป็นค่าความถี่ทดสอบของระบบที่สามารถตอบสนองได้ดีที่สุดและยังพบอีกว่าที่ความถี่ทดสอบแตกต่างกันมีผลให้ตัวต้านทานที่ให้กำลังไฟฟ้าสูงสุดแตกต่างกัน รูปที่ 20 พบว่ากำลังไฟฟ้าของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่ามากขึ้นตามความเข้มข้นของสัดส่วนพอลิเมอร์ผสม จากความสัมพันธ์ระหว่างกำลังไฟฟ้าและความต้านทานนี้ทำให้กราฟเป็นเส้นโค้งเนื่องจากการเปลี่ยนโหนดนั้นทำให้ความต่างศักย์เปลี่ยนแปลงเนื่องจากค่าความจุและค่าไดอิเล็กทริกของสาร และจากกฎของโอห์ม $P = V^2 / R$ จึงทำให้กราฟที่ได้เป็นพาราโบลาคว่ำ และเมื่อนำความต้านทานที่เหมาะสมไปทดลองที่สนาม ไฟฟ้าแตกต่างกัน แล้วนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกำลังไฟฟ้าและสนามไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 20



รูปที่ 20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกำลังไฟฟ้าและสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ฟิล์มพอลิยูรีเทนทั้งที่เจือพอลิแอนนิลีนที่ร้อยละสัดส่วนต่างๆ ที่ความถี่ 20 Hz และ แอมพลิจูดการสั่น 2 Vpp

จากกราฟพบว่าเมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าให้กับฟิล์มพอลิยูรีเทนจะทำให้กำลังไฟฟ้าที่ได้เพิ่มมากขึ้นและที่เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของการเจือพอลิแอนนิลีนสูงขึ้นส่งผลทำให้ค่ากำลังไฟฟ้าที่ได้สูงขึ้นเนื่องจากการเจือที่ความเข้มข้นสูงขึ้นทำให้ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสทริกที่มีค่าสูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับการทดลองก่อนหน้านี้ ดังนั้นจึงมีผลให้กำลังไฟฟ้าที่ได้จึงมีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. Gallone, G., Carpi, F., De Rossi, D., Levita, G., Marchetti, A. (2007). Dielectric constant enhancement in a silicone elastomer filled with lead magnesium niobate–lead titanate. *Materials Science and Engineering: C*, 27(1), 110-116.
2. Guiffard B., Seveyrat L., Sebald G., Guyomar D., (2006) Enhanced electric field-induced strain in non-percolative carbon nanopowder/polyurethane composites, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, 3053
3. Guyomar, D., Lebrun, L., Putson, C., Cottinet, P.-J., Guiffard, B., Muensit, S. (2009). Electrostrictive energy conversion in polyurethane nanocomposites. *Journal Applied Physics.*, 106, 014910.
4. Lapprand A., Mechin F., Pascault J.-P., (2007) Synthesis and Properties of Self-Crosslinkable Thermoplastic Polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.* 105, 99.
5. Lebrun, L., Guyomar, D., Guiffard, B., Cottinet, P.-J., Putson, C. (2009). The Characterisation of the harvesting capabilities of an electrostrictive polymer composite. *Sensors and Actuators:A*, 253, 251-257.
6. Li J. Y., Rao N., (2004) Micromechanics of ferroelectric polymer-based electrostrictive composites, *J Mech. Phys. Solids.* 52,591-615,
7. Norma A. R. V., Delgado R. S., Edgar G. H., Ana M. M. M.,(2009) Characterization of Copolymer based in Polyurethane and Polyaniline (PU/PANI), *J. Mex. Chem. Soc.* 53, 248-252.
8. Roundy, S., Wright, P., Rabaey, J. (2003). A Study of Low Level Vibrations as a Power Source for Wireless Sensor Nodes. *Computer Communications*, 26, 1131–1144.
9. Sarifah, F. S. D., Rusli, D., Musa, A., (2009) Synthesis and Studies on Fluorescence Spectroscopy of CSA-Doped Polyaniline Solution in DMF when Exposed to Oxygen Gas. *Malaysian Polymer Journal*, 4(1), 7-18.
10. Szabo, J. P., Hiltz, J. A., Cameron, C. G., Underhill, R. S., Massey, J., White B., Leidner J. (2003). Elastomeric composites with high dielectric constant for use in Maxwell stress actuators. *Proceedings of Electroactive polymer actuators and devices (EAPAD)*, pp.(556-567), 0-8194-4856-7, SPIE, Bellingham WA, USA.
11. Wang L. and Yuan F. G., (2008) Vibration energy harvesting by magnetostrictive material, *Smart Mater. Struct.*17, 045009.

7. ภาคผนวก

บทความวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์แล้ว (Reprint)

1. C. Putson, D. Jaah and N. Muensit, *Interface Polarization Effect on Dielectric and Electrical properties of Polyurethane (PU)/Polyaniline (PANI) Polymer Composites*, Advanced Materials Research, 770, 275-278 (2013).
2. C. Putson, D. Jaah and N. Muensit, *Compliant Natural Rubber Latex Electrodes for Electrostrictive Polyurethane Actuation*, Advanced Materials Research, 844, 259-262 (2013).
3. D. Jaah, C. Putson and N. Muensit, *Contribution of Electrostriction in Polyurethane/polyaniline blends*, Advanced Materials Research, 1025, 697-702 (2014).

Interface Polarization Effect on Dielectric and Electrical properties of Polyurethane (PU)/Polyaniline (PANI) Polymer Composites

Chatchai Putson^{1,2,a}, Darika Jaaoh^{1,b} and Nantakan Muensit^{1,2,c}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla university (PSU),
Songkhla, 90112, Thailand

²Center of Excellence in Nanotechnology for Energy (CENE),
Songkhla, 90112, Thailand

^achatchai.p@psu.ac.th, ^bamda28@gmail.com, ^cnantakan.m@psu.ac.th

Keywords: Polyurethane; Polyaniline; Dielectric properties; Electrical Conductivity

Abstract. In this study conductive polymer composites of polyurethane (PU)/polyaniline (PANI) below the percolation threshold were prepared by using solution casting. The dispersion of the conductive PANI fillers within the PU matrix was investigated by scanning electron microscopy (SEM). The SEM results showed a relatively homogeneous dispersion of the PANI fillers within the polymeric matrix. The effects of filler concentration on the dielectric and electrical conductivity depend upon the interface between conductive filler and matrix. Dielectric properties and ac conductivity of polymer composites have been investigated at different frequencies (10^2 - 10^5 Hz). The results show that the dielectric constant, dielectric loss and the electrical conductivity are strongly dependent on the frequency. The dielectric constant and dielectric loss decreased, whereas electrical conductivity increased with increasing frequency. In addition, the dielectric constant and conductivity increase when concentration of PANI increased. Differential scanning calorimetry (DSC) presented an enhanced the glass transition temperature (T_g) of the polymer composite with increasing PANI fillers. A correlation of T_g and the interface polarization between the PANI fillers and PU matrix on dielectric properties was proposed.

Introduction

During the last decade, among of technological advancements, conventional materials such as metals and alloys are being replaced by polymers in such fields as automobiles, aerospace, biological muscles, and electronics device because the shape properties can be easily modified [1]. For several decades, it has been known that certain polymers show change in shape or size in response to electrical simulation and are emerging as a new class of actuation material. These polymers are called Electroactive Polymer (EAP). Among the various available EAP, polyurethane (PU) elastomers are of great interest for a wide range of transducer and actuator applications. In recent years, PU has shown capability of converting electrical energy into mechanical energy and vice versa [2]. As previously reported that the increase in the dielectric constant of EAP is one of the key factors for increasing the energy conversion [3]. In fact, dielectric improvements can also be achieved with conductive fillers. The use of conductive fillers as a possible means to increase the dielectric constant is interesting since free charges not only contribute to conduction, but also possibly give rise to Maxwell-Wagner polarization. However, the polymers filled with metallic powders have agglomerated fillers as the content is increased. Consequently, the decrease in dielectric constant of the composites filled with metallic was observed. Polymer blend or polymer composites are one of great interest to improve the performance of the composite. The conductive polyaniline (PANI) have received considerable attention owing to its high conductivity, relatively good environmental stability, and low cost [4].

In the present study, the dielectric behaviour and conductivity of PU composites filled with PANI have been studied over a broad range of frequency (10^2 - 10^5 Hz), and as a function of the filler content (0% - 5%wt.). In addition, scanning electron microscopy (SEM) imaging and

determinations with differential scanning calorimetry (DSC) of the glass transition temperature (T_g) have been performed to visualize the filler distribution and to investigate the correlation of T_g , the microstructure of the composite and the interface polarization between the PANI fillers and PU matrix on dielectric and electrical properties.

Experimental

The Noveon Estane 58888 NAT021 ether-based thermoplastic polyurethane (PU) was used as the polymer matrix with addition of polyaniline (PANI, in the emeraldine salt form) as fillers. The PU/PANI composites with different weight of PANI were prepared by a solution casting method, where N, N-dimethylformamide (DMF) was used as a solvent to dissolve the polymers. An ultrasonic probe (Hielscher UP400S) was first used for 20 min to disperse the PANI filler into the DMF. Then the mixture of polymers and fillers was stirred at 60°C for 2 h. After obtaining a homogeneous mixture, the latter was poured onto a glass plate and dried in an oven at 60°C for 24h. After being removed from the glass, the films were annealed at 130°C for 3h. The Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the dispersion of PANI fillers in the composite samples. Values of the glass transition temperature (T_g) was obtained from the DSC heating curves.

The dielectric constant and conductivity of the composites were evaluated using LCR meter (HP4263B) over a broad range of frequencies at room temperature. The thickness of the samples was 70 +/- 5 μm in all cases. Gold electrodes, 20 mm in diameter, were sputtered on both sides of the films before the observations. The complex permittivity of the samples can be written as

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j \left[\varepsilon''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \right] \quad (1)$$

where ε' is the real part of the complex permittivity, ε'' describes the dielectric losses related to the dipolar relaxation mechanisms, ε_0 is the permittivity of free space (8.86×10^{-12} F/m), ω is the angular frequency and σ is the conductivity. Therefore, the effective loss tangent, $\tan \delta$ for metallic filled composites is given as

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0\varepsilon'} \quad (2)$$

Results and Discussion

Figs. 1 and 2 show the frequency dependence of the dielectric constant and loss tangent a function of frequency for the PU/PANI composites with different PANI filler concentrations, respectively. For all composites, both the dielectric constant and loss tangent are found to decrease with the increase in frequency. Moreover, it is noted that dielectric constant increases with increasing fillers concentration regardless of the frequency. At lower frequency, the high values of dielectric constant and loss tangent are due to the interfacial polarization generated in between PU matrix and PANI dipoles, which can align themselves with the applied electric field. On the contrary, with increasing frequency, the dipoles get sufficiently less time to keep up themselves with the electric field in the composite matrix, so effect of interfacial polarization is lower. The randomly homogeneous dispersion of PANI fillers in PU matrix can be confirmed by SEM (Fig. 3). This can be explained why the dielectric constant increases in the low frequency range, which may be attributed to the formation of the interfaces between PANI fillers and PU matrix has the larger the total effective areas of the interface when increasing filler content, resulting in the significant increment of the interfacial polarization. As the same behavior was observed independently of the frequency and in order to increase the readability, Fig. 4 shows the dielectric constant of PU/PANI composites versus the content at different frequencies. Due to the fillers and to the two types of segments that existed in PU, the composite can be considered as a heterogeneous material. Filler PANI particles present in the polymer matrix acts as minute capacitor. Consequently, an interfacial Maxwell-Wagner type polarization existed within the sample and its effect increased as the filler content was raised. This polarization contributed to the increase of the permittivity constant value

versus filler content an observation that was in good agreement with the assumed power law frequently published for composites filled with conductive particles [3]. This law predicts an increase of the dielectric constant when the filler content is raised. Mechanisms of polarization depend strongly on the frequency and tend to disappear when the frequency is increased. Maxwell-Wagner type polarization is known to be active at the lowest frequency, which explains why a decrease of the dielectric constant was observed when the measurement frequency is increased.

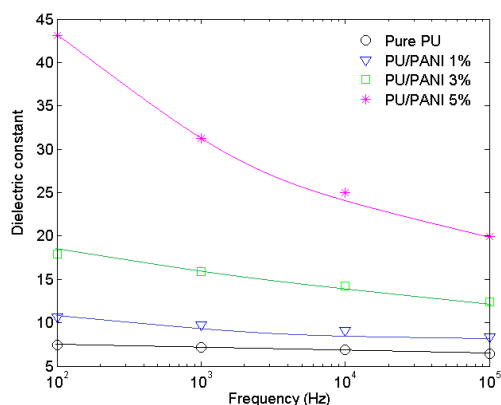


Fig. 1 The dielectric constant of the composites with varying PANI content versus the frequency.

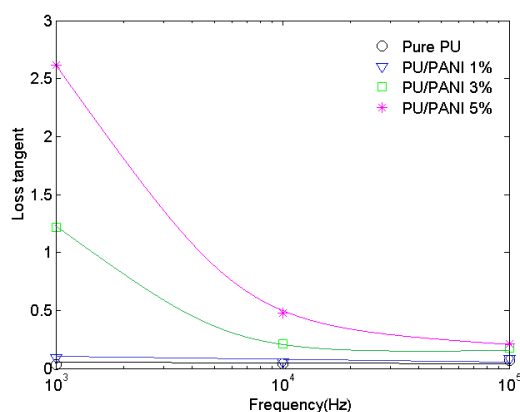


Fig. 2 The Loss tangent of the composites with varying PANI content versus the frequency.

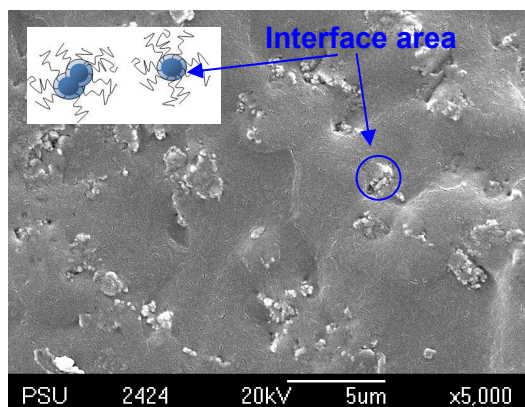


Fig. 3 SEM micrograph of the composite at 5% by weight of PANI loading in PU matrix.

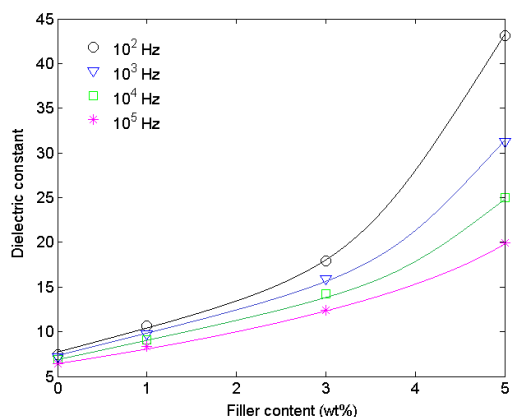


Fig. 4 Plot of the dielectric constant versus the PANI filler content at different frequencies.

Fig. 5 shows the dependence of conductivity of PU/PANI composite on the frequency at room temperature. The conductivity curve of the composites is characterized by a dispersion region in the high frequency range which explained with a power law and a plateau (static value) in low frequency range which equalize the dc conductivity. In fact, the mechanical contribution of the conductivity in the dc regime is mainly due to hopping transport of carriers between localized states, while the ac conductivity is attributed to mobile charges between localized states and orientation of dipole moment. In our case, the conductivity of the composites exhibits strong frequency independent when the fillers content increases because of the dipolar contribution reduced due to the molecular motions are depressed. However, the incorporation of conductive charge has also probably increased the space charge density in addition to these intrinsically induced by the existence of soft and hard segments within the PU matrix. Moreover, the increase of the loss tangent is inevitable consequence of the significantly raised conductivity and according to the Eq. (2).

The DSC technique was used to study on the morphological structure of the composites several filler concentration. Regardless of the filler content, the same thermal events were observed. Fig. 6 shows the glass transition temperature (T_g) of the composites significantly increased with increasing PANI content. T_g of pure PU occurred at approximately -53°C . From previously publications, the increase in T_g was ascribed to the restriction of the chain mobility near the filler surface [5]. The various value of T_g was also depend on cross-linking density and amount of reaction residue, have

been used to explain the increase in T_g when polymer composite filled with conducting fillers. In fact, the interfacial area between the fillers and the polymer matrix increase with increasing filler content according to SEM analysis. In addition, this implies that the mobility of chain can be restricted due to the interaction between the polymer matrix and filler is strong, thus the increase in T_g was observed.

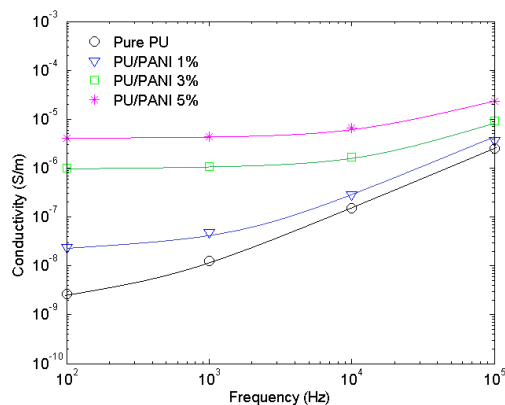


Fig. 5 The conductivity of the composites with varying PANI content versus the frequency

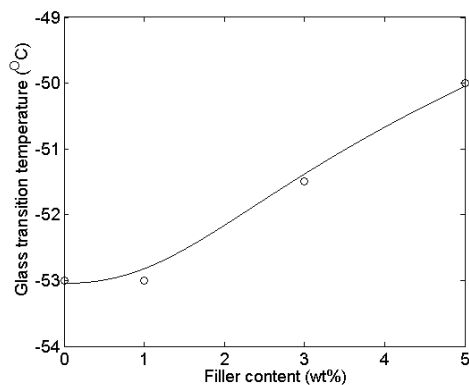


Fig. 6 Variation of the glass transition temperature versus the PANI content

Summary

Dielectric constant and loss of the composite increased with increasing PANI content. The dielectric constant and loss tangent showed almost frequency independent behavior for pure PU and were observed to decrease for the filled composites with increasing frequency. The conductivity of the composites increases with increase in frequency and the filler loading. This effect could be explained with the percolation theory and the interfacial polarization between the PANI fillers and the polymer matrix. According to DSC results, the T_g of composites significantly increase with increasing filler content. It implies that strong interaction between the PANI fillers and the PU matrix, although there was some aggregation of filler loading in the composites.

Acknowledgments

The research was supported by a grant from Prince of Songkla University, contract no. SCI550283S.

References

- [1] J.K. Kwang, S. Tadokoro, *Electroactive Polymers for Robotic applications: Artificial Muscles and Sensors*, Springer, London, 2007.
- [2] D. Guyomar, L. Lebrun, C. Putson, P.-J. Cottinet, B. Guiffard, S. Muensit, Electrostrictive energy conversion in polyurethane nanocomposites, *J. Appl. Phys. Lett.* 75 (2009) 014910-9.
- [3] C. Putson, L. Lebrun, D. Guyomar, N. Muensit, P.-J. Cottinet, L. Seveyrat, B. Guiffard, Effects of copper filler sizes on the dielectric properties and the energy harvesting capability of nonpercolated polyurethane composites, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 024104-8.
- [4] E.T. Kang, K. G. Neoh, K.L. Tan, Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 277-324.
- [5] Y.X. Zhou, F. Pervin, V.K. Ranari, S. Jeelani, Fabrication and evaluation of carbon nano fiber filled carbon/epoxy composite, *Mater. Sci. Eng. A* 426 (2006) 221-228.

Applied Physics and Material Applications

10.4028/www.scientific.net/AMR.770

Interface Polarization Effect on Dielectric and Electrical Properties of Polyurethane (PU)/Polyaniline (PANI) Polymer Composites

10.4028/www.scientific.net/AMR.770.275

Compliant Natural Rubber Latex Electrodes for Electrostrictive Polyurethane Actuation

Chatchai Putson^{1,2,a}, Darika Jaaoh^{1,b} and Nantakan Muensit^{1,2,c}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla university (PSU),
Songkhla, 90112, Thailand

²Center of Excellence in Nanotechnology for Energy (CENE),
Songkhla, 90112, Thailand

^achatchai.p@psu.ac.th, ^bamda28@gmail.com, ^cnantakan.m@psu.ac.th

Keywords: Natural rubber; Compliant electrodes; Dielectric properties; Electrical conductivity

Abstract. Improvement of the electrostrictive polymer with natural rubber (NR) compliant electrodes can potentially offer advantages for enhancement electromechanical efficiency of elastomer actuators. The NR elastomers are capable of advantageous features such as a high productivity, elasticity, and ease of processing. In this work, the NR composites filled with carbon black (CB) nanopowders at high conductivity was used as compliant electrodes on polyurethane electrostrictive polymer. The compliant NR composites electrodes were fabricated by using spin coating technique. The morphology of the NR composites was observed by the scanning electron microscope (SEM). The mechanical, electrical and electromechanical properties of NR composites were investigated. The electric field-induced strain of sample with compliant NR composites electrodes, and comparison with metallic electrodes was determined by using the photonic displacement apparatus. The results show that the thickness strain of polyurethane electrostriction with compliant NR was higher than that with metal electrodes, depending not only on compliance between sample and electrodes, but also good conductivity and adhesion of electrodes. Correlation of the electromechanical properties and the mechanically coupled in stretching and compressing to volume incompressibility of polymer are also discussed.

Introduction

For several decades, it has been known that certain polymers show change in shape or size in response to electrical stimulation and are emerging as a new class of actuation material. These polymers are called Electroactive Polymer (EAP). In recent years, the EAPs trend to replace the actuator-ceramics for several applications such as automobiles, aerospace, household goods and elastic electronics due to lightweight, very flexible, inexpensive and easily processed and manufactured [1]. Moreover, they can be readily moulded according to any desirable shape to demand. However, the potential of EAP actuators is limited when rigid electrodes were used. Several papers have researched about compliant electrodes which focused on two phase composites filled with conductive filler particles in an insulating polymer matrix or elastomer [2]. The host matrix provides the mechanical properties, while the conductive fillers provide conductivity to the composite. The composite becomes conductive is known as the percolation threshold follows a power law. This behavior, the pathway of conductive through the matrix is formed by the filler particles. However, stiffness of composites increases when filler content is increased. The increment of stiffness can be minimized with lower percentage of the fillers. In order to obtain good compliant electrodes at high conductivity, the fillers must be well dispersed in the polymer matrix. In the present study, the natural rubber (NR) was used as the matrix for compliant electrodes due to their soft elastomeric, low modulus, low cost and simple processing. The NR composites filled with carbon black (CB) nanopowders were used as compliant electrodes on electrostrictive polyurethane (PU) film. The compliant NR composites electrodes were fabricated by using spin coating technique. The

morphology of the NR composites was observed by the scanning electron microscope (SEM). The mechanical, electrical and electromechanical properties of NR composites were investigated. The electric field-induced strain or strain thickness of sample with compliant NR composites electrodes, and comparison with metallic electrodes was determined by using the photonic displacement apparatus.

Experimental

The Noveon Estane 58888 NAT021 ether-based thermoplastic polyurethane (PU) was used as the electrostrictive film. Natural rubber vulcanization (NR latex supplied by Boss optical limited partnership, Songkhla, Thailand) was used as the matrix of compliant electrodes. The NR latex was high ammonia concentrated latex (HA, 60 wt% solid content). Chemicals for rubber vulcanization were 10% potassium oleate, 10% potassium hydroxide used as preserved latex, 50% sulphur used as vulcanizing agent, 50% zinc dibutyl dithiocarbamate (ZBDC) used as an accelerator, 50% lowinox CPL as per antioxidant and 50% zinc oxide (ZnO) used as activators in sulphur vulcanization system. The compliant NR composite with different weights of CB fillers were prepared by spin coating technique at speed of 350 rpm for kept thickness constant. The mixture of NR solution and fillers was stirred at room temperature for 2 h. than an ultrasonic probe (Hielscher UP400S) was first used for 30 min to disperse the CB filler into the NR solution. After obtaining a homogeneous mixture, the solution was used as compliant electrode which was coated onto PU film and dried in an oven at 120°C for 3h. The scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the dispersion of CB fillers in the composite samples.

The dielectric constant and conductivity of the composites were evaluated using LCR meter (HP4263B) over a broad range of frequencies at room temperature. The thickness of the samples was 90 +/- 5 μm in all cases. The Uniaxial tensile tests were performed using a load sensor setup under conditions of constant nominal strain rate. Sheets of specimen (0.5 cm \times 1 cm) were clamped both on the two sides with aluminum bar. Specimens were subjected to constant true strain rate and the true stress versus true strain was documented for each test. The thickness strain response of polymer films was investigated by using the photonic displacement apparatus. In the current setup, a displacement probe sensor (MTI-2100 Fotonic sensor, sensitivity range of 0.0058 $\mu\text{m}/\text{mV}$) is employed. All the measurements were conducted at AC mode. The applied voltage was supplied by a function generator (SRS DS340) amplified through a high-voltage lock-in amplifier (Trek model 610E). The output signal of the displacement sensor was measured and recorded through a digital oscilloscope (Tektronix, TDS310). The induced strain can be calculated from these deformation measurements.

Results and Discussion

Fig. 1 depicts dependence of conductivity of NR/CB composite on the frequency at room temperature. The conductivity curve of the composites shows dispersion region both a plateau (static value) in low frequency rang which equalize the value of DC conductivity and a power law effect at high frequency range when increasing filler content. In fact, the mechanical contribution of the conductivity in the DC regime is mainly due to hopping transport of carriers between localized states, while the AC conductivity is attributed to mobile charges between localized states and orientation of dipole moment. Moreover, the static conductivity of the NR composites shows strong frequency independent with increasing the CB filler contents due to the dipolar contribution reduced because of the molecular motions are depressed. Fig. 2 depicts the dielectric constant for NR composites as a function of CB content. As previously reported, in the case of the conductive fillers-polymer composites, the dielectric constant and conductivity of the two phase composites were enhanced since free charges not noly contribute to conduction, but also possibly give rise to Maxwell-Wagner polarization [3]. Consequently, in our case, the high values of dielectric constant at high CB contents can be attributed due to the strong interfacial charges generated in between NR

matrix and CB fillers. This polarization contributes to the dielectric constant and conductivity versus fillers content. This observation is also in good agreement with the assumed power law for the insulating matrix filled with conductive particles [4]:

$$\epsilon = \epsilon_i |(\phi_c - \phi) / \phi_c|^{-q} \tag{1}$$

and

$$\sigma = \sigma_i |(\phi - \phi_c) / (1 - \phi_c)|^t \tag{2}$$

where ϵ_i , σ_i are the dielectric constant and conductivity of the base polymer, respectively. ϕ_c is the percolation threshold volume fraction of loading, and ϕ is the volume fraction of loading in the composite. q , t are the percolation critical exponent. This law predicts the increase of conductivity and dielectric constant when the filler content is increased. The electrical, dielectric constant and mechanical properties of composites depend not only on the filler concentration but also the dispersion of CB fillers in NR matrix. In general, there are agglomerations of conductive filler in matrix when filler contents were increased as presented by SEM (Fig. 3). However, in case of compliant electrodes for actuators, it is also necessary to keep low the Young's modulus at low concentration.

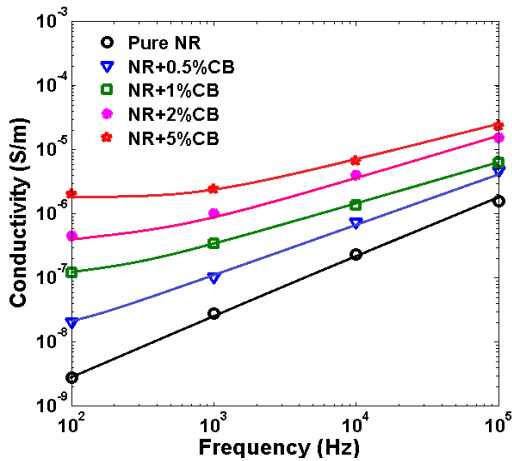


Fig. 1 Conductivity of the NR composites with varying CB content versus the frequency.

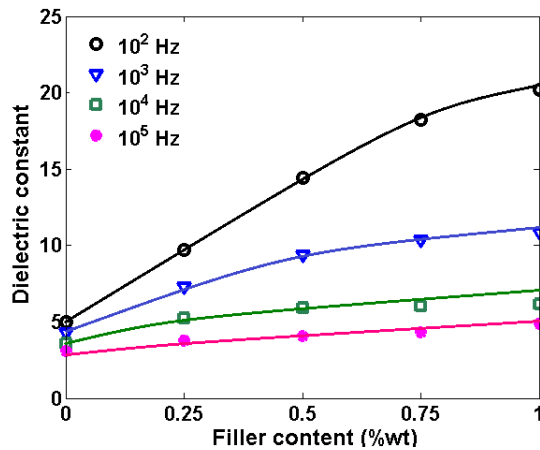


Fig. 2 Plot of the dielectric constant versus the CB filler content at different frequencies.

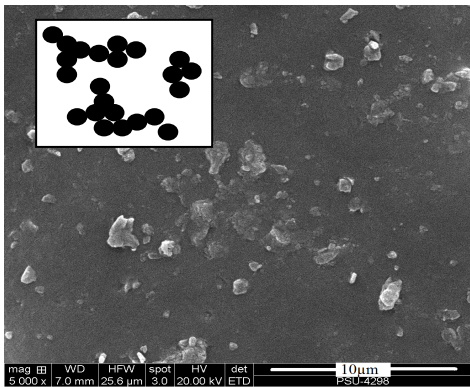


Fig. 3 SEM micrograph of the composite at 5% by weight of CB loading in NR matrix.

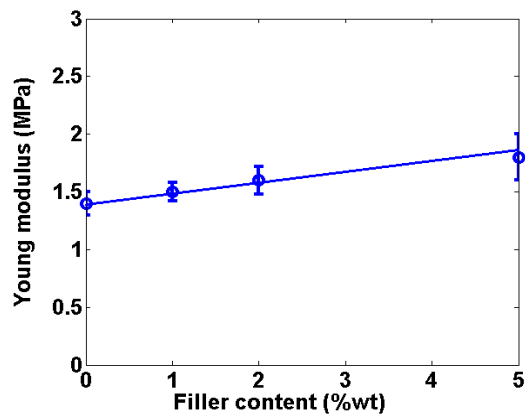


Fig. 4 Young's modulus versus filler loading of NR composites.

Fig. 4 shows the Young's modulus of NR composites versus filler loading. The value of Young's modulus can be calculated from the slope of stress-strain curve at speed of 5 mm/min and strain of 5%. As expected, all composites presented that value of tensile modulus slightly increases with a low filler contents. In general, the high difference of the tensile modulus between gold (78.9 GPa) and PU film (32 Mpa) was higher than the difference of the compliant NR and PU film. Furthermore, the modulus of NR composites was lower than PU film. Previously, Zhenyi et al. proposed a model of the electric field-induced strain of electrostriction with electrode [5]. The electric field-induced strain, under the lateral strain on electrodes and film relate to the ratio of the

modulus and Poisson's ratio and thickness of the electrodes and film. Fig. 5 presents a photograph of the compliant NR electrodes and gold electrodes. Fig. 6 depicts the electric field-induced strain versus the electric field for pure PU with the different electrodes. For this characterization, gold was sputtered on both of the films to form electrodes (diameter of 18 mm) whereas the compliant NR electrode filled with CB at 5%wt content was spin coated on films with same dimension. This result is more pronounced for electrostrictive PU film with the compliant NR electrode. For PU film with gold electrode compared to film with the compliant NR electrode, a gain of almost 8.5 is observed on the electric field-induced strain. The stretching and compressing are mechanically coupled to the volume incompressibility of the polymer. When the polymer is sputtered by gold electrodes (as rigid electrode), these electrodes can only compress closer together with the film. Therefore the electric field-induced strain significantly decreases due to clamping effect of electrodes.

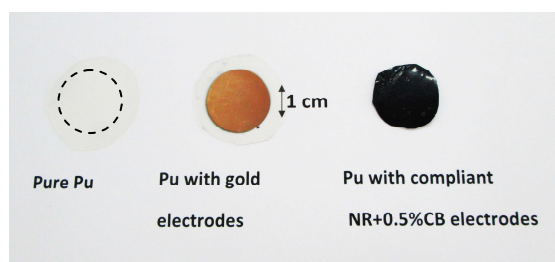


Fig. 5 The photograph of the compliant NR electrodes and gold electrodes on PU film.

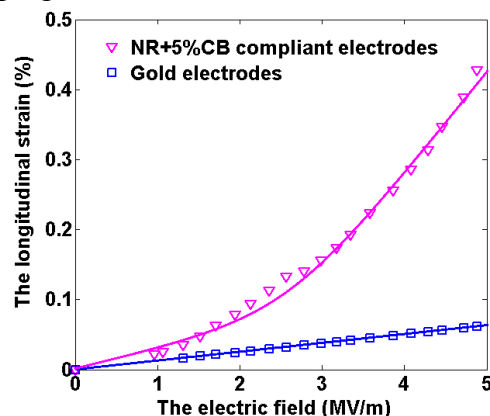


Fig. 6 Effect of electrode on electric field induced the longitudinal strain for electrostrictive PU film.

Conclusions

The compliant electrode has been formed by mixing the carbon black nanopowder into natural rubber NR elastomer. The conductivity and dielectric constant of the NR composite increased with increasing carbon black content. This effect could be explained with the percolation theory and the interfacial polarization between the conductive fillers and the polymer matrix. The electric field-induced strain of electrostrictive PU with the compliant NR electrode was higher than with rigid gold electrodes. It implies that modulus of the compliant NR electrode is lower than the electrostrictive PU, which can improve the electric field-induced strain of electrostrictive PU film.

Acknowledgments

The research was supported by a grant from Prince of Songkla University, contract no. SCI550283S.

References

- [1] J. K. Kwang, S. Tadokoro, *Electroactive Polymers for Robotic applications: Artificial Muscles and Sensors*, Springer, London, 2007.
- [2] M. Kujawski, J. D. Pearse, E. Smela, *Elastomers filled with exfoliated graphite as compliant electrodes*, *Carbon*. 48 (2010) 2409-2417.
- [3] C. Putson, L. Lebrun, D. Guyomar, N. Muensit, P-J. Cottinet, L. Seveyrat, B. Guiffard, *Effects of copper filler sizes on the dielectric properties and the energy harvesting capability of nonpercolated polyurethane composites*, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 024104-1 - 024104-8.
- [4] H. Zois, L. Apekis, Y. P. Mamunya, *Dielectric properties and morphology of polymer composites filled with dispersed iron*, *J. Polym. Sci.* 88 (2003) 3013-3020.
- [5] M. Zhenyi, J. I. Scheinbeim, J. W. Lee, B. A. Newman, *High field electrostrictive response of polymer*, *J. Polym. Sci. B* 32 (1994) 2721-2731.

Advances in Rubber

10.4028/www.scientific.net/AMR.844

Compliant Natural Rubber Latex Electrodes for Electrostrictive Polyurethane Actuation

10.4028/www.scientific.net/AMR.844.433

DOI References

[2] M. Kujawski, J. D. Pearse, E. Smela, Elastomers filled with exfoliated graphite as compliant electrodes, Carbon. 48 (2010) 2409-2417.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.040>

Contribution of Electrostriction in Polyurethane/Polyaniline Blends

Darika Jaah^{1,a}, Chatchai Putson^{1,2,b} and Nantakan Muensit^{1,2,c}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University (PSU), Songkhla, 90112, Thailand

²Center of Excellence in Nanotechnology for Energy (CENE), PSU, Songkhla, 90112, Thailand

^aamda28@gmail.com, ^bchatchai.p@psu.ac.th (Corresponding Author),
^cnantakanmuensit@yahoo.com

Keywords: Electroactive polymers (EAP), Electrostriction, Actuators, Polyurethane, Polyaniline

Abstract. In this work, we present a series of electrostrictive polymer blend that can potentially be used as actuators for a variety of applications. This polymer blend combines an electrostrictive polyurethane with a conductivity polyaniline polymer. The effect of filler content has been investigated. The structures of the blends, the electrical and mechanical properties which affect electrostrictive behavior were studied. The results showed that both dielectric constant and glass transition temperature of the blends increase with increasing polyaniline contents. Moreover, it was noted that space charges distribution and hard-segment domain formation significantly related with electrostrictive coefficient of polymer blend. Therefore, electrostriction behavior in the polymer blends has been demonstrated, and optimal microstructure for electrostriction enhancement has been identified.

Introduction

Electroactive polymers (EAP), which change shape as an electric field is applied. There has been much recent interest in electroactive polymers as actuator materials. Many EAP can exhibit the pyroelectricity, piezoelectricity and electrostriction. Whereas the electrostrictive polymers does not need the stretching and poling process. Therefore, interest in electrostrictive polymers has increased for actuators.

Among these electrostrictive polymers, polyurethane (PU) has been significantly in applications, because of their high electrostriction coefficients [1-2]. There exist two microscopic hypotheses that propose to explain the basic mechanisms responsible for polyurethane electrostriction. One hypothesis, put forth by Balizer and colleagues, is a mechanism that relies on phase separation in the typical polyurethane morphology, which is that of hard-segments (HS) embedded in a soft-segments (SS) matrix. This hypothesis indicates that electrostriction is due to the relaxation of the matrix under an electric field by induced crystallization [3]. A second hypothesis, introduced by Su et al., suggests that the presence of electrical charges inside the material is mostly responsible for the large electrostrictive strains [4].

The increase of the permittivity is one of the key factors for increasing capability of electrostrictive materials. Thus polymers with a higher dielectric constant will show more strain for the same applied electric field. The blends with conductive polymer like a polyaniline (PANI) is of interest due to it is easy way to tune their electrical properties by choosing a suitable concentration and keeps Young's modulus constant. Therefore, the blends in this research were prepared by solution casting method for a miscibility of matrix and fillers leads to improve electromechanical properties.

Experimental

Materials and Preparation. Blends of polyurethane and polyaniline doped were prepared in the laboratory by solution casting method in the following sequences: (a) PU granules were dissolved in 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) solvents at 80 °C for 45 min; (b) PANI fillers were individually ultrasonically dispersed in the solution for 20 min; (c) PANI solution were added to the matrix solution under mechanical stirring at 80 °C for 1 h; (d) this viscous mixture as coated onto the glass surface and cured at 60 °C for 24 h and (e) the films were annealed at 125 °C for 3 h.

Characterization. The surface morphologies of the PU/PANI blend samples were carried out by the Atomic Force Microscopy (AFM, Nanosurf Easyscan2, Switzerland) and operated in a tapping mode at room temperature. The Small Angle X-rays Scattering (SAXS) experiment was done at the beam line BL2.2 (SLRI, Synchrotron Light Research Institute, Thailand). The glass transition temperature (T_g) and the melting temperature (T_m) were obtained from the Differential Scanning Calorimetry (DSC) heating curves. The electrical properties were measured as function of filler concentration and frequency in a range of 10^0 – 10^5 Hz by LCR analyzer (IM 3533 HIOKI, Japan). Young's modulus was evaluated by a strain gauge setup.

The electromechanical response was examined in the setting of photonic displacement apparatus (MTI-2100 Fotonic sensor, sensitivity range of 0.0058 $\mu\text{m}/\text{mV}$) at low electric field ($E \leq 6$ MV/m). All samples were sandwiched between brass electrodes and the electric field was applied along the thickness direction, the strains were measured, then the electrostrictive coefficients are given.

Electrostriction is generally defined as a quadratic coupling between strain and polarization. The dielectric materials which are polarized by the electric field, the electric-field-induced strain, S , can be expressed as [5]

$$S = Q \cdot P^2 = M \cdot E^2 \quad (1)$$

where Q is the intrinsic electrostrictive coefficient. P is the polarization induced by an electric field E which applied along the thickness direction, which was the so-called "3" direction. The electric-field-induced strain was measured in the same direction and hence denoted as S_3 . M is the apparent electrostrictive coefficient (designated as M_{33}), where is proportional to the dielectric constant (ϵ'_r) and inversely proportional to Young's modulus (Y) of the material, according to

$$M_{33} \propto \frac{\epsilon_0 \cdot (\epsilon'_r - 1)^2}{\epsilon'_r Y} \quad (2)$$

where ϵ_0 is the permittivity of free space (8.854×10^{-12} F/m).

Results and Discussion

The AFM images of the blend surface are presented in Fig. 1. For the samples with higher filler loading, PANI appears in clusters, which can be considered as conductive chains embedded in the matrix. The number of such chains is increasing with PANI loading. From the different feature, it can be attributed to PANI agglomeration increase with the increasing of filler content.

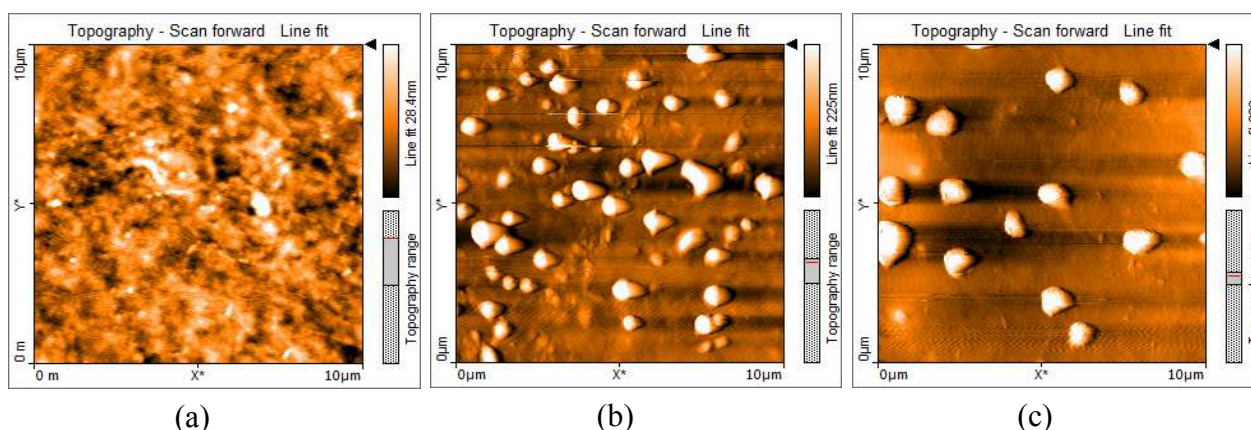


Fig. 1 Topographic AFM images of cast films from (a) PU pure and (b) PU/PANI 1wt% (c) PU/PANI 2wt%.

The domain size of PU is in the range of one to several hundred angstroms. Therefore, the SAXS method may be conveniently used to characterize the domain structure which affects the PANI concentration. Table 1 summarizes the inter-distance between the HS domains (*d*-spacing) estimated by using Bragg's equation, $d = 2\pi/q_m$. q_m is the maximum peak position of the SAXS profiles. These SAXS peaks are ascribed to the inter-distance between the HS domains. They shifted toward lower q as PANI content increased, suggesting the increase in the inter-distance between the HS domains [6] as a result of interfacial interaction between PU and PANI.

Table 1 Parameter of lamellar structure of PU and PU/PANI blends by the fitting of SAXS Peak.

PANI contents [wt%]	q_m [nm^{-1}]	<i>d</i> -spacing [nm]
0	0.489	12.838
1	0.480	13.086
2	0.464	13.543

The thermal transition behavior of the polymer blend was examined by DSC. The variation of the glass transition temperature and the melting temperature of samples are shown in Fig. 2(a) and (b) respectively. It can be noticed that, T_g values slightly increase with increasing the amount of PANI in the blends. This increase in T_g values may be due to the restriction, to some extent, of the chain mobility by introducing of hard-segment mixing within the soft domain. In addition to the melting T_m has a higher value by the reason of larger HS domain when the amounts of PANI were added.

The electrical properties of the PU/PANI blends were studied as a function of frequency and PANI content at low filler concentration to keep Young's modulus constant. The variation of the dielectric constant versus the frequency at various amount of PANI is showed in Fig. 3(a). It was observed that the dielectric constant increases when increasing PANI content. Moreover, all of samples have the highest permittivity at lowest frequency due to the loss of the space charges induced interfacial polarization contribution. As can be seen from Fig. 3(b) the loss tangent and DC conductivity increases when the conductive filler was increased in matrix.

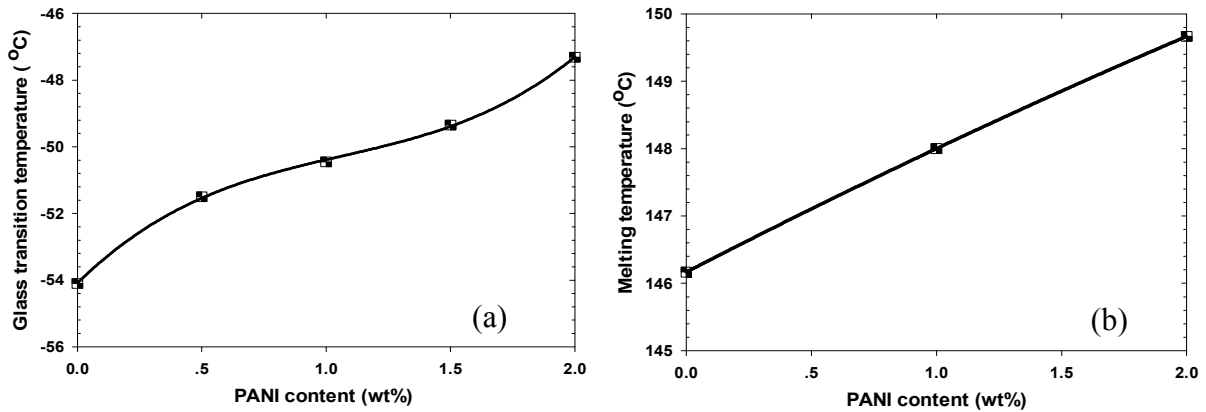


Fig. 2 Variation of (a) the glass transition temperature and (b) the melting temperature versus the PANI content

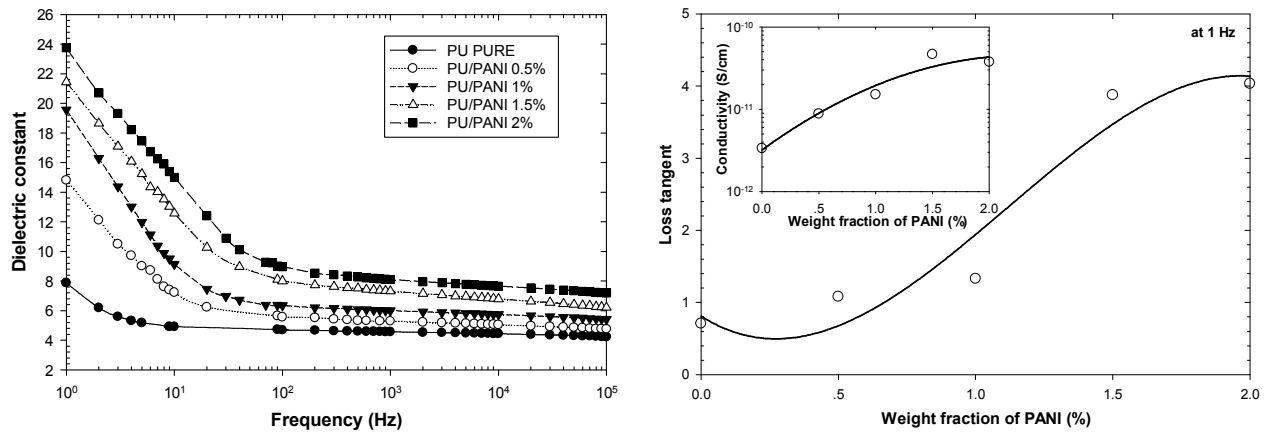


Fig. 3 Plot of (a) dielectric constant of PU/PANI blends versus frequency and (b) loss tangent and conductivity versus weight fraction of PANI at 1 Hz.

A small amount of the conductive polymer in PU matrix does not affect Young’s modulus in PU/PANI blend which is shown as Fig. 4. Consequently, the electrostrictive coefficient in equation (2) is particularly dependent on the dielectric permittivity.

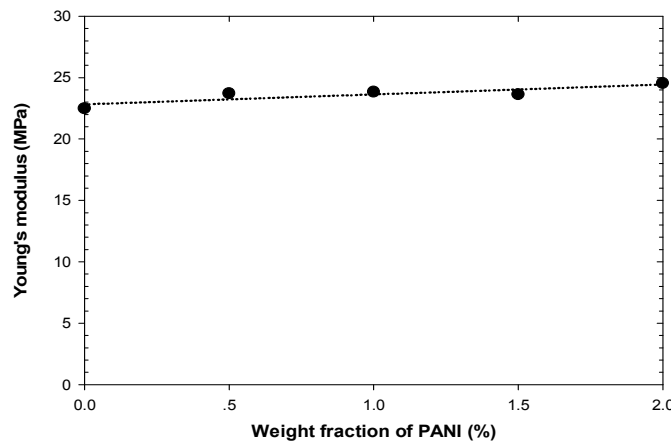


Fig. 4 Young’s modulus of the blends versus weight fraction of PANI

At low electric field, the electrostriction behavior of all blends demonstrated that the total thickness strain has quadratically related the applied electric field as presented in Fig. 5. However when increased the external electrical field, the electrostrictive strain becomes saturated due to its saturation of dipole moment in heterogeneous PU matrix and HS domain mobility [7]. Meanwhile, the electric field-induced strain increased when increasing the content of PANI.

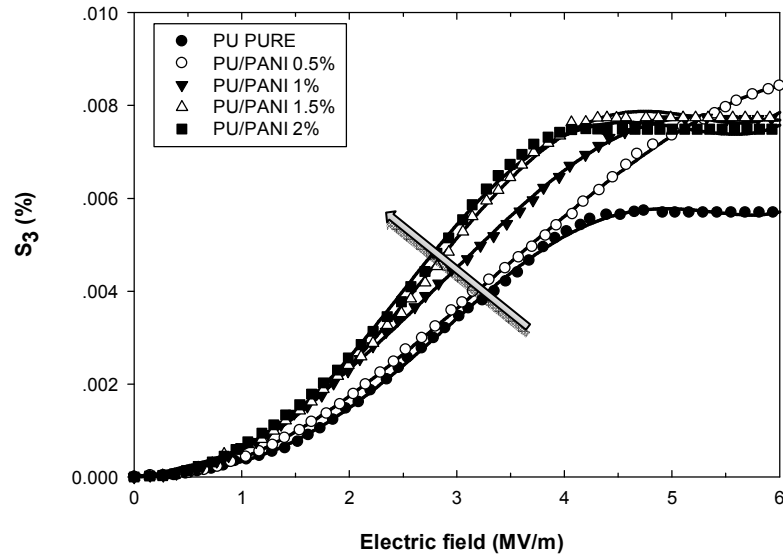


Fig. 5 Strain behavior of the PU/PANI blends as the function of an external electric field at 1 Hz

The M_{33} coefficient as shown in Fig.6 can be calculated from the slope of S_3 versus E^2 at low electric field. It is rigorously shown that the electrostriction of the blends is significantly increased when loading PANI. The electrostrictive behavior in this series suggests that a key role could be played by an interphase medium which might settle at polymer–polymer interfaces as the results of their interaction. However, from this study indicates that PU/PANI blends may represent the promising route for obtaining the electrostrictive polymer blends for actuation by means of conductive PANI under the percolation threshold.

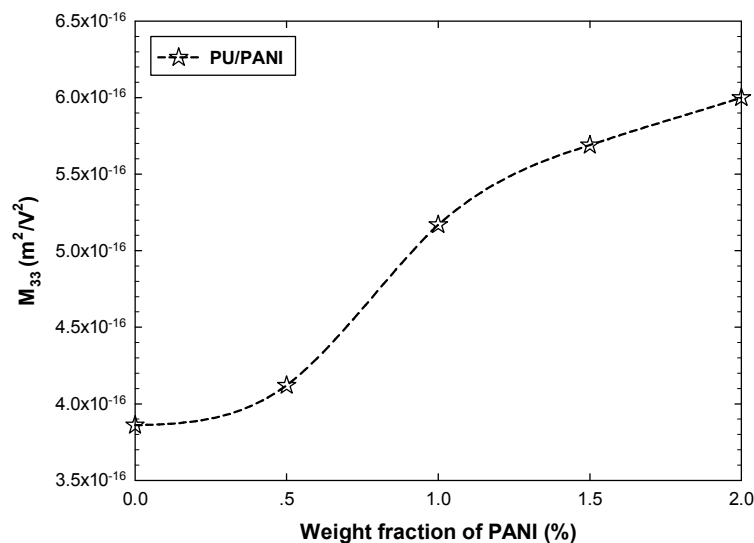


Fig. 6 Electrostrictive coefficient of PU/PANI blends as the function of weight fraction of PANI.

Summary

Our results on the electrostriction response of PU/PANI blends are interpreted in terms of PANI contents and their contribution to improvement. From thermal analysis, the increasing of the glass transition temperature can be increased by adding the fillers. This result leads to the increase of the partial phase mixing between HS and SS in the structure of PU.

The obtained polymer blends show the higher dielectric permittivity since a larger HS domains and the increase of a space charge distribution when increasing the fillers. These two contributions related with the increase of the electrostriction coefficient which can improve the longitudinal strain versus electric field of polymer blends.

Acknowledgements

We would like to thank the Strategic Scholarships Fellowships Frontier Research Networks (Specific for Southern region) and the research grant from Graduate School and Faculty of Science, Prince of Songkla University for financial support. Use of the SAXS at the beam line BL2.2 (SLRI, Synchrotron Light Research Institute, Thailand).

References

- [1] Y.B. Cohen: *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles—Reality, Potential and Challenges*, SPIE Press, (2001).
- [2] L. Lebrun, D. Guyomar, P.J. Cottinet and C. Putson: *Sens. Actuators A*. Vol. 153 (2009), p. 251
- [3] E. Balizer: *Polyurethane Electrostriction Morphology Dependence*, In-House Laboratory Independent Research Proposal, Naval Surface Warfare Center, Carderock Division, West Bethesda, MD, (1995).
- [4] J. Su, Q.M. Zhang and R.Y. Ting: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 71, (1997), p. 386
- [5] D. Guyomar, P.J. Cottinet, L. Lebrun, C. Putson, K. Yuse, M. Kanda and Y. Nishi: *Polym. Adv. Technol.* Vol. 23 (2012), p. 946
- [6] P. Sukwisute, N. Muensit, S. Soontaranon and S. Rugmai: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 103 (2013), p. 063905
- [7] P. Sukwisute, K. Koyvanitch, C. Putson and N. Muensit: *Adv. Mater. Sci. Eng.* Vol. 2013 (2013), p. 1