การเตรียมและสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของเส้นใยพอลิยูรีเทน ที่เจือด้วยพอลิอะนิลีน

Preparation and Electrostrictive Properties of Polyurethane Filled with Polyaniline Fibers

กนกวรรณ นะวะกะ

Kanokwan Nawaka

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Physics
Prince of Songkla University

2560

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การเตรียมและสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของเส้นใยพอลิยูรีเทน ที่เจือด้วยพอลิอะนิลีน

Preparation and Electrostrictive Properties of Polyurethane Filled with Polyaniline Fibers

กนกวรรณ นะวะกะ

Kanokwan Nawaka

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Physics
Prince of Songkla University
2560

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การเตรียมและสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของเส้นใยพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยพอลิอะนิลีน

ผู้เขียน นางสาวกนกวรรณ นะวะกะ

สาขาวิชา ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

.....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชัชชัย พุทซ้อน)

คณะกรรมการสอบ

.....ประธานกรรมการ

(ดร. คมกฤษ วงศ์ทิมน้อย)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชัชชัย พุทซ้อน)

.....กรรมการ

(ดร. ฉลองรัฐ แดงงาม)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร. ดำรงศักดิ์ ฟ้ารุ่งสาง)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ .....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชัชชัย พุทซ้อน)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลงชื่อ .....
(นางสาวกนกวรรณ นะวะกะ)
นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ .....
(นางสาวกนกวรรณ นะวะกะ)
นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์ การเตรียมและสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของเส้นใยพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยพอลิอะนิลีน

ผู้เขียน นางสาวกนกวรรณ นะวะกะ

สาขาวิชา ฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2560

บทคัดย่อ

การเพิ่มความสามารถของพอลิเมอร์อิเล็กโทรสตริกทิฟ ซึ่งแสดงด้วยค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสติกทิฟ (M) ขึ้นอยู่กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่ามอดูลัสของยัง การเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแก่พอลิเมอร์ทำได้โดยการเติมสารเจือ การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถอธิบายโดยการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวระหว่างเนื้อพอลิเมอร์และสารเจือ ส่งผลทำให้สเปซชาร์จโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มค่าที่ไดอิเล็กทริกไม่ได้ขึ้นกับปริมาณ ขนาด รูปทรง และการกระจายตัวของสารเจือเพียงอย่างเดียว แต่ยังขึ้นกับพื้นที่ผิวระหว่างเนื้อพอลิเมอร์และสารเจืออีกด้วย ดังนั้นการเพิ่มพื้นที่ผิวจึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง ในงานวิจัยนี้ได้ขึ้นรูปฟิล์มในรูปของเส้นใยเพื่อเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริก เตรียมฟิล์มเส้นใยพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยพอลิอะนิลีน (PU/PANI(ES)) ที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 1.5, และ 2 % โดยมวลต่อปริมาตร ด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง ภายใต้เงื่อนไขความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 kV, ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย 19 cm, และอัตราการป้อนสารละลาย 0.3 ml/hr จากนั้นฟิล์มเส้นใยที่ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM, โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่อง FTIR, สมบัติทางไฟฟ้า, สมบัติเชิงกล, และสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟ ผลที่ได้พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PANI(ES) เส้นใยที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยลดลง มีแนวโน้มการกระจายตัวของขนาดเส้นใยเพิ่มขึ้น และมีเส้นใยเล็กๆ (Spider-net fibers) แทรกขึ้นระหว่างเส้นใยหลักเพิ่มมากขึ้น โดยการขึ้นรูปเป็นฟิล์มเส้นใยด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงนั้นไม่ทำให้โครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมนั้นเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) เพิ่มสูงขึ้น และแปรผกผันกับค่ามอดูลัสของยัง จากการศึกษาสมบัติอิเล็กโทรสตริกทีฟของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) พบว่าค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรตริกทิฟเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) สูงขึ้น มีผลมาจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้น และค่ามอดูลัสของยังที่ลดลง ซึ่งสามารถอธิบายความสัมพันธ์ของค่า

(6)

สัมประสิทธิ์อิเล็กโทรตริกทิฟสอดคล้องเป็นไปตามสมการ $\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_r-1)^2}{\varepsilon_r Y}$ และนอกจากนี้ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรตริกทิฟของฟิล์มเส้นใยมีค่ามากกว่าฟิล์มบางประมาณหกเท่าเป็นผลมาจากการเพิ่ม Spider-net fibers

Thesis Title	Preparation and Electrostrictive Properties of Polyurethane filled with Polyaniline Fibers
Author	Miss Kanokwan Nawaka
Major Program	Physics
Academic Year	2017

Abstract

Increasing abilities of electrostrictive polymer that can indicate by electrostrictive coefficient (M) depend on dielectric constant and Young's modulus. Increasing dielectric constant of a polymer is the addition of filler. An increased dielectric constant that can be explained by increasing the interface between polymer matrix and filler which raised the interfacial polarization. In addition, the increase of dielectric constant is not depend on content, size, shape, and dispersion of filler but it's depend on the interface between the matrix and the filler. Therefore, the increase of interface is an important. In this research, forming the film in the form of fiber due to increase of the dielectric constant. Prepared the Polyurethane/Polyaniline (PU/PANI(ES)) composites fibers at 0.5, 1, 1.5, and 2% weight of PANI(ES) loading in the PU matrix by electrospinning technique under controlled process conditions, applied voltage 20 kV, distance between tip and collector 19 cm, and flow rate of 0.3 ml/h. Then, the morphology of the obtained fibers were investigated by SEM, structure of chemical by FTIR, electrical properties, mechanical properties, and eletrostrictive properties. The results showed when the PANI(ES) content increased which decreased the average diameter of fibers, increased fibers distribution, and increased spider-net fibers occurred between the main fibers. Preparation of the composites fibers by electrospinning technique did not change the structure of PU composites when compare with composites films. Moreover, the dielectric constant increase when the PANI(ES) content is increased and inversely proportional of Young's modulus. From the electrostrictive properties results of the PU/PANI(ES) fibers it was observed that the electrostrictive coefficient increased with an increase of the PANI(ES) content because of the increase of dielectric constant and the decrease of the Young's

(8)

modulus that can be explained by a relationship of the electrostrictive coefficient according to $\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_r-1)^2}{\varepsilon_r Y}$. Furthermore, the electrostrictive coefficient of the composites fibers about 6 times higher than the composites films because of the increasing spider-net fibers.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความเมตตาช่วยเหลืออย่างยิ่งจากบุคหลายท่าน จึงได้ขอขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. ชัชชัย พุทซ้อน อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้ความรู้และคำปรึกษาตลอดการทำงานวิจัยและเขียนวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ ดร. คมกฤษ วงศ์ทิมน้อย และ ดร. ฉลองรัฐ แดงงาม ที่ให้ความกรุณาเป็นประธานและกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่าน พี่ๆ และเพื่อนๆ ในห้องปฏิบัติการฟิสิกส์วัสดุที่ให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ

ขอขอบคุณโครงการพัฒนากำลังคนด้านวิทยาศาสตร์ (ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย) ที่ให้การสนับสนุนเงินในการศึกษาวิจัย รวมทั้งสนับสนุนเงินทุนอุดหนุนการวิจัย

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนเงินทุนอุดหนุนการวิจัย

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่ให้การสนับสนุนเครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัย

และสุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณ คุณพ่อเจือ คุณแม่เครือพันธ์ และพี่สาวทิพวรรณ นะวะกะ ที่ให้คอยให้กำลังใจและห่วงใยมาโดยตลอด

กนกวรรณ นะวะกะ

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	**(10)**
รายการตาราง	**(13)**
รายการภาพประกอบ	**(14)**
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	**(17)**
บทที่ 1 บทนำ	**1**
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 การตรวจเอกสาร	3
1.3 วัตถุประสงค์	6
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	**7**
2.1 อิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning)	7
2.1.1 อุปกรณ์พื้นฐานของเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง	7
2.1.2 หลักการเกิดเส้นใยนาโน	8
2.1.3 พารามิเตอร์ที่มีผลต่อการเกิดเส้นใย	9
2.1.3.1 ความต่างศักย์ไฟฟ้า	10
2.1.3.2 อัตราการป้อนสารละลาย	10
2.1.3.3 ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย	10
2.1.3.4 ความเข้มข้นของสารละลาย	11
2.1.3.5 สภาพนำไฟฟ้าของสารละลาย	11
2.2 พอลิยูรีเทน (Polyurethane: PU)	12
2.3 พอลิอะนิลีน (Polyaniline: PANI)	14
2.4 พอลิยูรีเทนผสมพอลิอะนิลีน (Polyurethane/polyaniline blends: PU/PANI)	15
2.4.1 ฟิล์มบางพอลิยูรีเทนผสมพอลิอะนิลีน (Polyurethane/polyaniline composites films: PU/PANI films	15
2.4.2 ฟิล์มเส้นใยพอลิยูรีเทนผสมพอลิอะนิลีน (Polyurethane/polyaniline composites fibers: PU/PANI fibers)	18
2.5 พอลิเมอร์ทางไฟฟ้า (Electroactive polymer: EAP)	18
2.6 พอลิแมอร์อิเล็กโทรสตริกทิฟ (Electrostrictive polymer)	20

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.7 สมบัติไดอิเล็กทริก	23
บทที่ 3 วิธีการวิจัย	**26**
3.1 วัสดุ	26
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	26
3.3 วิธีการวิจัย	27
3.3.1 การเตรียมฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	28
3.3.1.1 การเตรียมสารละลาย PU และ PU/PANI(ES)	28
3.3.1.2 การขึ้นรูปฟิล์มเส้นใย PU และ PU/PANI(ES)	29
3.3.2 การศึกษาสมบัติของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	30
3.3.2.1 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	30
3.3.2.2 ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	30
3.3.2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	30
3.3.2.4 สมบัติเชิงกลของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	32
3.3.2.5 สมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	33
บทที่ 4 ผลและการอภิปรายผล	**36**
4.1 ฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	36
4.2 การศึกษาสมบัติของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	37
4.2.1 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของฟิล์มเส้นใย PU และ PU/PANI(ES)	37
4.2.1.1 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของฟิล์มเส้นใย PU	37
4.2.1.1.1 ความเข้มข้นของสารละลาย PU	37
4.2.1.1.2 ความต่างศักย์ไฟฟ้า	38
4.2.1.1.3 ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย	38
4.2.1.1.4 อัตราการป้อนสารละลาย	39
4.2.1.2 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	40
4.2.2 ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	43
4.2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	45
4.2.4 สมบัติเชิงกลของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	48
4.2.5 สมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	49

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	**53**
5.1 สรุปผลการทดลอง	53
5.2 ปัญหาและข้อเสนอแนะ	53
5.3 งานวิจัยต่อเนื่องในอนาคต	54
บรรณานุกรม	55
ภาคผนวก	61
ภาคผนวก ก	62
ประวัติผู้เขียน	66

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แสดงค่างที่ไดอิเล็กทริก, มอดูลัสของยัง และสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์มที่เตรียมได้	3
1.2 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก, ค่ามอดูลัสของยัง และค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟของ PU/Cu	4
1.3 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก, มอดูลัสของยัง และค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์ม PU/PANI ที่ความเข้มข้นต่างๆ	5
2.1 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อลักษณะของเส้นใย	9
2.2 สรุปข้อดี และข้อเสียของพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าไอออนิก และพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์	19
4.1 ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรตริกทิฟ (M) ของฟิล์มบางและฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นต่างๆ	51

รายการภาพประกอบ

รูปที่		หน้า
2.1	แผนภาพชุดอิเล็กโทรสปินนิง	7
2.2	การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของหยดสารละลายพอลิเมอร์เป็นกรวยเทเลอร์ (ก) การเกิดหยดของสารละลายพอลิเมอร์ (ข) การยืดของหยดสารละลายพอลิเมอร์ และ (ค) การเกิดกรวยเทเลอร์	8
2.3	การเคลื่อนที่ของเส้นใย	9
2.4	อิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่มีผลต่อการเกิดกรวยเทเลอร์	10
2.5	ปฏิกิริยาเคมีของการสังเคราะห์ PU	12
2.6	โครงสร้างทั่วไปของพอลิยูรีเทน	12
2.7	การแยกเฟสในระดับจุลภาค (Microphase) ของ PU	13
2.8	โครงสร้างภายในของวัสดุอิเล็กโทรสตริกทิฟ	14
2.9	กลไกการหดตัวของวัสดุอิเล็กโทรสตริกทิฟ	14
2.10	การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์และปฏิกิริยากรด-เบสของ PANI	15
2.11	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและความถี่ของ PU/PANI ที่ความเข้มข้นต่างๆ	16
2.12	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก และสภาพนำไฟฟ้ากับความเข้มข้นของสารเจือ PANI	16
2.13	ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟกับความเข้มข้นของสารเจือ PANI	17
2.14	ค่ามอดูลัสของยังกับความเข้มข้นของสารเจือ PANI	17
2.15	ตัวอย่างของพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าในแต่ละกลุ่ม	19
2.16	ความสัมพันธ์ระหว่างความเครียด และสนามไฟฟ้าของพอลิเมอร์อิเล็กโทรสตริกทิฟ	20
2.17	ปรากฏการณ์อิเล็กโทรสตริกชันที่เข้าคู่กันโดยตรงระหว่างการโพลาไรเซชันและการตอบสนองทางกลไกของความเครียดที่เกิดขึ้นภายในเนื้อวัสดุ	21
2.18	ปรากฏการณ์ความเครียดแมกซ์เวลล์ที่เกิดจากอันตรกิริยาของแรงคูลอมบ์ระหว่างประจุไฟฟ้าที่อยู่บนขั้วไฟฟ้าทั้งสอง	22
2.19	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟที่ขึ้นอยู่กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่ามอดูลัสของยัง	23

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.1	(ก) สารละลาย PU บริสุทธิ์ และสารละลาย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นของ PANI(ES) แตกต่างกัน ได้แก่ (ข) 0.5, (ค) 1, (ง) 1.5 และ (จ) 2% โดยมวลต่อปริมาตร	28
3.2	แผนภาพอิเล็กโทรสปินนิง	29
3.3	ชุดอิเล็กโทรสปินนิง	30
3.4	ชุดวัดสมบัติทางไฟฟ้า	32
3.5	ชุดวัดสมบัติเชิงกล	33
3.6	แผนภาพชุดวัดสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟ	35
3.7	ชุดวัดสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟ	35
4.1	(ก) ฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นของ PANI(ES) แตกต่างกัน ได้แก่ (ข) 0.5, (ค) 1, (ง) 1.5 และ (จ) 2% โดยมวลต่อปริมาตร	36
4.2	ภาพถ่าย SEM และการกระจายตัวของฟิล์มเส้นใย PU ที่มีความเข้มข้นของสารละลาย PU แตกต่างกัน ได้แก่ (ก) 5, (ข) 10, (ค) 15 และ (ง) 20% โดยมวลต่อปริมาตร	37
4.3	ภาพถ่าย SEM และการกระจายตัวของฟิล์มเส้นใย PU ที่ความศักย์ไฟฟ้า แตกต่างกัน ได้แก่ (ก) 15, (ข) 17, (ค) 20 และ (ง) 23 kV	38
4.4	ภาพถ่าย SEM และการกระจายตัวของฟิล์มเส้นใย PU ที่ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย แตกต่างกัน ได้แก่ (ก) 13, (ข) 15, (ค) 17 และ (ง) 19 cm	39
4.5	ภาพถ่าย SEM และการกระจายตัวของฟิล์มเส้นใย PU ที่อัตราการป้อนสารละลาย แตกต่างกัน ได้แก่ (ก) 0.1, (ข) 0.3, (ค) 0.5 และ (ง) 0.7 ml/hr	40
4.6	ฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นของ PANI(ES) แตกต่างกัน ได้แก่ 0.5, 1, 1.5 และ 2% โดยมวลต่อปริมาตร	41
4.7	แผนภาพการเกิด Spider-net fiber	42
4.8	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเส้นใยเฉลี่ยกับปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES)	43
4.9	แผนภาพการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง PU และ PANI	43
4.10	FTIR spectra ของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)	44
4.11	FTIR spectra ของฟิล์มบาง และฟิล์มเส้นใย	45

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่ **หน้า**

4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับความถี่ของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นต่างๆ 46

4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) ที่ความถี่ 1 Hz 46

4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกกับความถี่ของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นต่างๆ 47

4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพนำไฟฟ้ากับความถี่ของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นต่างๆ 48

4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ามอดูลัสของยังกับปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) 49

4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดกับสนามไฟฟ้า 50

4.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดกับสนามไฟฟ้าแบบกำลังสอง 50

4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟ (M) กับปริมาณความเข้มข้น ของ PANI(ES) 52

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

PU	พอลิยูรีเทน
PANI	พอลิอะนิลีน
PANI(ES)	พอลิอะนิลีนที่อยู่ในรูปของเกลือเอ็มเมอรัลดีน
S_3	ความเครียดทั้งหมด
S_E	ความเครียดที่เกิดจากปรากฏการณ์อิเล็กโทรสตริกชัน
S_{Max}	ความเครียดที่เกิดจากปรากฏการณ์ปรากฏการณ์ความเครียดแมกซ์เวลล์
M_{33}	สัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟในเทอมสนามไฟฟ้า
Q_{33}	สัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟในเทอมโพลาไรเซชัน
P_3	โพลาไรเซชันในวัสดุไดอิเล็กทริก
E_3	สนามไฟฟ้าในทิศทางเดียวกับความหนาของวัสดุ
ε_r	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก
ε_0	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสุญญากาศ
Y	ค่ามอดูลัสของยัง
D	การกระจัดทางไฟฟ้า
ε^*	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเชิงซ้อน
ε'	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกส่วนจริง
ε''	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกส่วนจินตภาพ
ε_r'	ส่วนจริงของสภาพยอม
ε_r''	ส่วนจินตภาพของสภาพยอม
$tan\delta$	แทนเจนต์การสูญเสีย
t	ความหนาของฟิล์มเส้นใย
C	ค่าความจุไฟฟ้า
A	พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าที่สัมผัสกับฟิล์มเส้นใย
σ	สภาพนำไฟฟ้า
G	ความนำไฟฟ้า
SEM	Scanning electron microscope
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometer

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ (ต่อ)

F	แรงที่ยืดฟิล์มเส้นใย
A'	พื้นที่หน้าตัดรับแรง
ΔL	ส่วนที่ยืดออกของฟิล์มเส้นใย
L_0	ความยาวปกติของฟิล์มเส้นใย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

ในช่วง 10 ปีที่ผ่านมาระบบอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้พลังงานต่ำ (Low-power autonomous electronic systems) เป็นที่ต้องการและเติบโตอย่างต่อเนื่องนักวิทยาศาสตร์ได้ค้นหาแหล่งพลังงานใหม่ที่มีความสามารถในการเก็บเกี่ยวพลังงานจากแหล่งกำเนิดที่อยู่ล้อมรอบ (Ambient energy) (Sodano et al., 2005) สามารถนำมาแปลงเป็นพลังงานไฟฟ้า ปัจจุบันมีการเก็บเกี่ยวพลังงานด้วยวัสดุใหม่ที่มีชื่อว่า “พอลิเมอร์ฉลาด (Smart polymer)” มีความสามารถเป็นทั้งตัวตรวจจับและทำหน้าที่เป็นวัสดุเก็บเกี่ยวพลังงานที่เก็บเกี่ยวพลังงานไปพร้อมๆกัน เพื่อเลี้ยงตังเองโดยไม่ต้องพึ่งพาแบตเตอรี่ เช่น ตัวรับรู้แบบไร้สาย (Wireless sensor) อุปกรณ์เฝ้าติดตามทางทหาร (Military monitoring devices) สถานีวัดสภาพอากาศระยะไกล (Remote weather station) เป็นต้น

พอลิเมอร์ฉลาด หรือ พอลิเมอร์ทางไฟฟ้า (Electroactive polymer, EAP) เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถเปลี่ยนขนาดหรือรูปร่างได้เมื่อป้อนสนามไฟฟ้า ถูกนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย เช่น กล้ามเนื้อเทียม (Artificial muscles), ทรานสดิวเซอร์ทางเสียง (Acoustic transducers), เครื่องสูบของไหล (Fluid pumps), วาล์ว (Valves), ตัวกระตุ้น (Actuators), ตัวรับรู้ (Sensor) และการประยุกต์เกี่ยวกับการแปลงพลังงาน (Energy convert applications) (Bar-Cohen, 2001) โดยเฉพาะอย่างยิ่งพอลิเมอร์ทางไฟฟ้ามีความยืดหยุ่น สามารถเปลี่ยนแปลงขนาดและรูปร่างได้ง่าย ง่ายต่อการผลิต น้ำหนักเบา และต้นทุนต่ำ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในเทคโนโลยีสำหรับการกระตุ้นได้ดี (Cheng et al., 2001) ตัวอย่างพอลิเมอร์ทางไฟฟ้า เช่น พอลิเมอร์ไพอิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric polymer) ได้แก่ พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride, PVDF) เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semi-crystalline polymer) ที่แสดงปรากฏการณ์ไพอิโซอิเล็กทริกได้ภายใต้โครงสร้างของเฟสเบต้า ซึ่งสามารถเพิ่มสัดส่วนของเฟสได้โดยการผ่านกระบวนการยืด (Uniaxial drawing) และการทำขั้วด้วยสนามไฟฟ้า (Poling field) (Sukwisute et al., 2013) ในขณะที่พอลิเมอร์ทางไฟฟ้าอีกกลุ่มหนึ่งก็คือพอลิเมอร์อิเล็กโทรสตริกทิฟ (Electrostrictive polymer) เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการยืด และการทำขั้วด้วยสนามไฟฟ้า สะดวกในการเตรียม มีความยืดหยุ่น และความหนาแน่นพลังงานสูง

พอลิยูรีเทน (Polyurethane: PU) จัดเป็นพอลิเมอรอิเล็กโทรสตริกทิฟที่ทำงานโดยอาศัยปรากฏการณ์อิเล็กโทรสตริกทิฟ ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียด (Strain) และสนามไฟฟ้าแบบกำลังสอง (Quadratic effect) คือ $S = ME^2$ เมื่อ S, E, M คือ ความเครียด, สนามไฟฟ้า และสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟ (Electrostrictive coefficient) ตามลำดับ (Bar-Cohen, 2010) พอลิยูรีเทนถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในด้านตัวกระตุ้นและทรานสดิวเซอร์ (Jaaoh et al., 2015) เนื่องจากสามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างไปจากเดิมได้มาก (Large mechanical deformation) และมีโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าที่สูง (High electrical polarization) (Jaaoh et al., 2016) การเพิ่มความสามารถในการเป็นพอลิเมอร์อิเล็กโทรสตริกทิฟ ซึ่งแสดงได้ด้วยค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟ (M) นั้นขึ้นอยู่กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) หากต้องการพอลิเมอร์ที่มีค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟสูง จำเป็นต้องใช้พอลิเมอร์ที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ขณะเดียวกันต้องให้ค่ามอดูลัสของยังที่ต่ำ เพื่อที่จะสามารถนำพอลิเมอร์ดังกล่าวไปใช้ในการเก็บเกี่ยวพลังงานและตัวกระตุ้นต่อไป (Wongtimnoi et al., 2011; Lebrun et al., 2009)

การเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริกให้กับพอลิเมอร์สามารถทำได้โดยการเติมสารเจือ (Fillers) เช่น สารเจือกลุ่มโลหะ ในงานวิจัยของ Putson และคณะ (2012) ได้ทำการเจือสารเจือกลุ่มโลหะ เพื่อเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริก พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นภายใต้ปรากฏการณ์ Percolation แต่เมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น อนุภาคจะเกิดการเกาะกลุ่มกัน (Agglomerate) ในเนื้อชิ้นงานได้ง่าย มีการกระจายตัวของสารเจือที่น้อย ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และสภาพการนำไฟฟ้าสูงขึ้นเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ยังมีสารเจือในกลุ่มของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เช่น พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ได้รับความสนใจและสามารถประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวางมากที่สุดชนิดหนึ่ง เช่น ขั้วไฟฟ้า (Electrodes) ตัวรับรู้ทางชีวภาพ (Biosensor) แบตเตอรี่ ไดโอด เป็นต้น (Rangel-Vázquez et al., 2009) เนื่องจากแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าสูง มีความยืดหยุ่นสูง สังเคราะห์ได้ง่าย ราคาถูก ทนต่อสภาพแวดล้อมได้ดี (Reda & Al-Ghannam, 2012) จากงานวิจัยของ Jaaoh และคณะ (2014) และ Putson และคณะ (2013) ได้เตรียมฟิล์ม PU/PANI พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารเจือ PANI เพิ่มขึ้น เนื่องจากเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเนื้อพอลิเมอร์และสารเจือ ส่งผลทำให้สเปซชาร์จโพลาไรเซชัน (Space charge polarization) เพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นไม่ได้ขึ้นกับปริมาณ ขนาด รูปทรง และการกระจายตัวของสารเจือเพียงอย่างเดียว (Putson et al.,

2012; Putson et al., 2013) แต่หากเราเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสให้มากขึ้นโดยการขึ้นรูปเป็นเส้นใย ก็จะสามารถช่วยเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริก เนื่องจากเส้นใยนั้นมีอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่สูง เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะเตรียมเส้นใยพอลิยูริเทนผสมที่เจือด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) พอลิอะนิลีน (PANI) ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง ซึ่งการผลิตเส้นใยนาโนที่มีความยาวต่อเนื่อง และได้เส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในระดับนาโน มีอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง ขนาดของรูพรุนเล็ก ความพรุนสูง และโครงสร้างแสดงสมบัติเชิงกลที่ดี (Nirmala et al., 2013; Huang et al., 2003) จากนั้นนำฟิล์มเส้นใยพอลิยูริเทนผสมที่ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงกล และสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟ เพื่อที่จะสามารถนำเส้นใยพอลิยูรีเทนผสมที่ได้ไปประยุกต์ใช้สำหรับเก็บเกี่ยวพลังงานและใช้เป็นตัวกระตุ้นต่อไป

1.2 การตรวจเอกสาร

Lebrun และคณะ (2009) ศึกษาสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟ (M) ของพอลิยูรีเทน (Polyurethane: PU), พอลิยูรีเทนเจือด้วยผงคาร์บอน (PU/CB), พอลิยูรีเทนเจือด้วยซิลิกอนคาร์ไบด์ (PU/SiC), พอลิเอททิลีน (Polyethylne: PE) และไนลอน (Nylon) โดยทำการหล่อเป็นแผ่นฟิล์มบาง และศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก, มอดูลัสของยัง และสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์มที่เตรียมได้ แสดงดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 แสดงค่างที่ไดอิเล็กทริก, ,มอดูลัสของยัง และสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์มที่เตรียมได้ (Lebrun et al., 2009)

พอลิเมอร์	**ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่ 20 Hz**	**มอดูลัสของยัง (MPa)**	**สัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟ (m^2/V^2)**
Nylon	12	2800	-1.4×10^{-19}
PE	2.2	260	-3.4×10^{-19}
PU	4.8	40	-3.4×10^{-18}
PU/SiC 0.5%	5.1	80	-2.0×10^{-18}
PU/CB 1%	8.3	40	-4.2×10^{-18}

จากตารางที่ 1.1 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟที่สูงขึ้นนั้นแปรผันตรงกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และแปรผกผันกับค่ามอดูลัสของยัง จะเห็นได้ว่าในตัวอย่างพอลิเมอร์ Nylon แม้จะมีค่าคงไดอิเล็กทริก และค่ามอดูลัสของยังสูงสุด เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์อื่นในตาราง แต่ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟไม่สูงตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่ามอดูลัสของยัง แต่เมื่อเปรียบเทียบกับ PE ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ต่ำกว่า และเมื่อเปรียบเทียบกับ PU จะเห็นได้ว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่า PE แต่มีค่ามอดูลัสของยังที่ต่ำกว่า PE จึงทำให้ PU มีค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟสูงที่สุดในบรรดากลุ่มของพอลิเมอร์อิเล็กโทรสตริกทิฟ และเมื่อพิจารณา PU/SiC และ PU/CB เมื่อทำการเจือสารเจือเข้าไป จะได้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เพิ่มสูงขึ้นจากเดิมที่ไม่ได้เจือ และสารเจือที่เจือเข้าไปนั้นไม่ส่งผลต่อค่ามอดูลัสของยัง ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟเพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นสารเจือที่เพิ่มเข้าไปในพอลิเมอร์ จะเป็นการปรับปรุงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกให้สูงขึ้น และในขณะเดียวกันก็ไม่ส่งผลต่อค่ามอดูลัสของยังมากนัก

Putson และคณะ (2012) ศึกษาอนุภาคของสารเจือที่มีขนาดไมโคร และนาโนเมตร ที่ส่งผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่ามอดูลัสองยัง โดยใช้พอลิยูรีเทนเจือด้วยอนุภาคทองแดงที่ขนาดต่างๆ กัน (PU/Cu) และทำการขึ้นรูปเป็นฟิล์มบาง จากนั้นศึกษาสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟ แสดงดังตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก, ค่ามอดูลัสของยัง และค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟของ PU/Cu (Putson et al., 2012)

พอลิเมอร์	**ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่ 20 Hz**	**มอดูลัสของยัง (MPa)**	**สัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟ (m^2/V^2)**
Pure PU	5.68	31.2	-5.8×10^{-18}
PU/Cu 1% micro	6.03	33.0	-5.7×10^{-18}
PU/Cu 2% micro	6.34	36.0	-6.3×10^{-18}
PU/Cu 3% micro	6.70	42.0	-7.8×10^{-18}
PU/Cu 1% nano	6.70	37.2	-5.5×10^{-18}
PU/Cu 2% nano	7.35	42.9	-9.0×10^{-18}
PU/Cu 3% nano	7.80	50.4	-13.0×10^{-18}

จากตารางที่ 1.2 จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ PU/Cu ปริมาณเดียวกันที่ขนาดอนุภาคทองแดงในระดับนาโนเมตร ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าอนุภาคทองแดงในระดับไมโครเมตร เนื่องจากเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเนื้อพอลิเมอร์และสารเจือซึ่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของสเปซชาร์จโพลาไรเซชัน (Space charge polarization) และในขณะเดียวกันค่ามอดูลัสของยังเพิ่มไม่มากนัก ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟที่ได้เพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น อนุภาคจะเกิดการเกาะกลุ่มกัน (Agglomerate) ในเนื้อชิ้นงานได้ง่าย มีการกระจายตัวของสารเจือที่น้อย ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสภาพการนำไฟฟ้าสูงขึ้นเพียงเล็กน้อย ส่วนค่ามอดูลัสของยังกลับเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟลดลง (Putson et al., 2012)

นอกจากนี้ยังมีการเจือสารเจือในกลุ่มของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เช่น พอลิอะนิลีน (Polyaniline: PANI) ในงานวิจัยของ Jaaoh และคณะ (2016), Jaaoh และคณะ (2014) และ Putson และคณะ (2013) ได้เตรียม พอลิยูรีเทนเจือด้วยพอลิอะลีน (PU/PANI) โดยวิธีการขึ้นฟิล์มบางด้วยวิธีการปาด (Solution casting method) แล้วนำฟิล์มที่ได้ไปศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า, สมบัติเชิงกล และสมบัติอิเล็กโทรตริกทิฟของ PU/PANI แสดงดังตารางที่ 1.3

ตารางที่ 1.3 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก, มอดูลัสของยัง และค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์ม PU/PANI ที่ความเข้มข้นต่างๆ (Jaaoh et al., 2016)

พอลิเมอร์	**ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่ 1 Hz**	**มอดูลัสของยัง (MPa)**	**สัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟ (m^2/V^2)**
Pure PU	7.89	22.5	-3.81×10^{-16}
PU/PANI 0.5%	14.81	23.7	-4.16×10^{-16}
PU/PANI 1.0%	19.56	23.8	-5.35×10^{-16}
PU/PANI 1.5%	21.44	23.6	-5.76×10^{-16}
PU/PANI 2.0%	23.75	24.5	-6.12×10^{-16}

จากตารางที่ 1.3 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารเจือ PANI เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของสารเจือจะทำให้ความหนาแน่นประจุเพิ่มมากขึ้น โดยการโพลาไรเซชันนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการสะสมของประจุที่บริเวณผิวรอยต่อ (Interfacial polarization) ระหว่างเนื้อพอลิเมอร์และสารเจือ มีค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟสูงสุดเท่ากับ

6.12×10^{-16} m^2/V^2 ที่ความเข้มข้น 2% ของสารเจือ PANI ซึ่งมีค่าเพิ่มเป็นสองเท่า เมื่อเปรียบเทียบ Pure PU เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เพิ่มสูงขึ้น และค่ามอดูลัสของยังที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก

จากงานวิจัยของ Liu และคณะ (2011)ได้เตรียมฟิล์มเส้นใย PU/PANI ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง และศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อเส้นใย พบว่าที่ความเข้มข้นของสาระละลาย PU 8 % โดยน้ำหนัก และ PANI ในอัตราส่วน 10/1 (w/w) ละลายใน DMF และTHF (1:2 โดยมวล), ความต่างศักย์ 35 kV, ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับ 15 cm และใช้อัตราในการป้อนสารละลาย 6 ml/h เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการขึ้นรูปเส้นใย PU/PANI

และนอกจากนี้งานวิจัยของ Wang & Zhang (2013) ได้เตรียมเส้นใย PU/PANI ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง ด้วยการเจือ PANI ที่ความเข้มข้น 0, 10, 20 และ 30% โดยมวลต่อปริมาตร พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PANI ส่งผลทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยลดลง เนื่องจากการเพิ่มปริมาณ PANI เป็นการลดความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ ส่งผลให้ความหนืดของสารละลายลดลง ทำให้แรงทางไฟฟ้าสามารถเอาชนะแรงตึงผิวได้ง่าย ส่งผลให้ได้เส้นใยที่มีขนาดเล็กลง

1.3 วัตถุประสงค์

1.3.1 เตรียมฟิล์มเส้นใยพอลิเมอร์อิเล็กโทรสตริกชันพอลิยูรีเทนที่เจือพอลิอะนิลีน ด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง

1.3.2 ศึกษาอิทธิพลของสารเจือที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงกล และสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์มเส้นใยที่เตรียมได้

บทที่ 2

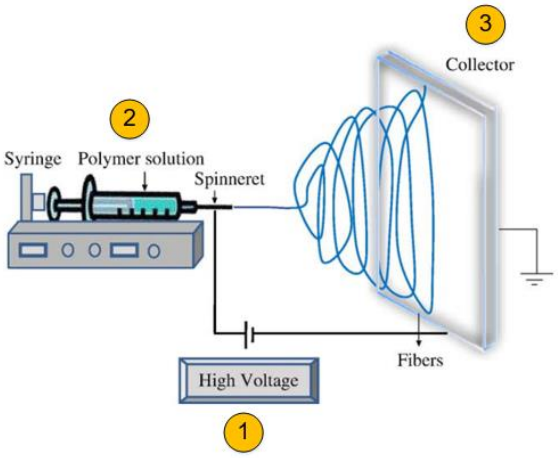
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 อิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning)

อิเล็กโทรสปินนิงเป็นเทคนิคหนึ่งในการผลิตเส้นใยนาโนที่มีความยาวต่อเนื่องกัน และได้เส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในระดับนาโน (Nirmala et al., 2013) ซึ่งมีลักษณะเด่น คือ เป็นเส้นใยที่มีอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง มีขนาดของรูพรุนเล็กและมีความพรุนสูง โครงสร้างแสดงสมบัติเชิงกลที่ดี เช่น มีความยืดหยุ่น ความแข็งแกร่ง (Stiffness) และความทนต่อแรงดึง (Tensile strength) (Huang et al., 2003) ด้วยสมบัตินี้จึงสามารถประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง เช่น การกรอง (Filtration) ตัวรับรู้ (Sensors) ชุดป้องกันสารเคมีทางทหาร (Military protective clothing) วิศวกรรมเนื้อเยื่อ (Tissue engineering) และเครื่องกำเนิดไฟฟ้าขนาดเล็ก (Nanogenerator) (Mandal et al., 2014)

2.1.1 อุปกรณ์พื้นฐานของเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง

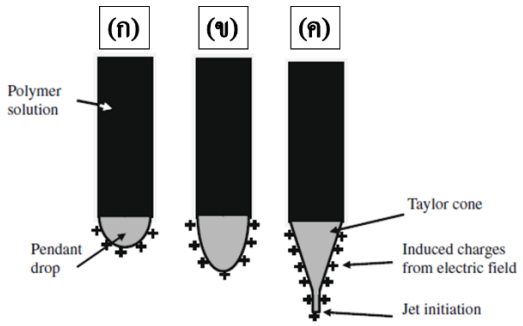
โดยทั่วไปเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงมีอุปกรณ์พื้นฐานที่สำคัญ 3 ส่วนหลักๆ คือ แหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง (High voltage power supply), หลอดบรรจุสารละลายที่ติดเข็มโลหะ (Syringe with needle) และวัสดุรองรับเส้นใยที่เป็นโลหะ(Metal collector) (Bhardwaj & Kundu, 2010) แสดงดังรูปที่ 2.1



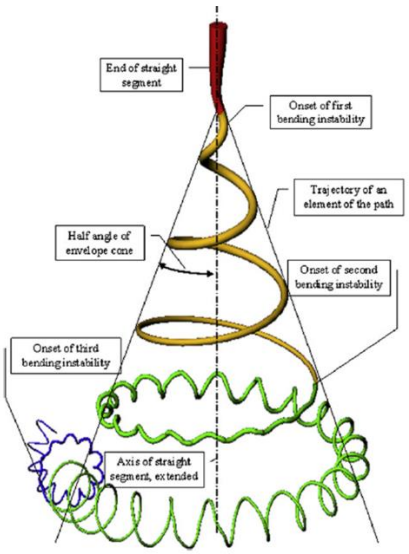
รูปที่ 2.1 แผนภาพชุดอิเล็กโทรสปินนิง (Bhardwaj & Kundu, 2010)

2.1.2 หลักการเกิดเส้นใยนาโน

การเกิดเส้นใยนาโนด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงที่อาศัยแรงทางไฟฟ้า (Electrostatic) ที่เกิดจากแหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูงประมาณ 10 – 20 kV ต่อเข้ากับปลายเข็มโลหะที่บรรจุสารละลายพอลิเมอร์ และต่อผ่านไปยังวัสดุรองรับเส้นใย เพื่อทำให้เกิดการเหนี่ยวนำประจุไฟฟ้าอยู่ภายในสารละลายพอลิเมอร์ โดยเริ่มจากการเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้า จนทำให้เกิดหยดสารละลายพอลิเมอร์ที่มีลักษณะคล้ายครึ่งวงกลม แสดงดังภาพที่ 2.2(ก) เกิดเนื่องจากแรงตึงผิว (Surface tension) ของสารละลายพอลิเมอร์ที่ยึดผิวของของของของเหลวไว้ ซึ่งมีทิศขนานกับผิวของเหลวและตั้งฉากกับเส้นขอบที่ของเหลวสัมผัส และหากเราเพิ่มศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น จะทำให้หยดของสารละลายพอลิเมอร์ ค่อยๆ เปลี่ยนรูปร่างเป็นกรวยกลมที่ชี้ลง แสดงดังรูปที่ 2.2(ข) เป็นผลมาจากแรงผลักทางไฟฟ้าของประจุที่มีขั้วเหมือนกัน และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าขึ้นไปเรื่อยๆ จนทำให้แรงผลักทางไฟฟ้ามีค่ามากกว่าแรงตึงผิวของสารละลายพอลิเมอร์ ส่งผลให้เกิดหยดของสารละลายที่มีลักษณะเป็นรูปกรวยปลายแหลม หรือที่เรียกว่า กรวยเทเลอร์ (Taylor cone) แสดงดังรูปที่ 2.2(ค) (Baji et al., 2010) ซึ่งผลจากแรงผลักทางไฟฟ้าของประจุที่อยู่ภายในสารละลายพอลิเมอร์นั่นเอง ทำให้เกิดการยืดตัวของลำสารละลายพอลิเมอร์ แล้วพุ่งออกออกจากปลายเข็มโลหะไปยังวัสดุรองรับเส้นใย โดยในช่วงแรกนั้นเส้นใยจะเคลื่อนที่เป็นตรง (Straight path) และช่วงหลังจะมีการเคลื่อนที่แกว่งเป็นวง (Whipping) แสดงดังรูปที่ 2.3 และในขณะเดียวกันการแกว่งนี้เอง ทำให้ตัวทำละลายระเหยกลายเป็นไออย่างรวดเร็ว ส่งผลทำให้ลำสารละลายพอลิเมอร์กลายเป็นเส้นใยที่เกิดการทับสะสมจนกลายเป็นฟิล์มเส้นใยที่มีโครงร่างของเส้นใยพันกันบนวัสดุรองรับเส้นใย (Reneker & Yarin, 2008)



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของหยดสารละลายพอลิเมอร์เป็นกรวยเทเลอร์ (ก) การเกิดหยดของสารละลายพอลิเมอร์ (ข) การยืดของหยดสารละลายพอลิเมอร์ และ (ค) การเกิดกรวยเทเลอร์ (Baji et al., 2010)



รูปที่ 2.3 การเคลื่อนที่ของเส้นใย (Reneker & Yarin, 2008)

2.1.3 พารามิเตอร์ที่มีผลต่อการเกิดเส้นใย

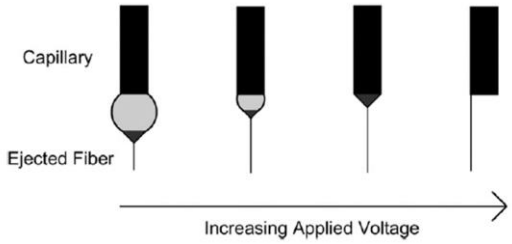
ถึงแม้ว่าเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงจะเป็นเทคนิคที่ง่าย มีขั้นตอนที่ไม่ยุ่งยากและซับซ้อน แต่ก็ยังมีพารามิเตอร์ต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.1 ที่ส่งผลต่อลักษณะของเส้นใยได้เช่นกัน ได้แก่ ความต่างศักย์ไฟฟ้า อัตราการป้อนสารละลาย ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย ความเข้มข้นของสารละลาย และการนำไฟฟ้าของสารละลายเป็นต้น

ตารางที่ 2.1 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อลักษณะของเส้นใย (Bhardwaj & Kundu, 2010; Sill & von Recum, 2008)

พารามิเตอร์	ลักษณะของเส้นใย
เพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้า	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลง เม็ดบีด (Beads) บนเส้นใยเพิ่มขึ้น
เพิ่มอัตราการป้อนสารละลาย	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น เม็ดบีดบนเส้นใยเพิ่มขึ้น
เพิ่มระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลง เม็ดบีดบนเส้นใยลดลง
เพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น
เพิ่มการนำไฟฟ้าของสารละลาย	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลง

2.1.3.1 ความต่างศักย์ไฟฟ้า

ความต่างศักย์ไฟฟ้าสามารถควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยให้อยู่ในระดับไมโครเมตร และนาโนเมตรได้ (Sill & von Recum, 2008) จากการศึกษาของ Deitzel และคณะ (2001) ใช้โดย Polyethylene oxide (PEO)/water ผลการศึกษาพบว่าการเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้า ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์ของเส้นใยมีขนาดลงลด และมีเม็ดบีด บนเส้นใยเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้า เป็นการเพิ่มความหนาแน่นของประจุไฟฟ้า ส่งผลให้เกิดแรงผลักทางไฟฟ้าของประจุเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นการลดปริมาตรของสารละลายจากหยดสารละลายจนกระทั่งกลายเป็นกรวยเทเลอร์ที่ปลายเข็มโลหะ แสดงดังรูปที่ 2.4 ทำให้ได้เส้นใยที่มีขนาดลดลง (Bhardwaj & Kundu, 2010; Deitzel et al., 2001)



รูปที่ 2.4 อิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่มีผลต่อการเกิดกรวยเทเลอร์

2.1.3.2 อัตราการป้อนสารละลาย

อัตราการป้อนสารละลายมีผลต่อขนาด ความเป็นรูพรุน และรูปร่างของเส้นใย (Sill & von Recum, 2008) เมื่อเพิ่มอัตราการป้อนสารละลาย พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมีขนาดเพิ่มขึ้น เนื่องจากอัตราการไหลของสารละลายที่เพิ่มขึ้น ทำให้สารละลายดันออกมาอย่างรวดเร็ว ทำให้ตัวทำละลายระเหยออกไปได้ช้า ทำให้เส้นใยมีขนาดเพิ่มขึ้น และพบเม็ดบีดบนเส้นใยเพิ่มมากขึ้น เป็นผลจากตัวทำลายระเหยออกไปไม่หมด ทำให้เส้นใยที่ได้ไม่แห้งก่อนที่ตกลงสู่วัสดุรองรับเส้นใย (Megelski et al., 2002; Yuan, Zhang et al., 2004)

2.1.3.3 ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย

เมื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยลดลง และยังพบว่าเม็ดบีดบนเส้นใยลดลง เนื่องจากการเพิ่มระยะห่างระหว่าง

ปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใยนั้น มีระยะเวลามากพอในการเกิดกระบวนการยืดของเส้นใย ส่งผลให้การระเหยของตัวทำละลายเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ (Doshi & Reneker, 1995; Jaeger, Bergshoef et al., 1998; Megelski et al., 2004)

2.1.3.4 ความเข้มข้นของสารละลาย

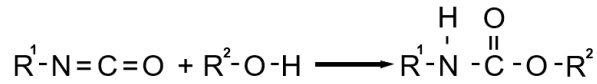
ความเข้มข้นของสารละลายมีผลต่อความหนืด และแรงตึงผิวของสารละลายพอลิเมอร์ (Sill & von Recum, 2008) โดยพบว่าหากเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ จะทำให้เส้นผ่านศูนย์ของเส้นใยมีขนาดเพิ่มขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความหนืด หากความหนืดเพิ่มขึ้น ก็จะทำให้สารละลายยืดยาวออกเป็นเส้นใยได้โดยไม่ขาดออกจากกัน ทำให้เส้นใยที่ได้มีขนาดเพิ่มขึ้น และถ้าหากความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์มากจนเกินไป ก็จะไม่สามารถขึ้นรูปเป็นเส้นใยได้ เนื่องจากความหนืดที่สูงเกินไป จนทำให้ลำของสารละลายพอลิเมอร์ไม่สามารถพุ่งออกมาจากปลายเข็มได้ ในขณะเดียวกันหากลดความเข้มข้นของสารละลาย ก็จะทำให้เกิดเม็ดบีด เนื่องจากการลดลงของแรงตึงผิวของสารละลาย (Deitzel et al., 2001)

2.1.3.5 สภาพนำไฟฟ้าของสารละลาย

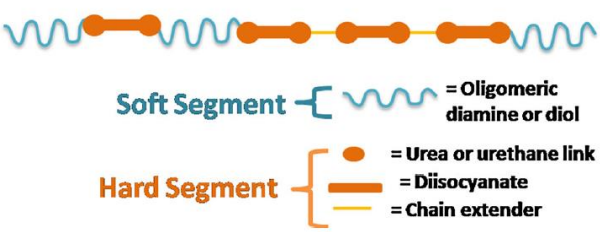
สารละลายพอลิเมอร์ที่มีสภาพนำไฟฟ้าสูง จะมีความสามารถในการเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้าภายในสารละลายพอลิเมอร์ได้ดีกว่าสารละลายพอลิเมอร์ที่มีสภาพนำไฟฟ้าต่ำ เนื่องจากการพุ่งออกของลำสารละลายพอลิเมอร์ที่มีสภาพนำไฟฟ้าสูง จะมีค่าแรงดึง (Tensile force) ของลำสารละลายมากกว่าสารละลายพอลิเมอร์ที่มีสภาพนำไฟฟ้าต่ำ เมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า ส่งผลทำให้เส้นใยมีขนาดเล็กลง (Sill & von Recum, 2008) และจากการศึกษาของ Hayati และคณะ (1987) พบว่าสารละลายที่มีสภาพนำไฟฟ้าสูง ส่งผลทำให้การปั่นของเส้นใยไม่เสถียรเนื่องจากเกิดการบิดงอของเส้นใย เมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าสูง ทำให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์ของเส้นใยมีการกระจายตัวของขนาดในช่วงที่กว้าง และนอกจากนี้ยังมีการเพิ่มสภาพนำไฟฟ้าของสารละลาย ด้วยการเติมเกลือ เช่น NaCl เพื่อเพิ่มความหนาแน่นของประจุไฟฟ้า ซึ่งเป็นการเพิ่มแรงผลักทางไฟฟ้าที่ผลักให้ลำสารละลายพอลิเมอร์พุ่งออกมากขึ้น ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยลดลง (Zhang et al., 2005)

2.2 พอลิยูรีเทน (Polyurethane: PU)

พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายเนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดนี้มีลักษณะที่หลากหลายตั้งแต่แข็งเหนียวเหมือนพลาสติกไปจนอ่อนนุ่มเหมือนยาง (Rodrigues et al., 2005) นอกจากนี้ PU ยังมีคุณสมบัติเด่น ได้แก่ มีค่าแรงดึงสูง (Tensile strength) มีความเหนียวสูง ทนต่อการกัดกร่อน และมีความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ (Sastri, 2013; Voda et al., 2006) และด้วยคุณสมบัติดังกล่าวสามารถนำ PU ไปประยุกต์ใช้ได้หลายด้าน ได้แก่ ด้านอุตสาหกรรมสิ่งทอ เช่น ผ้ากันน้ำ หนังเทียม สิ่งทอทางการทหาร ด้านการแพทย์ และด้านสิ่งแวดล้อม เป็นต้น (Karakaş et al., 2013) PU ถูกสังเคราะห์จากปฏิกิริยาเคมีที่ประกอบไปด้วย หมู่ Isocyanate (-N=C=O) และ หมู่ Hydroxyl (-OH) แสดงดังรูปที่ 2.5 PU สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างสารตั้งต้นที่สำคัญ 2 ชนิด คือ Diisocyanate และ Polyol (Polyalcohol) แสดงดังรูปที่ 2.6 สารตั้งต้นตัวแรกของ PU คือ Diisocyanate ซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลของ Isocyanate จำนวน 2 หมู่ และ Isocyanate จัดอยู่ในกลุ่มของ Aromatic เช่น Diphenylmethane diisocyanate (MDI) และToluene diisocyanate (TDI) หรือจะอยู่ในกลุ่มของ Aliphatic เช่น Hexamethylene diisocyanate (HDI) และ Isophorone diisocyanate (IPDI) เป็นต้น ส่วนสารตั้งต้นที่สอง คือ Polyol ถ้าหากมีจำนวนโมเลกุลหมู่ Hydroxyl 2 หมู่ และ 3 หมู่ จะเรียกว่า Diol และ Triol ตามลำดับ ซึ่ง Polyol จะถูกแบ่งออกมาจากสายโซ่โมเลกุลสายสั้นหรือสายโซ่ไกลคอลผสม (Glycol chain extenders) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และตัวเชื่อมโยงพอลิเมอร์ (Cross linkers) เช่น Ethylene glycol (EG), 1,4-Butanediol (BDO), Diethylene glycol (DEG), Glycerine และ Trimethylolpropane (TMP) เป็นต้น

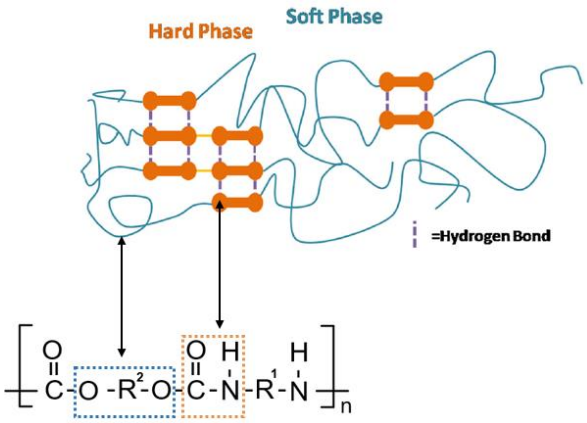


รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาเคมีของการสังเคราะห์ PU



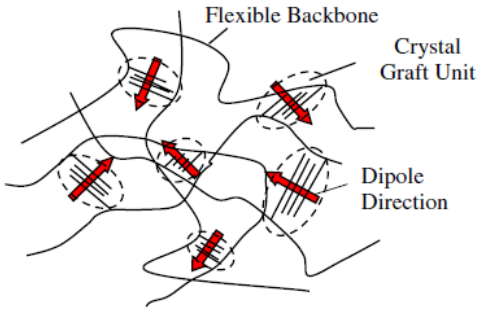
รูปที่ 2.6 โครงสร้างทั่วไปของพอลิยูรีเทน (He et al., 2014)

จะเห็นได้ว่าจากการแยกเฟสในระดับจุลภาค (Microphase) ของ PU มีโครงสร้างทั่วไปของหน่วยซ้ำ (Repeating unit) PU แสดงดังรูปที่ 2.7 สามารถแบ่งได้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วน Hard segment และ Soft segment (He et al., 2014) ส่วนแรก Hard segment จะเป็นกลุ่ม Diisocyanate เนื่องจากมี -NH-CO- อยู่ จะให้ความแข็งแรง เกิดพันธะไฮโดรเจนและมีไดโพลเกิดขึ้นที่ส่วนนี้ (Jomaa et al., 2015) ส่วนที่สอง Soft segment จะเป็นกลุ่ม Polyol เนื่องจากมี -O-R-O- อยู่ ซึ่งส่วนนี้จะให้ความยืดหยุ่นกับวัสดุ

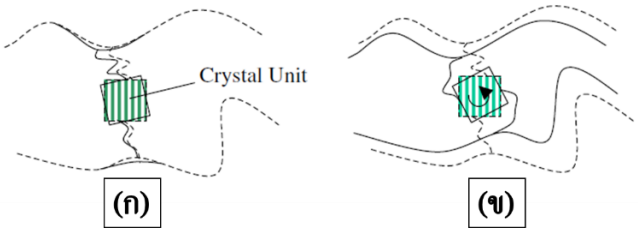


รูปที่ 2.7 การแยกเฟสในระดับจุลภาค (Microphase) ของ PU (He et al., 2014)

นอกจากนี้ PU จัดเป็นวัสดุฉลาดประเภทอิเล็กโทรสตริกทิฟ โดยเมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกแก่วัสดุ จะทำให้วัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง หรือขนาดได้ ซึ่งการตอบสนองนี้เกิดจากโครงสร้างภายในของวัสดุอิเล็กโทรสตริกทิฟ แสดงดังรูปที่ 2.8 จากรูปที่ 2.8 จะเห็นได้ว่าวัสดุอิเล็กโทรสตริกทิฟ มีโครงสร้างภายในที่มีลักษณะเป็นกิ่งพอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ (Flexible Backbone) นั่นก็คือ ส่วนของ Soft segment นั่นเอง จะช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นให้แก่วัสดุ ในขณะเดียวกันก็ยังมีโครงสร้างเป็นหน่วยผลึกบางส่วนที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ (Crystal graft unit) นั่นคือ ส่วนของ Hard segment จะเกิดโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ขึ้นในบริเวณนี้ แต่โดยทั่วไปโมเมนต์ขั้วคู่ จะมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม ทำให้โมเมนต์ขั้วคู่สุทธิ (Net dipole moment) มีค่าเป็นศูนย์ วัสดุจึงไม่มีการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้า แต่เมื่อวัสดุได้รับการกระตุ้นจากสนามไฟฟ้าภายนอก วัสดุจะหดตัวลง โดยในแต่ละหน่วยผลึก แสดงดังรูปที่ 2.9(ก) โมเมนต์ขั้วคู่จะหมุนไปตามทิศของสนามไฟฟ้า และเกิดการม้วนเข้าหากันของสายโซ่โมเลกุล Soft segment ทำให้วัสดุเกิดการหดตัวลงนั่นเอง แสดงดังรูปที่ 2.9(ข) (Wang et al., 2004)



รูปที่ 2.8 โครงสร้างภายในของวัสดุอิเล็กโทรสตริกทิฟ (Wang et al., 2004)

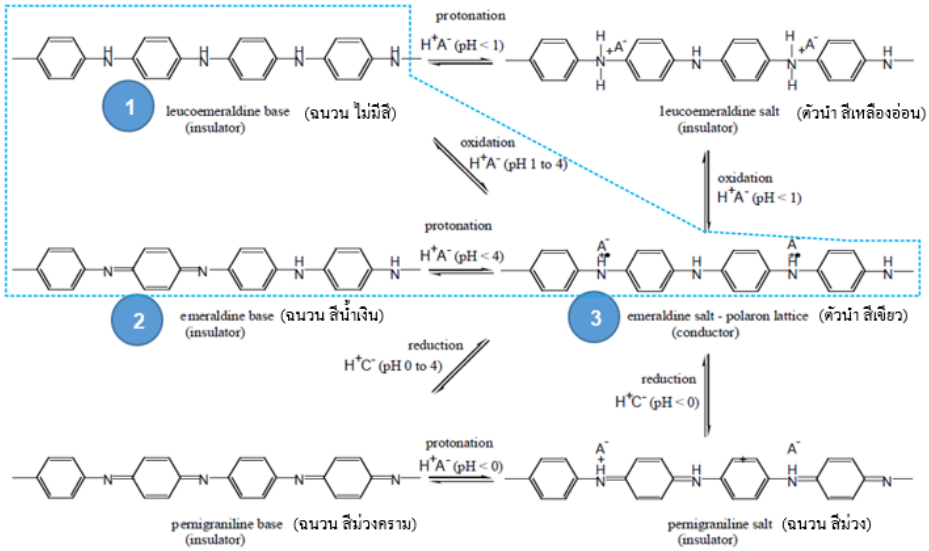


รูปที่ 2.9 กลไกการหดตัวของวัสดุอิเล็กโทรสตริกทิฟ (Wang et al., 2004)

2.3 พอลิอะนิลีน (Polyaniline: PANI)

พอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายและถูกนำไปใช้ประโยชน์มากที่สุด เช่น Polypyrole (PPy), Polythiophene (PT), Polyacethylene (PA) และ Polyaniline (PANI) เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วงที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้และมีความเสถียร ยกเว้น Polyacethylene (PA) แม้จะมีค่าการนำไฟฟ้ามากที่สุดในบรรดาพอลิเมอร์นำไฟฟ้าทั้งหมด แต่ไม่มีความเสถียรในสภาพบรรยากาศ (Bhadra et al., 2009) PANI เป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจและสามารถประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวางมากที่สุดชนิดหนึ่ง เช่น ขั้วไฟฟ้า (Electrodes) ตัวรับรู้ทางชีวภาพ (Biosensor) แบตเตอรี่ ไดโอด เป็นต้น (Rangel-Vázquez et al., 2009) เนื่องจากแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าและสมบัติทางกลที่สูง สังเคราะห์ได้ง่าย ราคาถูก ทนต่อสภาพแวดล้อมได้ดี (Reda & Al-Ghannam, 2012) PANI ละลายได้ดีในตัวทำละลายบางชนิด เช่น N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) Dimethylsulfone (DMSO) และ N,N,-dimethylformamide (DMF) และถ้าละลายใน DMF จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ได้สูงขึ้น นอกจากนี้ถ้า PANI ถูกเจือใน HCl ค่าการนำไฟฟ้าจะสูงขึ้นถึง 10^{-2} S/cm เมื่อใช้ DMF ในอัตราส่วน 10% w/w PANI (Gurunathan et al., 2013) PANI มีโครงสร้างทางเคมีที่มีความหลากหลายด้วยกันถึง 6 แบบ ที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์และปฏิกิริยากรด-เบส แต่มีเพียงโครงสร้างเดียวเท่านั้นที่นำไฟฟ้าได้ คือ เกลือเอ็มเมอรัลดีน

(Emeraldine Salt: PANI(ES)) โดยการเจือเกิดได้ทั้งจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Leucoemeraline Base (LB) และการเติมโปรตอนให้กับ Emeraldine Base (EB) (Wallace et al., 2003) แสดงดังรูปที่ 2.10

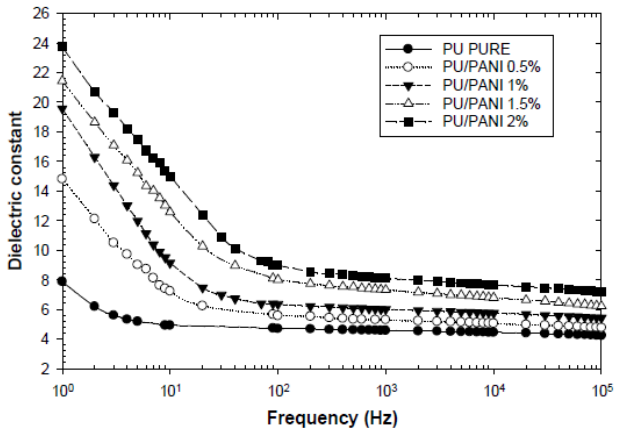


รูปที่ 2.10 การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์และปฏิกิริยากรด-เบสของ PANI (Wallace et al., 2003)

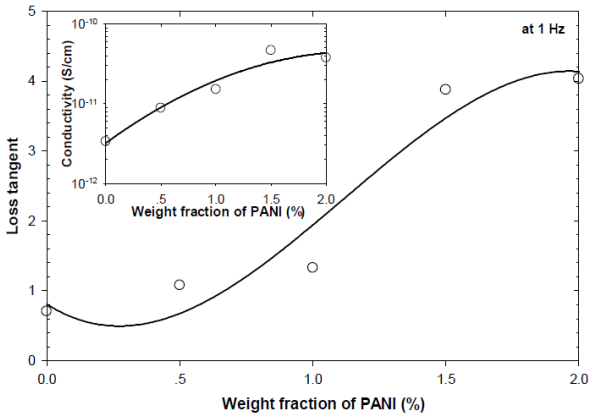
2.4 พอลิยูรีเทนผสมพอลิอะนิลีน (Polyurethane/polyaniline blends: PU/PANI)

2.4.1 ฟิล์มพอลิยูรีเทนผสมพอลิอะนิลีน (Polyurethane/polyaniline composites films: PU/PANI films

จากงานวิจัยของ Jaaoh และคณะ (2014) และ Putson และคณะ (2013) ได้เตรียม PU/PANI โดยวิธีการขึ้นฟิล์มบางด้วยวิธีการปาด (Solution casting method) แล้วนำฟิล์มที่ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยเครื่อง SEM พบว่าสารเจือ PANI มีการกระจายตัวเป็นแบบสุ่มในเนื้อ PU และจะเกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นกลุ่ม เมื่อมีสัดส่วนของสารเจือเพิ่มมากขึ้น และให้ค่า T_g เพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของสารเจือที่เพิ่มขึ้น เป็นการแสดงให้เห็นว่าหากสัดส่วนของสารเจือเพิ่มมากขึ้น จะเป็นการจำกัดความสามารถในการเคลื่อนไหวของสายโซ่ เนื่องจากมีแรงระหว่างพอลิเมอร์หลัก และสารเจือที่มีความแข็งแรงสูงทำให้ค่า T_g ที่ได้เพิ่มขึ้น ในขณะเดียวกันได้มีการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของ PU/PANI พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก และสภาพนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารเจือ PANI เพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.11 และ 2.12

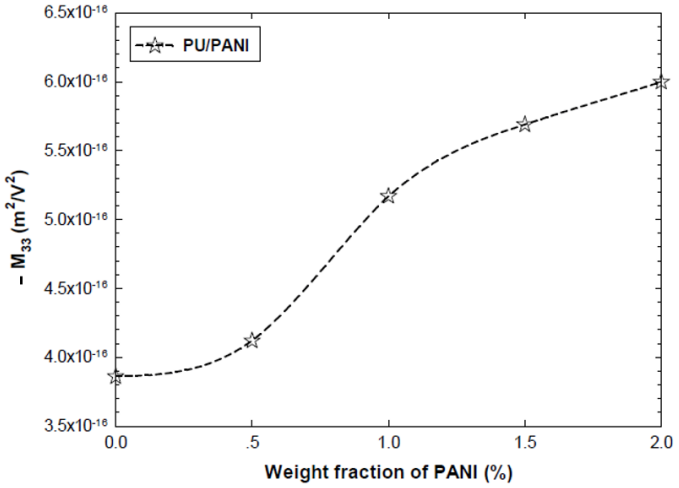


รูปที่ 2.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและความถี่ของ PU/PANI ที่ความเข้มข้นต่างๆ (Jaaoh et al., 2014)

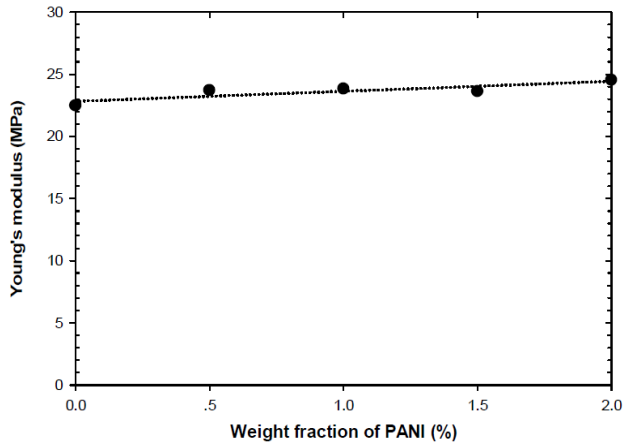


รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก และสภาพนำไฟฟ้ากับความเข้มข้นของสารเจือ PANI (Jaaoh et al., 2014)

เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของสารเจือจะทำให้ความหนาแน่นประจุเพิ่มมากขึ้น โดยการโพลาไรเซชันนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการสะสมของประจุที่บริเวณผิวรอยต่อ (Interfacial polarization) ระหว่างเฟสที่มีสภาพนำไฟฟ้าสูง คือ สารเจือ PANI กับเฟสที่เป็นฉนวนหรือมีสภาพนำไฟฟ้าที่ต่ำกว่า คือ PU นอกจากนี้ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทีฟที่ได้เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นสารเจือเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.13 และมีค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทีฟสูงสุดเท่ากับ -6.12×10^{-16} m^2/V^2 ที่ความเข้มข้น 2% ของสารเจือ PANI ซึ่งมีค่าเพิ่มเป็นสองเท่า เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม PU บริสุทธิ์ (Jaaoh et al., 2015; Putson et al., 2016) เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เพิ่มสูงขึ้น และค่ามอดูลัสของยังที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก แสดงดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.13 ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟกับความเข้มข้นของสารเจือ PANI (Jaaoh et al., 2014)



รูปที่ 2.14 ค่ามอดูลัสของยังกับความเข้มข้นของสารเจือ PANI (Jaaoh et al., 2014)

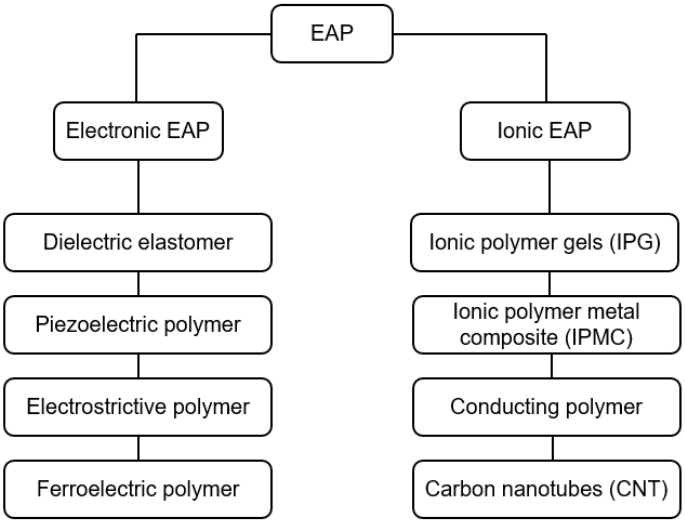
และให้ค่าความหนาแน่นพลังงานสูงสุด 1,544.68 nw/cm^3 ที่ความเข้มข้น 2% ของสารเจือ PANI (Jaaoh et al., 2016) ซึ่งกำลังไฟฟ้าที่ได้สามารถนำไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้แรงดันไฟฟ้าต่ำ เช่น นาฬิกาอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic watch) ไมโครชิพที่ใช้แรงดันไฟฟ้าระดับนาโนวัตต์ (Nanowatt microship) เป็นต้น (Cottinet et al., 2011)

2.4.2 ฟิล์มเส้นใยพอลิยูรีเทนผสมพอลิอะนิลีน (Polyurethane/polyaniline composites fibers: PU/PANI fibers)

จากงานวิจัยของ Liu และคณะ (2011)ได้เตรียมฟิล์มเส้นใย PU/PANI ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง และได้ทำการศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อลักษณะของเส้นใย ซึ่งใช้พารามิเตอร์ต่างๆ ที่เหมาะสมต่อการผลิตเส้นใยพอลิยูรีเทนผสมดังนี้ คือ ความเข้มข้นของสาระละลาย PU 8 % โดยน้ำหนัก และ PANI ในอัตราส่วน 10/1 (w/w) ละลายใน DMF และTHF (1:2 โดยมวล) ความต่างศักย์ 35 kV ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเป็น 15 cm และใช้อัตราในการป้อนสารละลายเป็น 6 ml/h ซึ่งสามารถผลิตเส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 200-400 นาโนเมตร และจากงานวิจัยของ Wang & Zhang (2013) ได้ทำการเตรียมเส้นใย PU/PANI ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง ด้วยการเจือ PANI ที่ความเข้มข้น 0, 10, 20 และ 30% โดยมวลต่อปริมาตร จากการศึกษาพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PANI ส่งผลทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยลดลง เนื่องจากการเพิ่มปริมาณ PANI เป็นการลดความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ลง ซึ่งความเข้มข้นสัมพันธ์โดยตรงกับความหนืดของสรละลาย ส่งผลให้ความหนืดของสารละลายลดลง เมื่อเทียบกับแรงผลักทางไฟฟ้า ทำให้แรงทางไฟฟ้าสามารถเอาชนะแรงตึงผิวได้ง่าย ส่งผลให้ได้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยลดลง

2.5 พอลิเมอร์ทางไฟฟ้า (Electroactive polymer: EAP)

พอลิเมอร์ทางไฟฟ้า (Electroactive polymer, EAP) เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถเปลี่ยนแปลงขนาด หรือรูปร่างได้ เมื่อได้รับการกระตุ้นจากสนามไฟฟ้า แบ่งได้ออกเป็น 2 กลุ่ม โดยแบ่งตามกลไกของการกระตุ้น คือ พอลิเมอร์ทางไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic EAP materials) จะถูกกระตุ้นโดยสนามไฟฟ้าหรือแรงคูลอมบ์ (Coulomb force) และ พอลิเมอร์ทางไฟฟ้าไอออนิก (Ionic EAP materials) ถูกกระตุ้นโดยการแพร่ของไอออนซึ่งต้องใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) เพื่อใช้สำหรับกลไกของการกระตุ้น (Bar-Cohen, 2001) ซึ่งแสดงตัวอย่างของพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าในแต่ละกลุ่ม แสดงดังรูปที่ 2.15 และแสดงข้อดี และข้อเสียของพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าไอออนิก และพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ ดังตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.15 ตัวอย่างของพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าในแต่ละกลุ่ม

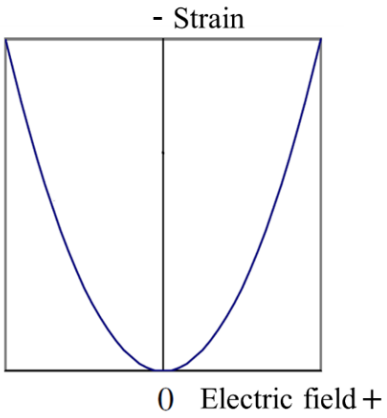
ตารางที่ 2.2 สรุปข้อดี และข้อเสียของพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าไอออนิก และพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ (Bar-Cohen, 2001)

ชนิดของพอลิเมอร์ทางไฟฟ้า	**ข้อดี**	**ข้อเสีย**
พอลิเมอร์ทางไฟฟ้าไอออนิก	- ต้องการความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำ - ส่วนใหญ่ให้การกระตุ้นด้วยการงอ (เกิดกลไกตามยาว) - แสดงการกระจัดของการงอที่สูง	- ยกเว้นสำหรับพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) และพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าไอออนิก ไม่สร้างคงค้างความเครียดภายใต้ความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสตรงได้ - ตอบสนองช้า (ในระดับส่วนของวินาที) - การงอของพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าเหนี่ยวนำให้เกิดแรงกระตุ้นที่ค่อนข้างต่ำ - ยกเว้นสำหรับพอลิเมอร์นำไฟฟ้า และคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotube) ยากที่จะผลิตวัสดุให้เหมาะสมกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง IPMC

พอลิเมอร์ทางไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์	- สามารถทำงานภายใต้สภาวะอุณหภูมิห้องได้เป็นเวลานาน - ตอบสนองเร็ว (ในระดับมิลลิวินาที) - สามารถคงค้างความเครียดภายใต้ความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสตรงได้ - การงอของพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าเหนี่ยวนำให้เกิดแรงกระตุ้นที่สูง	- ต้องการความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สูง (ประมาณ 150 MV/m) - ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ไม่เพียงพอสำหรับการกระตุ้นที่อุณหภูมิต่ำ

2.6 พอลิแมอร์อิเล็กโทรสตริกทิฟ (Electrostrictive polymer)

พอลิเมอร์อิเล็กโทรสตริกทิฟเป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าที่ตอบสนองต่อสนามไฟฟ้า โดยการเปลี่ยนแปลงขนาด หรือรูปร่าง สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นตัวกระตุ้นและใช้แปลงพลังงานได้ การทำงานของพอลิเมอร์อิเล็กโทรสตริกทิฟจะอาศัยปรากฏการณ์อิเล็กโทรสตริกชัน (Electrostriction effect) ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียด (Strain) และสนามไฟฟ้าแบบกำลังสอง (Quadratic effect) แสดงดังรูปที่ 2.16

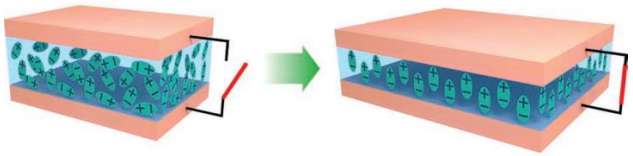


รูปที่ 2.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความเครียด และสนามไฟฟ้าของพอลิเมอร์อิเล็กโทรสตริกทิฟ (Wang et al., 2004)

โดยความเครียดทั้งหมด (The electric field-induced strain, S_3) มาจากผลรวมของความเครียดที่เกิดจากปรากฏการณ์อิเล็กโทรสตริกชัน (True electrostriction, S_E) และ ปรากฏการณ์ความเครียดแมกซ์เวลล์ (Maxwell strain effect, S_{Max}) (Jaaoh et al., 2015; Wongtimnoi et al., 2011; Wongtimnoi et al., 2013) แสดงดังสมการที่ 2.1

$$S_3 = S_E + S_{Max} = M_{33}{E_3}^2 \qquad (2.1)$$

โดย M_{33} คือ สัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟในเทอมสนามไฟฟ้า (Apparent electrostrictive coefficient) ที่มีทิศทางเดียวกับความหนาและสนามไฟฟ้า ซึ่งปรากฏการณ์อิเล็กโทรสตริกชันเกิดขึ้นกับวัสดุไดอิเล็กทริก (Dielectric materials) โดยเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุไดอิเล็กทริก ทำให้เกิดการเหนี่ยวนำไดโพลขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่ S_E ผลมาจากอันตรกิริยาของแรงระหว่างไดโพลกับไดโพล ที่ถูกเหนี่ยวนำอยู่ภายในวัสดุด้วยสนามไฟฟ้า โดยการเหนี่ยวนำทำให้ประจุไฟฟ้าที่อยู่ภายในวัสดุแยกออกจากกัน ประจุบวกของไดโพลจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วลบของขั้วไฟฟ้า ส่วนประจุลบของไดโพลจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วบวกของขั้วไฟฟ้า ทำให้เกิดการโพลาไรเซชันทางไฟฟ้า (Eletric polarization) (Kim et al., 2011) แสดงดังรูปที่ 2.17 และสามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.2



รูปที่ 2.17 ปรากฏการณ์อิเล็กโทรสตริกชันที่เข้าคู่กันโดยตรงระหว่างการโพลาไรเซชันและการตอบสนองทางกลไกของความเครียดที่เกิดขึ้นภายในเนื้อวัสดุ (Kim et al., 2011)

$$S_E = Q_{33}{P_3}^2 \qquad (2.2)$$

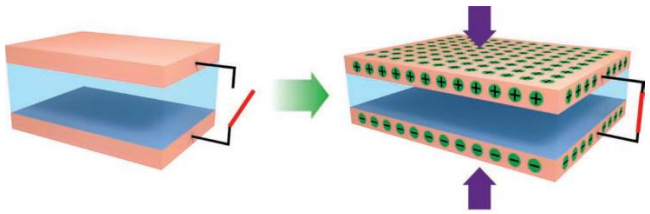
เมื่อ Q_{33} คือ สัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟในเทอมโพลาไรเซชัน (Intrinsic electrostrictive coefficient) และ P_3 คือ โพลาไรเซชันในวัสดุไดอิเล็กทริกที่เกิดจากการเหนี่ยวนำ เมื่อป้อนสนามไฟฟ้า (E_3) เมื่อมีสนามไฟฟ้ามากระทำกับวัสดุไดอิเล็กทริก ภายในวัสดุเกิดความเครียด ซึ่งสามารถเขียนโพลาไรเซชันในวัสดุที่เกิดจากการเหนี่ยวนำ เมื่อป้อนสนามไฟฟ้า (P_3) ได้ดังสมการที่ 2.3

$$P_3 = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)E_3 \qquad (2.3)$$

เมื่อ ε_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) และ ε_0 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสุญญากาศ ดังนั้นความเครียดที่เกิดจากปรากฏการณ์อิเล็กโทรสตริกชัน จะเขียนได้ดังสมการที่ 2.4

$$S_E = Q_{33}{\varepsilon_0}^2(\varepsilon_r - 1)^2{E_3}^2 \qquad (2.4)$$

แต่ในทางกลับกันปรากฏการณ์ความเครียดแมกซ์เวลล์ เกิดจากความเครียดอันเนื่องมาจากไฟฟ้าสถิต (Electrostatic strain) ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ซึ่งมีความสัมพันธ์กับอันตรกิริยาของแรงคูลอมบ์ระหว่างประจุไฟฟ้าที่อยู่บนขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ที่มีความหนาแน่นของประจุเหมือนกัน (Homogeneous space-charge density) แสดงดังรูปที่ 2.18 และแสดงดังสมการที่ 2.5



รูปที่ 2.18 ปรากฏการณ์ความเครียดแมกซ์เวลล์ที่เกิดจากอันตรกิริยาของแรงคูลอมบ์ระหว่างประจุไฟฟ้าที่อยู่บนขั้วไฟฟ้าทั้งสอง (Kim et al., 2011)

$$S_{Max} = -\frac{\varepsilon_r\varepsilon_0{E_3}^2}{Y} \qquad (2.5)$$

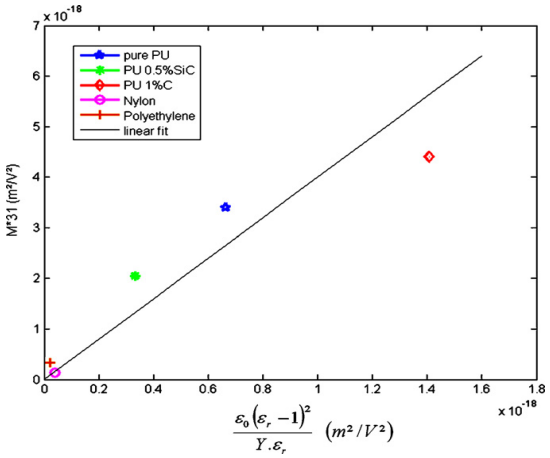
เมื่อ Y คือ ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) สำหรับพอลิเมอร์อิเล็กโทรสตริกทิฟ เช่น พอลิยูรีเทน (PU), พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) และพอลิเมอร์ร่วมพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (Co-PVDF) อย่าง P(VDF-TrFE) จะพบว่า S_Eจะมีค่ามากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ S_{Max} และ M_{33} มีความสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟในเทอมโพลาไรเซชัน ผ่านสมการที่ 2.6

$$M_{33} = {\varepsilon_0}^2(\varepsilon_r - 1)^2 Q_{33} \qquad (2.6)$$

นอกจากนี้จากงานวิจัยหลายๆ กลุ่มได้ทำการทดลองและตั้งข้อสังเกตว่าค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟในเทอมโพลาไรเซชัน (Q_{33}) จากสมการที่ 2.2 จะแปรผกผันกับค่ามอดูลัสของยัง และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ตามสมการที่ 2.7

$$Q_{33} \propto \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r Y} \qquad (2.7)$$

ดังนั้นสำหรับวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากๆ ($\varepsilon_r \gg 1$) จะทำให้ M_{33} แปรผันตรงกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและแปรผกผันกับค่ามอดูลัสของยัง (Guyomar et al., 2012) แสดงดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟที่ขึ้นอยู่กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่ามอดูลัสของยัง (Lebrun et al., 2009)

จากรูปที่ 2.19 จะเห็นได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟที่เพิ่มขึ้นนั้นจะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่ามอดูลัสของยัง (Lebrun et al., 2009) ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการที่ 2.8

$$M_{33} \propto \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_r-1)^2}{\varepsilon_r Y} \qquad (2.8)$$

ดังนั้นการพัฒนาให้ได้พอลิเมอร์อิเล็กโทรสตริกทิฟที่มีค่าสูงๆ จะต้องพิจารณาปัจจัยของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่ามอดูลัสของยังของพอลิเมอร์ไปพร้อมๆกัน นอกจากนี้แล้วพอลิเมอร์อิเล็กโทรสตริกทิฟที่มีค่าสูง จะส่งผลให้พอลิเมอร์นั้นมีความสามารถในการแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าได้มากขึ้นเช่นกัน (Lebrun et al., 2009)

2.7 สมบัติไดอิเล็กทริก

วัสดุไดอิเล็กทริก หรือ ฉนวนทางไฟฟ้า เป็นวัสดุที่ยอมให้สนามไฟฟ้าผ่านเนื้อสารได้ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมสาร ทำให้เกิดการเหนี่ยวนำโพลาไรเซชัน และมีสนามไฟฟ้าภายในเกิดขึ้น ประพฤติตัวเสมือนตัวเก็บประจุไฟฟ้า ซึ่งการเหนี่ยวของโพลาไรเซชันภายในวัสดุจะเกิดขึ้นกับวัสดุที่มีสมบัติไดอิเล็กทริกเท่านั้น โดยจะบ่งบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ

ไฟฟ้าได้ หรือ แสดงถึงความมีขั้วของวัสดุ วัสดุในแต่ละชนิดจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ไม่เท่ากัน โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะแปรผันตรงกับค่าความจุไฟฟ้าของวัสดุ ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแสดงดังสมการที่ 2.9

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)E \tag{2.9}$$

เมื่อ $P, \varepsilon_0, \varepsilon_r$ และ E คือ โพลาไรเซชัน, ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก, สภาพยอมของสุญญากาศ (8.8542×10^{-12} F/m) และสนามไฟฟ้า ตามลำดับ ในขณะเดียวกันเราไม่สามารถวัดโพลาไรเซชันของวัสดุได้โยตรง แต่สามารถวัดจากประจุอิสระได้ ซึ่งสัมพันธ์กับการกระจัดทางไฟฟ้า (D) แสดงดังสามารถที่ 2.10

$$D = \varepsilon_0 E + P \tag{2.10}$$

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่วัดได้ตามจริง จะเขียนอยู่ในรูปของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเชิงซ้อน แสดงดังสมการที่ 2.11

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \tag{2.11}$$

เมื่อ ε^*, ε' และ ε'' คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเชิงซ้อน (Complex dielectric constant), ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกส่วนจริง (Real part of dielectric constant) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกส่วนจินตภาพ (Imaginary part of dielectric constant) ตามลำดับ ซึ่ง ε' แสดงถึงความสามารถในการเก็บพลังงาน และ ε'' แสดงถึงการสูญเสียพลังงาน

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับค่าสภาพยอมของสารเทียบกับค่าสภาพยอมของสุญญากาศ แสดงดังสมการที่ 2.12 และ 2.13

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \tag{2.12}$$

$$\varepsilon_r^* = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0}\right) - j\left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0}\right) = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \tag{2.13}$$

เมื่อ ε_r' และ ε_r'' คือ ส่วนจริงของสภาพยอม และส่วนจินตภาพของสภาพยอม ซึ่ง ε_r' เป็นตัวบ่งบอกถึงปริมาณพลังงานจากสนามไฟฟ้าที่สารสามารถเก็บเกี่ยวไว้ได้ และ ε_r'' เป็นตัวบ่งบอกว่าสารนั้นทำให้เกิดการสูญเสียความร้อนของพลังงานจากสนามไฟฟ้ามากน้อยเท่าใด

โดยการระบุการสูญเสียความร้อน สามารถบอกได้โดยแทนเจนต์การสูญเสีย (Loss tangent: tanδ) แสดงดังสมการที่ 2.14

$$tan\delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \qquad (2.14)$$

บทที่ 3

วิธีการวิจัย

ในการทำวิจัยเพื่อศึกษาสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์มเส้นใยพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยพอลิอะนิลีน (PU/PANI(ES)) ใช้วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือ และวิธีการวิจัย โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.1 วัสดุ

3.1.1 เม็ดพอลิยูรีเทน (Polyurethane; (PU DP9370A), Liack Seng Trading Co., Ltd)

3.1.2 ผงพอลิอะนิลีนในรูปของเกลือเอ็มเมอรัลดีน (Polyaniline (emeraldine salt); (PANI (ES)), Sigma-Aldrich Ple Ltd.)

3.1.3 สารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (N, N-dimethylformamide; (DMF), Sigma-Aldrich Ple Ltd.)

3.1.4 สารละลายเอทานอล (Ethanol)

3.1.5 สารละลายอะซิโตน (Acetone)

3.1.6 กระดาษฟอยด์อะลูมิเนียม (Aluminum foil)

3.1.7 กระดาษชั่งสาร

3.1.8 พาราฟิล์ม

3.1.9 กระดาษทิชชู

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.2.1 วัสดุรองรับเส้นใย ทำจากแผ่นอะลูมิเนียม ขนาด 12×15 cm

3.2.2 ปากคีบแบบเรียบ สำหรับจับฟิล์ม (Smooth forceps)

3.2.3 แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)

3.2.3 ขวดฝาเกลียว

3.2.4 แท่งแก้วคนสาร (Stirring Rod)

3.2.5 กระบอกฉีดยา ขนาด 20 ml (Syringe)

3.2.6 เข็มฉีดยาชนิดโลหะ เบอร์ 22G

3.2.7 เครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง 0 – 25 kV (High voltage power supply; PHYWE model 13671-63, PHYWE Systeme GmbH und Co.)

3.2.8 เครื่องป้อนสารละลายอัตโนมัติ (Syringe pump; model NE-4000, New Era Pump System, Inc.)

3.2.9 เครื่องจ่ายศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง 0 – 10 kV (High voltage supply; Trek model 610E, Trek, Inc.)

3.2.10 นาฬิกาจับเวลา (ALBA AXA29ZX1)

3.2.11 ตู้ดูดควัน (Canupy hood; FLEXLAB the laboratory markers model CNP120)

3.2.12 เตาให้ความร้อน (Hot plate)

3.2.13 บีกเกอร์แก้ว ขนาด 250 ml

3.2.14 กระบอกตวง ขนาด 100 ml

3.2.15 ไมโครปิเปตต์ (Micropipette)

3.2.16 ช้อนตักสารเคมี

3.2.17 เครื่องวัดความหนา (Thickness gauge handing; Peacock model G-7C, Ozaki MFG Co., Ltd)

3.2.18 เครื่องวัดแอลซีอาร์ (LCR meter; IM 3533, HIOKI E.E. Corporation)

3.2.19 เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic probe; Hielscher UP400S, Hielscher USA, Inc.)

3.2.20 เกจวัดแรงดึง (Basic Force gauge; BFG 200 N, Mecmesin Inc.)

3.2.21 หัววัดโฟโตนิก (Photonic sensor; MIT - 2100)

3.2.22 เครื่องกำเนิดสัญญาณ (Function generator; Siglent SDG1010, Siglent.Eu)

3.2.23 เครื่องออสซิลโลสโคป (Oscilloscope; Siglent SDS1072 CML, Siglent.Eu)

3.2.24 เครื่องขยายสัญญาณล็อกอิน (Lock – in amplifier; SR510, Standford Research System Inc.)

3.2.25 ตัวแปลงสัญญาณอนาล็อกเป็นดิจิตอล (NI USB – 6001, National Instruments)

3.2.26 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM; model Quanta 400, Fei. Co.)

3.2.27 เครื่องฟลูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปคโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR); Bruker EQUINOX 55)

3.3 วิธีการวิจัย

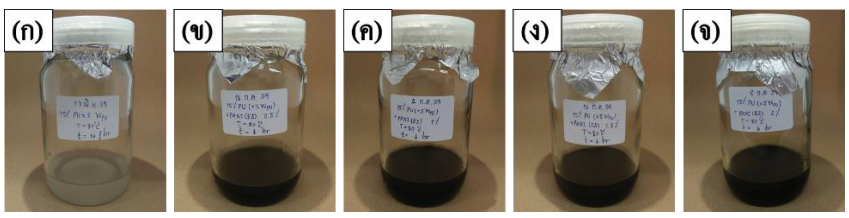
ในงานวิจัยนี้มีวิธีการวิจัย 2 ขั้นตอน คือ การเตรียมฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) และการศึกษาสมบัติของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่เตรียมได้ ซึ่งมีขั้นตอนต่างๆ ดังนี้

3.3.1 การเตรียมฟิล์มเส้นใย PU และ PU/PANI(ES)

การเตรียมฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) มีขั้นตอนในการเตรียมสารละลาย PU/PANI(ES) ก่อน จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ไปขึ้นรูปเป็นเส้นใย โดยใช้เทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

3.3.1.1 การเตรียมสารละลาย PU และ PU/PANI(ES)

พอลิเมอร์ที่ใช้ในงานวิจัยในครั้งนี้ คือ พอลิยูรีเทน (PU) และ พอลิอะนิลีนในรูปของเกลือเอ็มเมอรัลดีน (PANI(ES)) ซึ่งสารละลาย PU ผสม ที่เตรียมได้นั้น ใช้ PU เป็นเนื้อวัสดุหลัก (Matrix) และใช้ PANI(ES) เป็นสารเจือ (Filler) โดยนำเม็ด PU อบไล่ความชื้น ที่อุณหภูมิ 80 ˚C เป็นเวลาอย่างน้อย 3 ชั่วโมง จากนั้นผสมเม็ด PU ที่อบไล่ความชื้นแล้วกับตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) ที่สัดส่วน 5, 10, 15 และ 20% โดยมวลต่อปริมาตร ลงในขวดฝาเกลียว นำสารละลายตั้งบนเตาให้ความร้อนซึ่งอยู่ในตู้ดูดควัน และกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่อุณหภูมิ 80 ˚C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ในขณะเดียวกันชั่งผง PANI(ES) ตามความเข้มข้นดังนี้ 0.5, 1, 1.5 และ 2% โดยมวลต่อปริมาตร แล้วผสมด้วย DMF ปริมาณ 3 ml จากนั้นใช้เครื่องอัลตราโซนิก เพื่อเพิ่มการกระจายของสารเจือก่อนที่จะนำไปผสมกับสารละลาย PU ที่ความเข้มข้น 15% โดยมวลต่อปริมาตร เป็นเวลา 20 นาที ใช้ไมโครปิเปตต์ หยดสารละลาย PANI(ES) ที่เตรียมได้ลงไปในสารละลาย PU ที่ความเข้มข้น 15% โดยมวลต่อปริมาตร และกวนต่อที่อุณหภูมิ 80 ˚C เป็นเวลาประมาณ 4-5 ชั่วโมง จนกระทั่งสารละลายผสมเป็นเนื้อเดียวกัน และมีน้ำหนักเหมายเป็น 5 เท่าของสารละลายเริ่มต้น ตั้งสารละลาย PU/PANI(ES) ที่กวนเสร็จทิ้งไว้จนกระทั่งไม่มีฟองอากาศ จะได้สารละลาย PU/PANI(ES) ดังรูปที่ 3.1

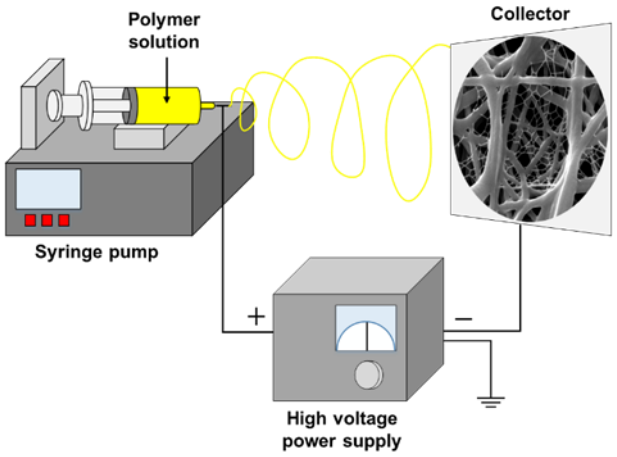


รูปที่ 3.1 (ก) สารละลาย PU บริสุทธิ์ และสารละลาย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นของ PANI(ES) แตกต่างกัน ได้แก่ (ข) 0.5, (ค) 1, (ง) 1.5 และ (จ) 2% โดยมวลต่อปริมาตร

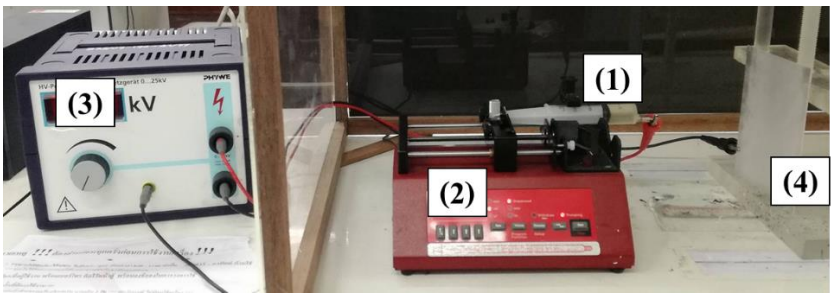
3.3.1.2 การขึ้นรูปฟิล์มเส้นใย PU และ PU/PANI(ES)

เทคนิคการเตรียมฟิล์มเส้นใย PU และ PU/PANI(ES) มีด้วยกันหลายวิธี แต่เทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการผลิตเส้นใยในระดับนาโน ซึ่งมีต้นทุนที่ต่ำ และได้เส้นใยที่มีลักษณะต่อเนื่อง ในขณะเดียวกันมีขั้นตอนที่ไม่ยุ่งยากและซับซ้อน โดยนำสารละลายที่เตรียมได้ข้างต้นมาบรรจุลงในกระบอกฉีดยาที่ปลายเข็มติดด้วยเข็มฉีดยาที่เป็นโลหะ (1) ปริมาณ 5 ml จากนั้นติดตั้งกระบอกฉีดยาลงในเครื่องป้อนสารละลายอัตโนมัติ (2) โดยต่อขั้วไฟฟ้าบวกของเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง (3) เข้ากับปลายเข็มของกระบอกฉีดยา และขั้วไฟฟ้าลบของเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง เข้ากับวัสดุรองรับเส้นใยที่ห่อด้วยอะลูมิเนียมฟอยด์ (4) แสดงดังรูปที่ 3.2 และ 3.3

ขั้นแรกเตรียมฟิล์มเส้นใย PU โดยทำการปรับเปลี่ยนพารามิเตอร์ที่มีผลต่อการเกิดเส้นใยทั้งหมด 4 พารามิเตอร์ คือ 1. ความเข้มข้นของสารละลาย PU ที่ 5, 10, 15 และ 20 % โดยมวลต่อปริมาตร, 2. ความต่างศักย์ไฟฟ้า ที่ 15, 17, 20 และ 23 kV, 3. ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับ ที่ระยะ 13, 15, 17 และ 19 cm และ 4. อัตราการป้อนสารละลาย ที่ 0.1, 0.3, 0.5 และ 0.7 ml/hr เพื่อหาเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการขึ้นรูปฟิล์มเส้นใย PU และขั้นสุดท้ายเตรียมฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) โดยกำหนดให้ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 kV, ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย 19 cm, อัตราการป้อนสารละลาย ควบคุมโดยเครื่องป้อนสารละลายอัตโนมัติ 0.3 ml/hr และความเข้มข้นของสารละลาย PANI(ES) ที่ 0.5, 1, 1.5 และ 2% โดยมวลต่อปริมาตร จะได้ฟิล์มเส้นใย PU และ PU/PANI(ES)



รูปที่ 3.2 แผนภาพอิเล็กโทรสปินนิง



รูปที่ 3.3 ชุดอิเล็กโทรสปินนิง

3.3.2 การศึกษาสมบัติของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

3.3.2.1 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

สัณฐานทางวิทยาของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ถูกตรวจสอบด้วยเครื่อง Scanning electron microscope หรือ SEM (Model Quanta 400, Fei. Co.) เพื่อศึกษาลักษณะรูปร่าง และขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย ที่กำลังขยาย 3,000 และ 10,000 เท่า และวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย ด้วยโปรแกรม ImageJ โดยทำการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง จำนวน 100 ครั้ง แล้วหาค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย

3.3.2.2 ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ตรวจสอบด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปคโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR); Bruker EQUINOX 55) ซึ่งFTIR จะใช้การวัดความเข้มเข้มแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ กันอย่างต่อเนื่องเปรียบเทียบกับเวลา จากนั้นจะถูกเปลี่ยนให้เป็นสเปกตรัมของความเข้มของแสงต่อเลขคลื่น (Wave number)โดยการ Fourier Transform ด้วยคอมพิวเตอร์ก็จะได้ออกมาเป็น Fourier Transform Spectrum โดยในการทดลองนี้ใช้สเปกตรัมของรังสีอินฟราเรด ในช่วง Mid Infrared Region (MIR) ซึ่งมีเลขคลื่นอยู่ในช่วง 4,000 – 400 cm^{-1}

3.3.2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ทำได้โดยใช้ชุดวัดสมบัติทางไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 3.4 มีเครื่อง LCR meter (1) เป็น

สามารถวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงความสามารถในการเก็บประจุ, ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss) เป็นค่าที่บ่งบอกถึงพลังงานที่สูญเสียไปในรูปของพลังงานความร้อนของตัวเก็บประจุวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ และ แล้วนำมาคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) และสภาพนำไฟฟ้า (Conductivity) ได้ตามสมการที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ

$$\varepsilon_r = \frac{tC}{\varepsilon_0 A} \tag{3.1}$$

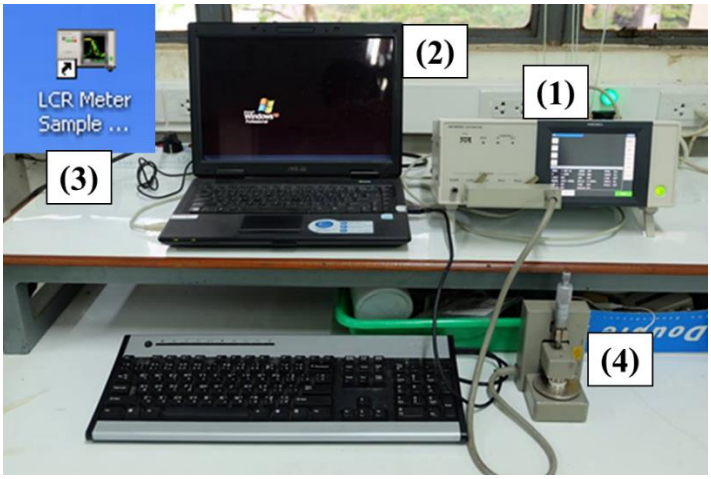
$$\sigma = G\left(\frac{t}{A}\right) \tag{3.2}$$

โดยที่ $\varepsilon_r, t, C, \varepsilon_0, A, \sigma$ และ G คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก, ความหนาของฟิล์มเส้นใย, ค่าความจุไฟฟ้า, ค่าสภาพยอมได้ทางสุญญากาศ, พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าที่สัมผัสกับฟิล์มเส้นใย, สภาพนำไฟฟ้า และความนำไฟฟ้า ตามลำดับ โดยเครื่อง LCR meter มีความถี่ตั้งแต่ 1 mHz ถึง 200 Hz เข้ากับคอมพิวเตอร์ (2) และใช้โปรแกรม LCR meter sample application (3) เป็นตัวควบคุมและแสดงค่าที่ได้จากการวัดออกมาในรูปของตาราง Excel โดยก่อนทำการวัดจะต้องทำการกำจัดความนำและความต้านทานตกค้าง ดังนี้

ขั้นตอนการวัด

1. ทำความสะอาดขั้วของหัววัด (4)โดยการใช้ Acetone เช็ดขั้วทุกครั้งก่อนการใช้งาน
2. ทำ “Open correction” โดยการหมุนขั้วบวก และขั้วลบของหัววัดให้ห่างจากกัน เลือก Open correction รอจนเครื่องแสดง Open correction complete และทำ “Short correction” โดยการหมุนขั้วบวก และขั้วลบของหัววัดให้แตะกัน เลือก Short correction รอจนเครื่องแสดง Short correction complete
3. นำฟิล์มเส้นใยวางไว้ระหว่างขั้วทั้งสองของหัววัด เปิดโปรแกรม LCR meter sample application เลือกค่าที่ต้องการวัด คือ ค่าความจุไฟฟ้า (C_p), ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (D) และความนำไฟฟ้า (G) เลือกโหมดการวัดเป็น Sweep measurement และป้อนความถี่ 1 Hz ถึง 100 kHz
4. คลิก Start measuring เครื่องจะประมวลผลอัตโนมัติและบันทึกข้อมูลในรูปของตาราง Excel
5. นำค่าความจุไฟฟ้าและความนำไฟฟ้ามาคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสภาพนำไฟฟ้าโดยใช้สมการที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ

6. เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก, สภาพนำไฟฟ้า และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกกับความถี่ต่างๆ



รูปที่ 3.4 ชุดวัดสมบัติทางไฟฟ้า

3.3.2.4 สมบัติเชิงกลของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) โดยใช้ชุดวัดสมบัติเชิงกล แสดงดังรูปที่ 3.5 ซึ่งใช้เกจวัดความเครียด (Strain gauge strain) และ เกจวัดแรงดึง (Basic Force gauge; BFG 50N, Mecmesin Inc.) หาค่ามอดูลัสของยัง (Young' s modulus; Y) ได้ตามสมการที่ 3.3

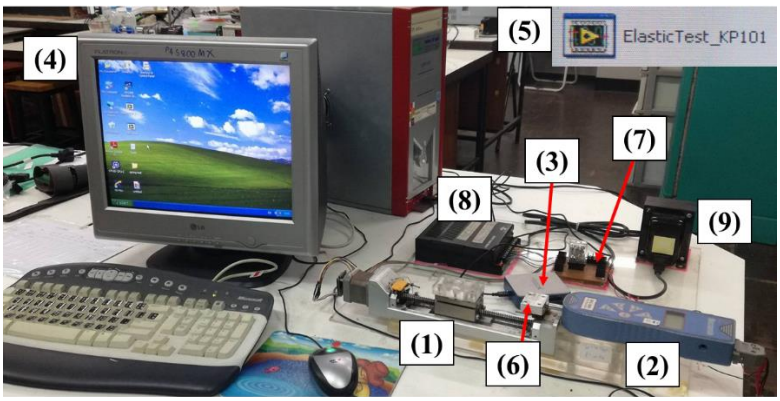
$$Y = \frac{Stress}{Strain} = \frac{{}^{F}/_{A'}}{{}^{\Delta L}/_{L_0}} \qquad (3.3)$$

โดยที่ $Y, F, A', \Delta L$ และ L_0 คือ ค่ามอดูลัสของยัง, แรงที่ยืดฟิล์มเส้นใย, พื้นที่หน้าตัดรับแรง, ส่วนที่ยืดออกของฟิล์มเส้นใย และความยาวปกติของฟิล์มเส้นใย ตามลำดับ โดยใช้เกจวัดความเครียด (1) และเกจวัดแรงดึง (2) หาค่าความเค้นและความเครียด ต่อผ่านตัวแปลงสัญญาณอนาล็อกเป็นดิจิตอล (NI USB – 6001) (3) จะแปลงสัญญาณดิจิตอลเข้าคอมพิวเตอร์ (4) และใช้โปรแกรม Elastic Test_KP101 (5) เป็นตัวควบคุมและแสดงค่าที่ได้จากการวัดออกมาในรูปของ Notepad มีขั้นตอนการวัดดังนี้

ขั้นตอนการวัด

1. เปิดเกจวัดความเครียด (1) และเกจวัดแรงดึง (2) และคอมพิวเตอร์ (4)

2. วัดระยะห่างระหว่าง clamp ยึดฟิล์ม (6) ทั้งสองให้ห่างกัน 1 cm (L_0 = 1 cm) หลังจากนั้นติดฟิล์มเส้นใยบน clamp แล้วยึดด้วยสกรู
3. เปิดโปรแกรม โปรแกรม Elastic Test_KP101 (5) ป้อนความถี่ 2 Hz และใช้ระยะยืด 200% จากระยะเดิม (2 cm) เข้า Two – phase stepper motor driver (7) และต่อเข้าตัวขับเครื่องมอเตอร์ (8) โดยมีไฟเลี้ยงจากหม้อแปลงไฟฟ้า (9) ป้อนเข้ายัง (8)
4. คลิก Star Elastic Measurement เครื่องจะประมวลผลอัตโนมัติและบันทึกข้อมูลในรูปของ Notepad
5. นำค่าความเค้น และความเครียดมาเขียนกราฟได้ค่าความชันของกราฟ คือ ค่ามอดูลัสของยัง
6. เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ามอดูลัสของยังกับปริมาณของ PANI(ES) ที่ความเข้มข้นต่างๆ



รูปที่ 3.5 ชุดวัดสมบัติเชิงกล

3.3.2.5 สมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

การวิเคราะห์สมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) โดยศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารเจือต่อสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์มเส้นใยที่เตรียมได้ ซึ่งเป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่าง หรือขนาดได้ เมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า และในทางกลับกันยังสามารถแปลงพลังงานไฟฟ้าออกมาได้ เมื่อวัสดุได้รับความเค้นมากระทำ โดยอาศัยปรากฏการณ์ ที่เรียกว่า ปรากฏการณ์อิเล็กโทรสตริกชัน (Electrostriction

effect) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและสนามไฟฟ้าแบบกำลังสอง แสดงดังสมการที่ 3.4

$$S = ME^2 \qquad (3.4)$$

เมื่อ S, E และ M คือ ความเครียด, สนามไฟฟ้า และสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟ ในการทดลองนี้ใช้ชุดวัดสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟ แสดงดังรูปที่ 3.6 และ 3.7 โดยนำฟิล์มเส้นใยวางระหว่างขั้วไฟฟ้าทองเหลือง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 cm (1) เข้ากับเครื่องจ่ายศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง (2) ซึ่งป้อนศักย์ไฟฟ้าด้วยเครื่องกำเนิดสัญญาณ (3) อ่านผ่านเครื่องออสซิลโลสโคป (4) ค่าความเครียดที่เกิดขึ้นสามารถคำนวณจากหัววัดโฟโตนิก (5) ค่าความไวของหัววัดเป็น 0.0058 μm/mV อ่านผ่านเครื่องขยายสัญญาณล็อกอิน (6) โดยใช้ตัวแปลงสัญญาณอนาล็อกเป็นดิจิตอล (NI USB – 6001) (7) จะแปลงสัญญาณอนาล็อกจากเครื่องขยายสัญญาณล็อกอิน (6) และเครื่องกำเนิดสัญญาณ (3)ไปเป็นสัญญาณดิจิตอลเข้าคอมพิวเตอร์ (8) และใช้โปรแกรม Electrostriction software (9) เป็นตัวควบคุมการป้อนศักย์ไฟฟ้าและแสดงค่าแอมพลิจูด ($\text{Ampl}_{\text{(peak to peak)}}$) ที่ได้จากการวัด และบันทึกค่าที่ได้ มีขั้นตอนการวัดดังนี้

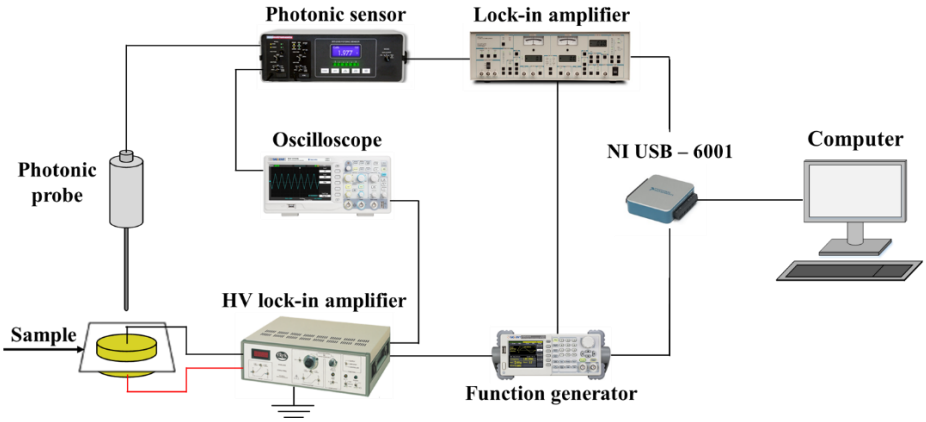
ขั้นตอนการวัด

1. นำฟิล์มเส้นใยวางระหว่างขั้วไฟฟ้า (1) โดยฟิล์มตัวอย่างต้องมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของขั้วไฟฟ้า
2. เปิดเครื่องมือทุกชนิด ยกเว้น เครื่องจ่ายศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง (2) จากนั้นทำการ Calibrate หัววัดโฟโตนิก (5) โดยการหมุนปรับ Mode ไปที่ Cal ของเครื่องวัดโฟโตนิก
3. หมุนหัววัดโฟโตนิกลง โดยหมุนตามเข็มนาฬิกา เพื่อให้ได้ศักย์ไฟฟ้ามากที่สุด เช่น 0.999 V จากนั้นกดปุ่ม Cal start จะแสดง 9.999 V
4. หมุนปรับ Mode ไปที่ Displacement ของเครื่องวัดโฟโตนิก หมุนหัววัดโฟโตนิกทวนเข็มนาฬิกา จนเครื่องวัดโฟโตนิก อ่านระยะได้เป็นศูนย์ เช่น 0.00 μm หากไม่เป็นศูนย์ ให้กดปุ่ม Auto zero
5. เปิดเครื่องจ่ายศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง (2) และคลิกโปรแกรม Electrostriction software (9) ป้อนศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นทีละ 80 V ที่ความถี่ 1 Hz แล้วคลิก Update manual data บันทึกค่าศักย์ไฟฟ้าและแอมปลิจูดที่ได้

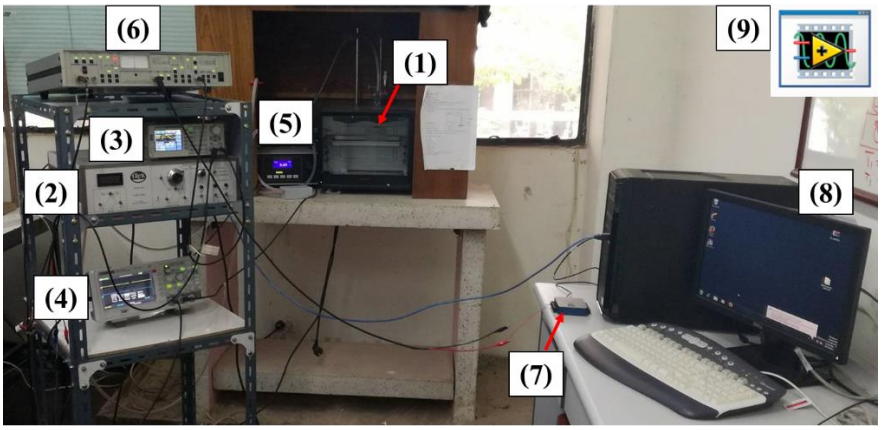
6. คำนวณค่าความเครียด (S) ที่ได้ คือ Ampl $_{(\text{peak to peak})}$ คูณกับ ความไวของหัววัด (0.0058 μm/mV) และคำนวณค่าสนามไฟฟ้า (E) ตามสมการ ที่ 3.5

$$E\ (V/\mu m) = \frac{V}{d} = \frac{V_{\text{ที่ป้อนจากโปรแกรม}} \times 1{,}000}{\text{ความหนาของฟิล์มเส้นใย}} \qquad (3.5)$$

7. นำค่าความเครียด และสนามไฟฟ้าแบบกำลังสองมาเขียนกราฟได้ค่าความชันของกราฟ คือ ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟ (M)
8. เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดกับสนามไฟฟ้า, ความเครียดกับสนามไฟฟ้าแบบกำลังสอง และสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟกับปริมาณของ PANI(ES) ที่ความเข้มข้นต่างๆ



รูปที่ 3.6 แผนภาพชุดวัดสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟ



รูปที่ 3.7 ชุดวัดสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟ

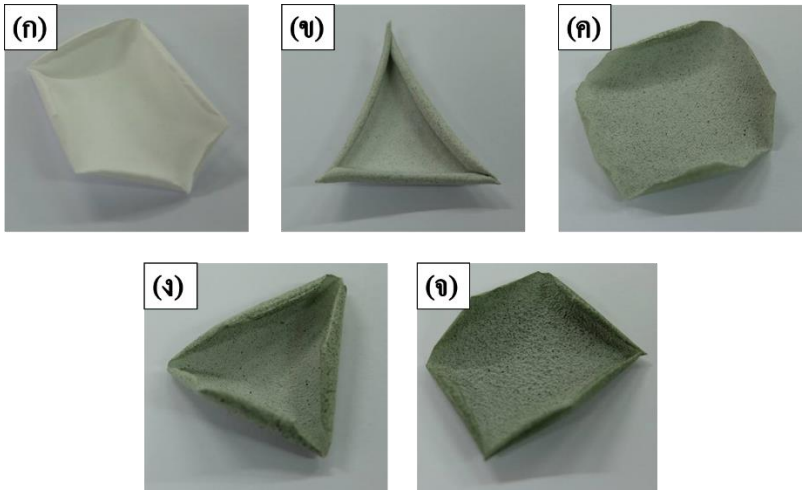
บทที่ 4

ผลและการอภิปรายผล

ในบทนี้จะนำเสนอผลการวิจัยที่ได้จากการเตรียมฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง และนำฟิล์มเส้นใยตัวอย่างไปตรวจสอบสมบัติต่างๆ ของฟิล์มเส้นใยที่เตรียมได้ ได้แก่ ตรวจสอบสัณฐานวิทยา โครงสร้างทางเคมี สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงกล และสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

4.1 ฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

ในงานวิจัยนี้ใช้ฟิล์มเส้นใยในการทดลองทั้งหมด 5 ชนิด ได้แก่ ฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์, ฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 1.5, และ 2% โดยมวลต่อปริมาตร โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 kV, ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย 19 cm และอัตราการป้อนสารละลาย 0.3 ml/hr ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 (ก) ฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นของ PANI(ES) แตกต่างกัน ได้แก่ (ข) 0.5, (ค) 1, (ง) 1.5 และ (จ) 2% โดยมวลต่อปริมาตร

จากรูปที่ 4.1 พบว่าลักษณะของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ มีลักษณะสีขาวขุ่น มีผิวเรียบ สม่ำเสมอ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้น PANI(ES) ฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) เริ่มมีสีเขียวขุ่นเข้มขึ้น และมีผิวขรุขระ ไม่สม่ำเสมอ

4.2 การศึกษาสมบัติของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

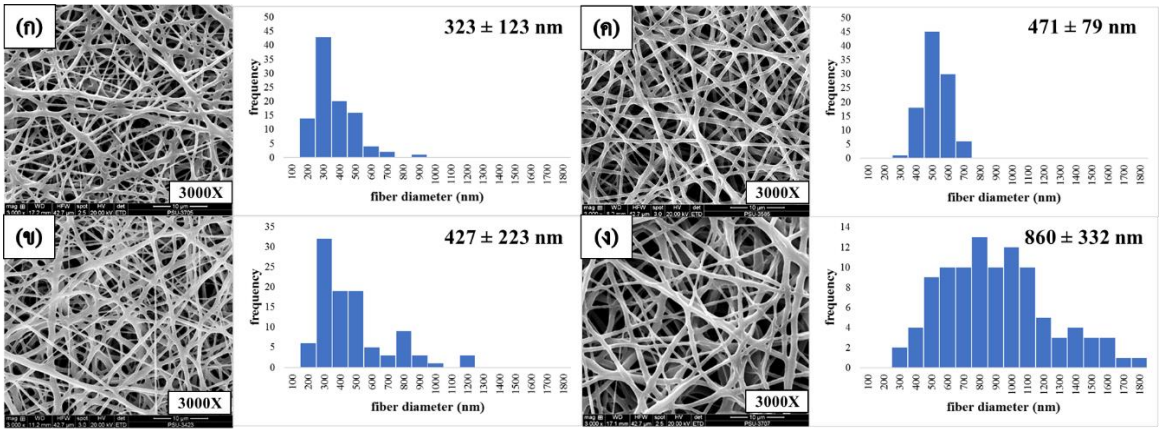
4.2.1 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของฟิล์มเส้นใย PU และ PU/PANI(ES)

4.2.1.1 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของฟิล์มเส้นใย PU

จากการศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดเส้นใยทั้งหมด 4 พารามิเตอร์ คือ 1. ความเข้มข้นของสารละลาย PU, 2. ความต่างศักย์ไฟฟ้า, 3. ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย และ 4. อัตราการป้อนสารละลาย

4.2.1.1.1 ความเข้มข้นของสารละลาย PU

รูปที่ 4.2 แสดงผลของความเข้มข้นของสารละลาย PU ที่มีผลต่อลักษณะของเส้นใย ด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 3,000 เพื่อศึกษา รูปร่าง ขนาด และการกระจายตัวของฟิล์มเส้นใย และแสดงค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใย ที่ 5, 10, 15 และ 20 % โดยมวลต่อปริมาตร ตามลำดับ โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 kV, ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย 19 cm และอัตราการป้อนสารละลาย 0.3 ml/hr



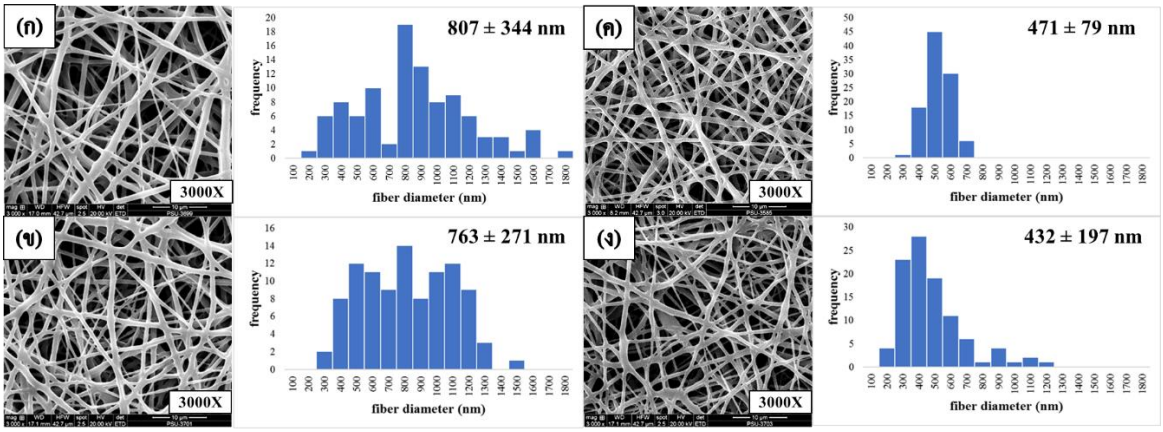
รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM และการกระจายตัวของฟิล์มเส้นใย PU ที่มีความเข้มข้นของสารละลาย PU แตกต่างกัน ได้แก่ (ก) 5, (ข) 10, (ค) 15 และ (ง) 20% โดยมวลต่อปริมาตร

จากรูปที่ 4.2 พบว่า เส้นใยที่ได้มีลักษณะเป็นท่อสม่ำเสมอ ไม่มีเม็ดบีด และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจาก 5 เป็น 20% โดยมวลต่อปริมาตร ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย เท่ากับ 323±123, 427±223, 471±79 และ 860±332 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์มีผลโดยตรงกับความหนืด และแรง

ตึงผิวของสารละลาย (Sill et al., 2008) เมื่อความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ ส่งผลทำให้ความหนืด และแรงตึงผิวของสารละลายเพิ่มขึ้น ทำให้แรงผลักทางไฟฟ้าเอาชนะแรงตึงผิวได้ยาก ส่งผลทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาเฉลี่ยเพิ่มขึ้น (Bhardwaj & Kunda, 2010; Liu et al., 2011)

4.2.1.1.2 ความต่างศักย์ไฟฟ้า

รูปที่ 4.3 แสดงผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า ที่มีผลต่อลักษณะของเส้นใย ด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 3,000 เพื่อศึกษา รูปร่าง ขนาด และการกระจายตัวของฟิล์มเส้นใย และแสดงค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใย ที่ 15, 17, 20 และ 23 kV ตามลำดับ โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย PU 15% โดยมวลต่อปริมาตร, ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย 19 cm และอัตราการป้อนสารละลาย 0.3 ml/hr



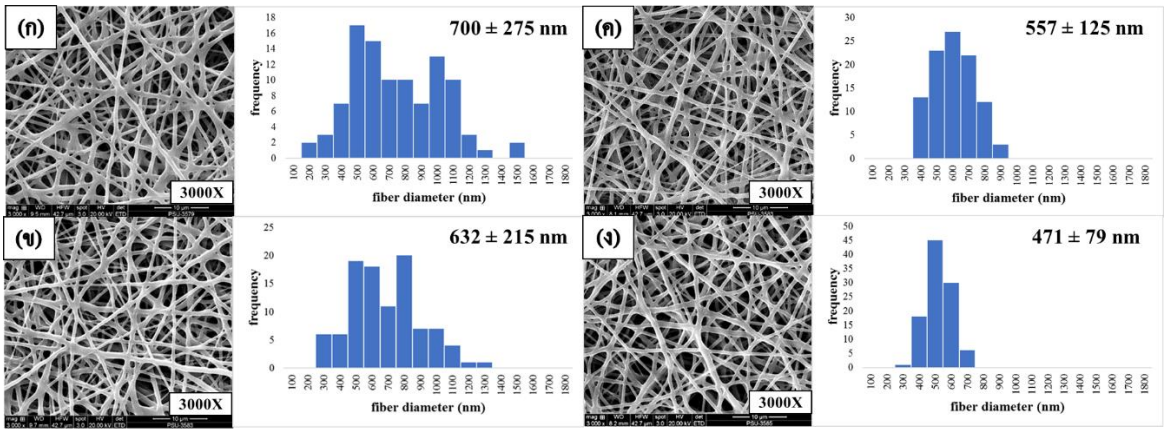
รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM และการกระจายตัวของฟิล์มเส้นใย PU ที่ความศักย์ไฟฟ้าแตกต่างกัน ได้แก่ (ก) 15, (ข) 17, (ค) 20 และ (ง) 23 kV

จากรูปที่ 4.3 พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์เฉลี่ยของเส้นใยลงลดลง จาก 807 เป็น 432 นาโนเมตร เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความศักย์ไฟฟ้า เป็นการเพิ่มความหนาแน่นประจุไฟฟ้า ส่งผลทำให้แรงผลักทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยลดลง (Bhardwaj & Kunda, 2010; Li & Wang, 2013)

4.2.1.1.3 ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย

รูปที่ 4.4 แสดงผลของระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย ที่มีผลต่อลักษณะของเส้นใย ด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 3,000 เพื่อศึกษา รูปร่าง ขนาด และการกระจายตัว

ของฟิล์มเส้นใย และแสดงค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใย ที่ 13, 15, 17 และ 19 cm ตามลำดับ โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย PU 15% โดยมวลต่อปริมาตร, ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 kV และอัตราการป้อนสารละลาย 0.3 ml/hr

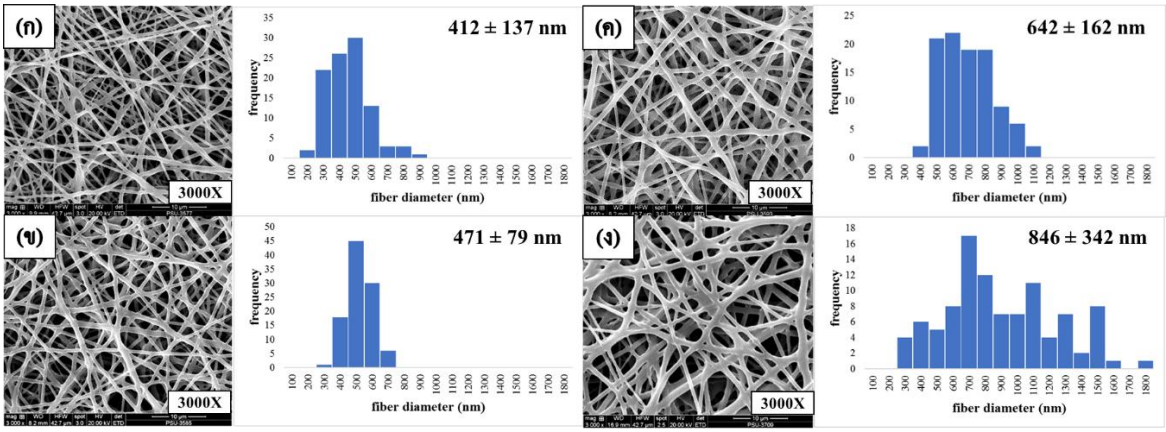


รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM และการกระจายตัวของฟิล์มเส้นใย PU ที่ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย แตกต่างกัน ได้แก่ (ก) 13, (ข) 15, (ค) 17 และ (ง) 19 cm

จากรูปที่ 4.4 พบว่า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยลดลง จาก 700 เป็น 471 นาโนเมตร เมื่อระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใยเพิ่มขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย ส่งผลทำให้ความเข้มของสนามไฟฟ้าลดลง และการระเหรของตัวทำละลายเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ เนื่องจากมีระยะเวลามากพอในการปั่นเส้นใย ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยลดลง (Bhardwaj & Kunda, 2010; Li & Wang, 2013; Liu et al., 2011)

4.2.1.1.4 อัตราการป้อนสารละลาย

รูปที่ 4.5 แสดงผลของอัตราการป้อนสารละลาย ที่มีผลต่อลักษณะของเส้นใย ด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 3,000 เพื่อศึกษา รูปร่าง ขนาด และการกระจายตัวของฟิล์มเส้นใย และแสดงค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใย ที่ 0.1, 0.3, 0.5 และ 0.7 ml/hr ตามลำดับ โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย PU 15% โดยมวลต่อปริมาตร, ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 kV และระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย 19 cm



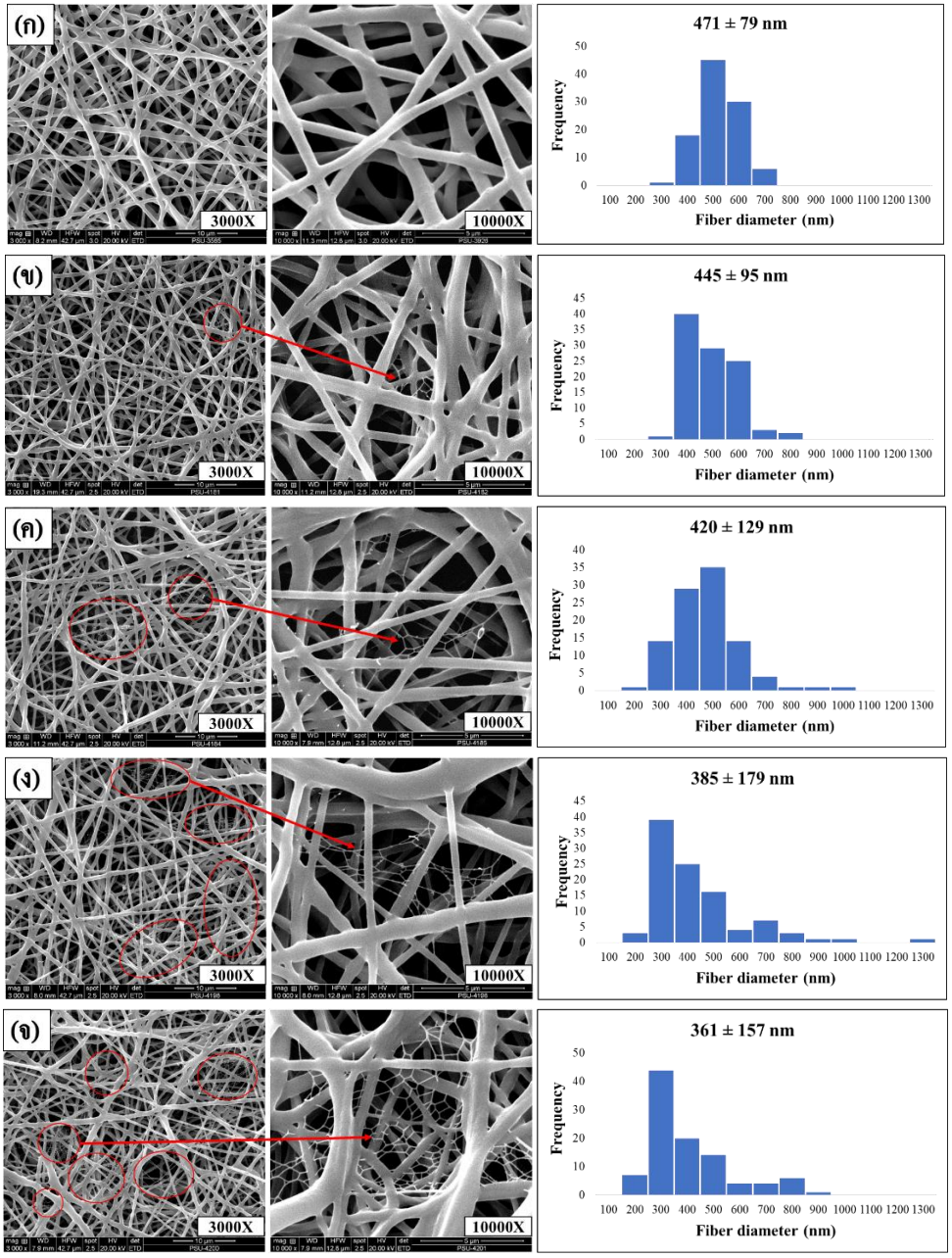
รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM และการกระจายตัวของฟิล์มเส้นใย PU ที่อัตราการป้อนสารละลายแตกต่างกัน ได้แก่ (ก) 0.1, (ข) 0.3, (ค) 0.5 และ (ง) 0.7 ml/hr

จากรูปที่ 4.5 พบว่า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยเพิ่มขึ้น จาก 412 เป็น 846 นาโนเมตร เมื่ออัตราการป้อนสารละลายเพิ่มขึ้น เนื่องจากอัตราการป้อนสารละลายเพิ่มขึ้น ทำให้สารละลายดันออกมาอย่างรวดเร็ว ส่งผลทำให้ตัวทำละลายระเหยออกไปได้ช้า และเส้นใยที่ได้แห้งช้าก่อนตกลงสู่วัสดุรองรับเส้นใย ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยเพิ่มขึ้น (Li & Wang, 2013; Yuan et al., 2004)

ดังนั้นการขึ้นรูปเส้นใย PU ด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง โดยใช้ตัวทำละลาย DMF มีพารามิเตอร์ที่สำคัญ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย PU, ความต่างศักย์ไฟฟ้า, ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย และอัตราการป้อนสารละลาย มีผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใย จากการศึกษาในครั้งนี้ พบว่า เงื่อนไขที่เหมาะสมในการปั่นเส้นใย ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 kV, ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย 19 cm และอัตราการป้อนสารละลาย 0.3 ml/hr ซึ่งได้เส้นใยที่มีลักษณะเรียบ ต่อเนื่อง สม่ำเสมอ การกระจายตัวของขนาดเส้นใยสม่ำเสมอ และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์เฉลี่ยของเส้นใย 471±79 นาโนเมตร

4.2.1.2 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

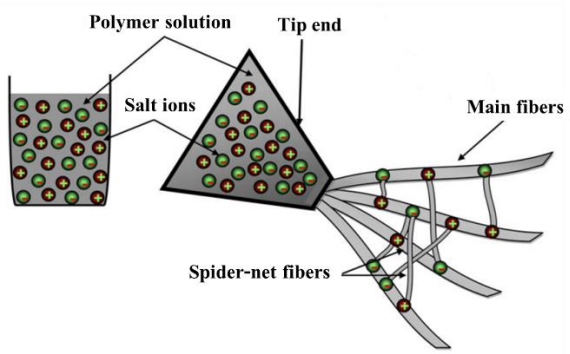
จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นของ PANI(ES) แตกต่างกัน ได้แก่ 0.5, 1, 1.5 และ 2% โดยมวลต่อปริมาตร ที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 3,000 และ 10,000 เท่า เพื่อศึกษา รูปร่าง ขนาด และการกระจายตัวของฟิล์มเส้นใย แสดงดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นของ PANI(ES) แตกต่างกัน ได้แก่ 0.5, 1, 1.5 และ 2% โดยมวลต่อปริมาตร

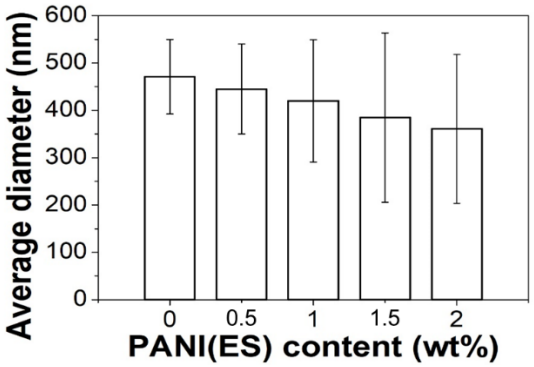
จากการศึกษาพบว่าฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ (รูปที่ 4.6(ก)) เส้นใยที่ได้มีลักษณะเป็นท่อสม่ำเสมอ มีผิวเรียบและต่อเนื่อง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 471±79 นาโนเมตร และจากกราฟการกระจายตัวของขนาดอยู่ในช่วง 300-700 นาโนเมตร จะเห็นได้ว่าขนาดของเส้นใยที่ได้สม่ำเสมอ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PANI(ES) ขึ้นไปอีก ที่ 0.5, 1, 1.5 และ 2% โดยมวลต่อ

ปริมาตร (รูปที่ 4.6(ข), 4.6(ค), 4.6(ง) และ 4.6(จ) ตามลำดับ) เส้นใยที่ได้มีลักษณะเป็นท่อไม่สม่ำเสมอ มีขนาดของท่อที่แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด ผิวไม่ค่อยเรียบ และมีเส้นใยเล็กๆ คล้ายใยแมงมุม (Spider-net fibers) แทรกขึ้นระหว่างเส้นใยหลักเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเส้นใยเล็กๆ ดังกล่าวเกิดเนื่องจากการเติมเกลือ โดยในงานวิจัยนี้ใช้เกลือเอ็มเมอรัลดีน (PANI(ES)) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Barakat และคณะ (2009) ใช้ NaCl ผสมในสารละลาย PU ซึ่งใช้ THF และ DMF เป็นตัวทำละลาย พบว่ามี Spider-net fiber แทรกระหว่างเส้นใยหลัก PU ซึ่ง Spider-net fiber เกิดเนื่องจากแตกตัวเป็นไอออน (Ionization) ของเกลือในสารละลาย PU ระหว่างกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง แสดงดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 แผนภาพการเกิด Spider-net fiber (Barakat et al., 2009)

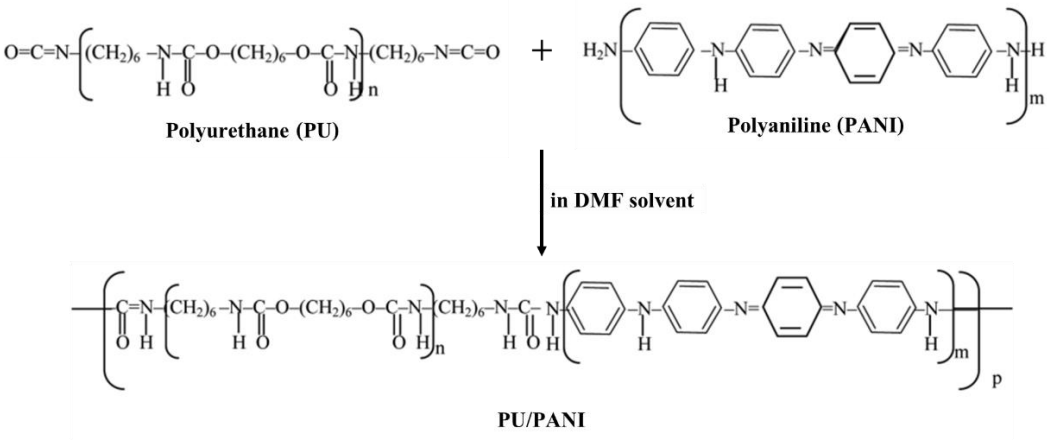
เกิดเป็นไอออนบวก และไอออนลบ ไอออนทั้งสองนี้จะสร้างเส้นใยเล็กๆ เข้าหากันระหว่างเส้นใยหลัก กลายเป็น Spider-net fibers (Barakat et al., 2009; Nirmala et al., 2014) เมื่อทำการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของฟิล์มเส้นใย PANI(ES) ที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 1.5 และ 2% โดยมวลต่อปริมาตร มีค่าเท่ากับ 445±95, 420±129, 385±179 และ 361±157 นาโนเมตร ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าเส้นใยที่ได้มีขนาดลดลง และมีแนวโน้มการกระจายตัวของขนาดเส้นใยเพิ่มขึ้น โดยสังเกตจากการเพิ่มขึ้นของค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน เมื่อปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) เพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.8 ซึ่งการเติม PANI(ES) ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยลดลง เนื่องจากการเพิ่มปริมาณ PANI(ES) จะเป็นการลดความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ลง ซึ่งความเข้มข้นสัมพันธ์โดยตรงกับความหนืดของสรละลาย ส่งผลให้ความหนืดของสารละลายลดลง เมื่อเทียบกับแรงผลักทางไฟฟ้า ทำให้แรงทางไฟฟ้าสามารถเอาชนะแรงตึงผิวได้ง่าย ส่งผลให้ได้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยลดลง (เจษฎา และคณะ, 2558; Wang & Zhang, 2013)



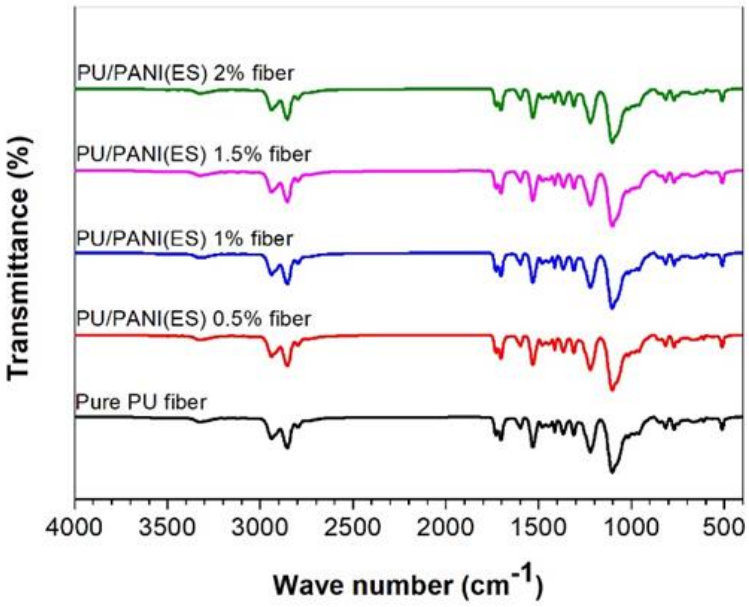
รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเส้นใยเฉลี่ยกับปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES)

4.2.2 ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

FTIR เป็นเทคนิคที่สำคัญที่ใช้ในการวิเคราะห์การเกิดอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์ผสมสองชนิด หรือมากกว่านั้น และยังสามารถใช้ในการบอกหมู่ฟังก์ชันสำคัญๆ ในโมเลกุลสารที่เราสนใจได้อีกด้วย โดยในงานวิจัยนี้ใช้ FTIR ระบุหมู่ฟังก์ชันและวิเคราะห์อันตรกิริยาระหว่าง PU และ PANI(ES) ที่เกิดขึ้นภายในฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) จากงานวิจัยก่อนหน้าของ Sattar และคณะ (2015) จะพบหมู่ฟังก์ชัน Carbonyl (C=O) ใน PU และ Amine (N-H) ใน PANI ที่อยู่ในพอลิเมอร์ผสมของ PU และ PANI ซึ่งแสดงการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง PU และ PANI ในตัวทำละลาย DMF ดังรูปที่ 4.9 และแสดง FTIR spectra ของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ดังรูปที่ 4.10



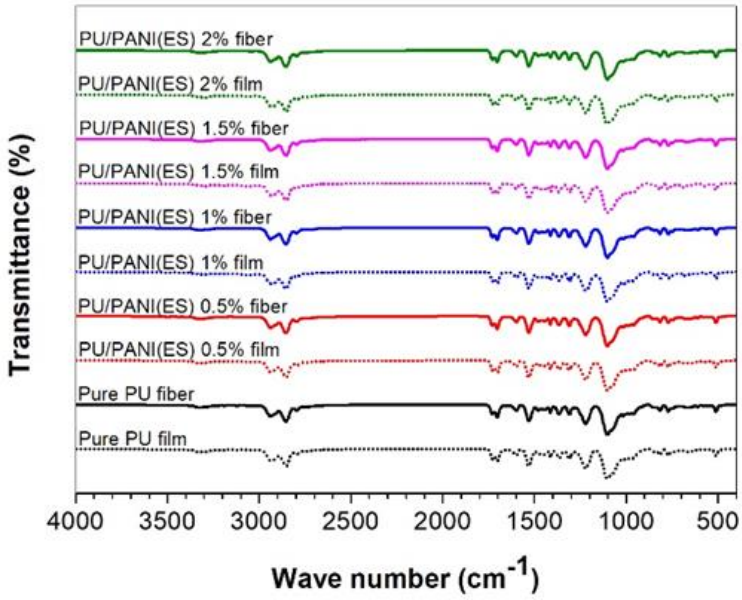
รูปที่ 4.9 แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง PU และ PANI (Sattar et al., 2015)



รูปที่ 4.10 FTIR spectra ของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

จากรูปที่ 4.10 พบว่าพีคที่ 3300, 2940, 2850 และ 1700 cm^{-1} ซึ่งเกิดจาก N-H stretching ของหมู่ Amine, CH_2, CH_3 และ C=O ตามลำดับ ในโครงสร้างของ PU และสำหรับ PANI(ES) จะแสดงแถบการดูดกลืนที่พีค 1600 cm^{-1} ซึ่งเกิดจาก C=C stretching ของหมู่ Aromatic (วงเบนซีน) ในโครงสร้างของ PANI(ES) นอกจากนี้ยังมี พีคที่ 1597 และ 1529 cm^{-1} เกิดจาก N-C-N symmetric stretching และ N-C-N asymmetric stretching ของอันตรกิริยาระหว่าง หมู่ NCO ของ PU และ หมู่ NH_2 ของ PANI(ES) (Sattar et al., 2015; Jaaoh et al., 2015; Rangel-Vázquez., 2009) และสเปกตรัมของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 1.5 และ 2% โดยมวลต่อปริมาตร พบว่ามีลักษณะคล้ายคลึงกัน และไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เป็นการแสดงให้เห็นว่าการเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันของ PU และ PANI(ES) ยังไม่ค่อยเห็นชัดเจนมากนัก

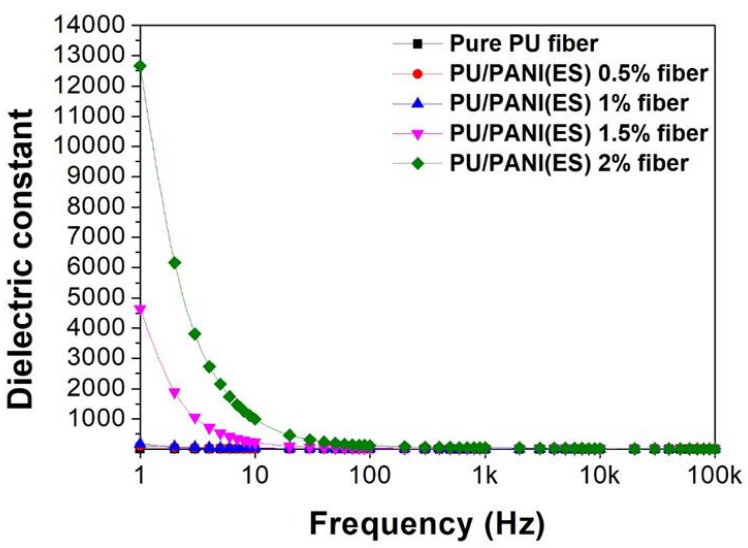
นอกจากนี้มีการวิเคราะห์สเปกตรัมของฟิล์มบางและฟิล์มเส้นใย แสดงดังรูปที่ 4.11 จากรูปจะเห็นได้ว่าสเปกตรัมของฟิล์มบางและฟิล์มเส้นใย มีลักษณะที่เหมือนกัน เป็นการแสดงให้เห็นว่าการขึ้นรูปเป็นฟิล์มบาง หรือฟิล์มเส้นใยด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงนั้นไม่ทำให้โครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมนั้นเปลี่ยนแปลงไป



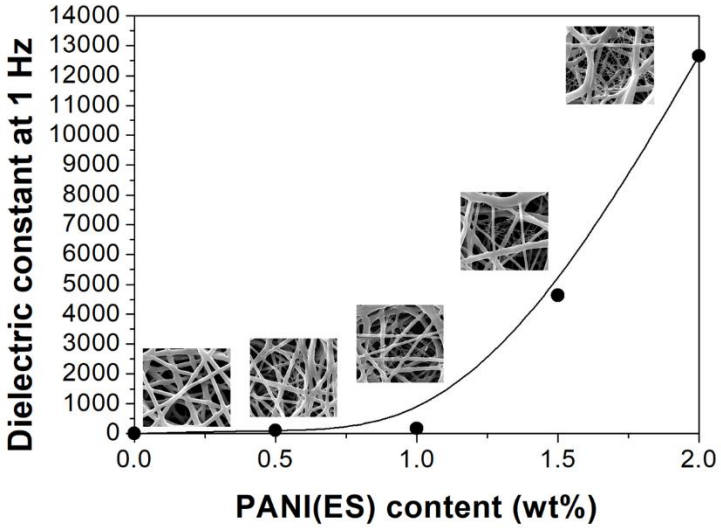
รูปที่ 4.11 FTIR spectra ของฟิล์มบาง และฟิล์มเส้นใย

4.2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

จากการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ด้วยการวัดค่าความจุไฟฟ้า, ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก และค่าความนำไฟฟ้าด้วยเครื่อง LCR meter ที่ความถี่ 1 Hz – 100 kHz แล้วนำมาคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กทริก, ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก และสภาพนำไฟฟ้า ตามลำดับ แสดงรูปที่ 4.12, 4.13, 4.14 และ 4.15 ตามลำดับ



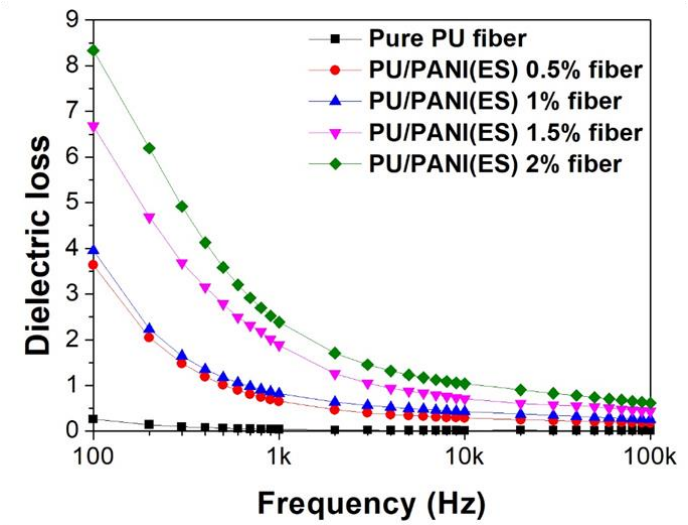
รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับความถี่ของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นต่างๆ



รูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) ที่ความถี่ 1 Hz

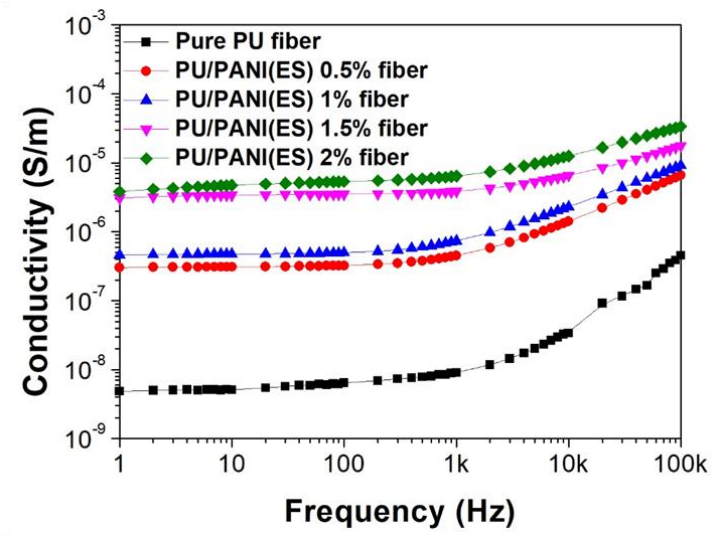
จากรูปที่ 4.12 และ 4.13 จะเห็นได้ว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงในช่วงความถี่ต่ำ (1 – 10 Hz) และที่ความถี่สูง (1 – 100 kHz) มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง เนื่องจากที่ความถี่ต่ำ การหมุนของโมเมนต์ขั้วคู่ภายในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PU และ PANI(ES) หมุนตามทิศของสนามไฟฟ้าที่ป้อนแก่พอลิเมอร์ผสมได้ง่าย และคงเวลานานกว่าที่ความถี่สูง (Xu et al., 2014;

Putson et al., 2013) ส่งผลทำให้ที่ความถี่ต่ำมีค่าโพลาไรเซชันสูงกว่าที่ความถี่สูง และพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) มีค่าสูงกว่าฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ อย่างเห็นได้ชัด ที่ความเข้มข้น 2% โดยมวลต่อปริมาณ เนื่องจากการเจือ PANI(ES) เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิว (เพิ่ม Spider-net fibers) ซึ่งส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันภายในพอลิเมอร์ผสมระหว่างผิวสัมผัสของ PANI(ES) และ PU (Interfacial polarization) เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าโพลาไรเซชันสุทธิเพิ่มขึ้น จึงทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) เพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) ที่เจือเข้าไป



รูปที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกกับความถี่ของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นต่างๆ

จากรูปที่ 4.14 พบว่าค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าสูงในช่วงความถี่ต่ำ และที่ความถี่สูง มีค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ เนื่องจากที่ความถี่ต่ำ การหมุนของโมเมนต์คู่ขั้วภายในพอลิเมอร์ผสม จะหมุนได้ง่ายและมากกว่า จึงทำให้ที่ความถี่ต่ำ มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าความถี่สูง ในขณะเดียวกัน การเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) ทำให้ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น เป็นไปตามสมการ $tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0\varepsilon'}$ (Putson et al., 2013) เนื่องจากการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) เป็นการเพิ่มสภาพนำไฟฟ้า ทำให้ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ได้เพิ่มขึ้น

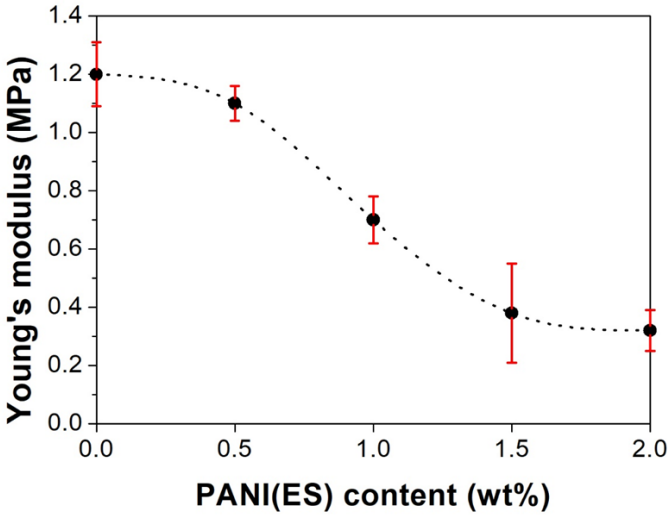


รูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพนำไฟฟ้ากับความถี่ของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นต่างๆ

จากรูปที่ 4.15 พบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ซึ่งจะถูกแบ่งออกเป็น 2 ช่วง คือ ช่วงแรกที่ความถี่ต่ำ ค่าสภาพนำไฟฟ้ามีลักษณะคงที่ ไม่ขึ้นกับความถี่ เปรียบเสมือนเป็นค่าสภาพนำไฟฟ้าแบบกระแสตรง (DC conductivity) ในขณะที่ช่วงหลังที่ความถี่สูง ค่าสภาพนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นตามสมการกำลัง $\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A(\omega)^s$ (Da Silva et al., 2013) และค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) อยู่ในช่วงของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งค่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่ม เมื่อปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) เพิ่มขึ้น นั้นเกิดจากการเพิ่มของประจุที่ผิวของ PANI(ES) ระหว่างพื้นที่ผิวสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม PANI(ES) และ PU

4.2.4 สมบัติเชิงกลของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

จากผลการศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ด้วยการหาค่ามอดูลัสของยังได้จากสมการที่ 3.3 โดยนำค่าความเค้น และความเครียดมาเขียนกราฟเพื่อหาค่าความชันของกราฟ แสดงดังรูปที่ 4.16

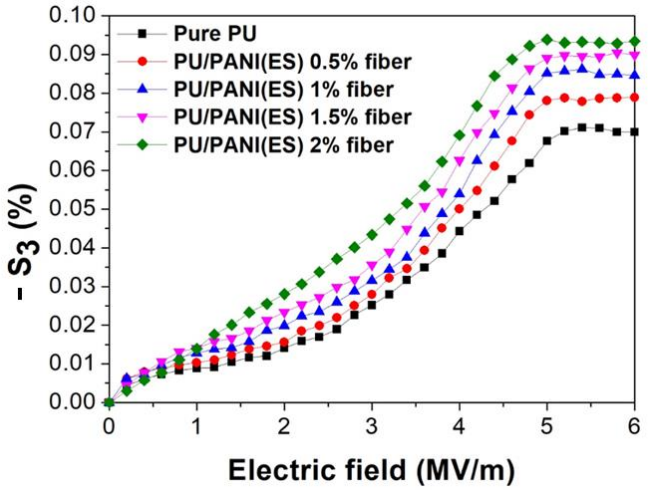


รูปที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ามอดูลัสของยังกับปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES)

จากรูปที่ 4.16 ค่ามอดูลัสของยังของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 1.5 และ 2% โดยมวลต่อปริมาตร มีค่าเท่ากับ 1.2 ± 0.11, 1.1 ± 0.06, 0.7 ± 0.09, 0.38 ± 0.17 และ 0.32 ± 0.07 MPa ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่ามอดูลัสของยังลดลงเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) เพิ่มขึ้น อาจจะเป็นไปได้ว่าแรงที่ยืดฟิล์มเส้นใยนั้นอาจไม่ใช่แรงที่เกิดจากเนื้อของเส้นใยหลัก PU เพียงอย่างเดียว แต่ยังรวมไปถึงเนื้อของ Spider-net fiber ด้วยซึ่งอาจจะเป็นแรงดึงดูดแบบอ่อนๆที่ช่วยยึด Spider-net fiber เข้ากับเส้นใยหลักอย่างเช่น แวนเดอร์วาลส์ ซึ่งจะอ่อนกว่าพันธะโคเวเลนต์ที่อยู่ภายในเนื้อของเส้นใยหลัก ส่งผลทำให้ค่ามอดูลัสของยังลดลง

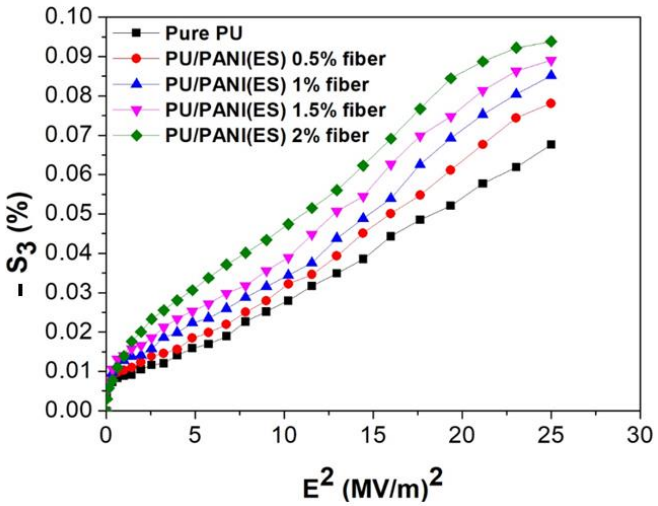
4.2.5 สมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES)

จากการศึกษาสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ด้วยชุดวัดสมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟ จากเครื่องวัดการกระจัดโฟโตนิก ที่ความถี่ 1 Hz แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดกับสนามไฟฟ้าที่ป้อนแก่ฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 1.5 และ 2% โดยมวลต่อปริมาตร แสดงดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดกับสนามไฟฟ้า

จากรูปที่ 4.17 พบว่าฟิล์มเส้นใยมีความเครียดเพิ่มขึ้น เมื่อทำการป้อนสนามไฟฟ้าให้แก่ฟิล์มเส้นใยสูงขึ้นซึ่งเป็นไปตามสมการที่ 3.4 และมีค่าสนามไฟฟ้าอิ่มตัว (E_{sat}) อยู่ที่ประมาณ 5 MV/m ทั้งนี้เกิดจากการอิ่มตัวของโมเมนต์คู่ขั้วภายในพอลิเมอร์ PU ผสม และการเคลื่อนที่ของส่วน Hard segment ของ PU (Jaaoh et al., 2014; Sukwisute et al., 2013) และเมื่อนำค่าสนามไฟฟ้ามายกกำลังสองตามสมการที่ 3.4 สามารถหาค่าความชันของกราฟ ซึ่งคือ ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรตริกทิฟ (M) แสดงดังรูปที่ 4.18



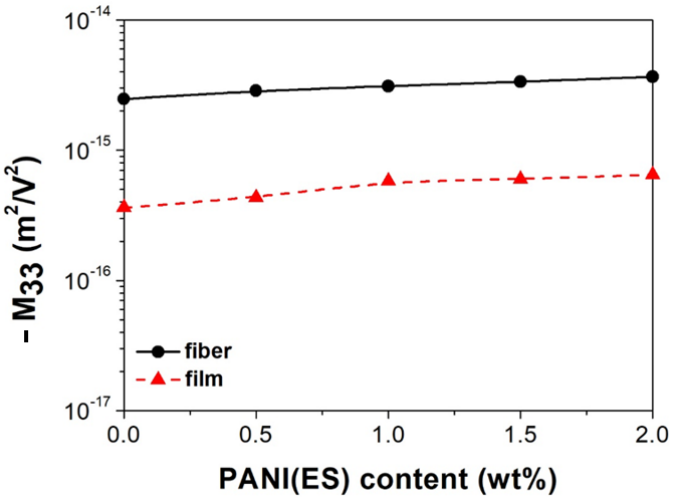
รูปที่ 4.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดกับสนามไฟฟ้าแบบกำลังสอง

จากรูปที่ 4.18 ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรตริกทิฟของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 1.5 และ 2% โดยมวลต่อปริมาตร มีค่าเท่ากับ -2.47×10^{-15}, -2.86×10^{-15}, -3.11×10^{-15}, -3.35×10^{-15} และ -3.67×10^{-15} m^2/V^2 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรตริกทิฟเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) สูงขึ้น มีผลมาจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้น และค่ามอดูลัสของยังที่ลดลง ตามตารางที่ 4.1 ซึ่งสามารถอธิบายความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรตริกทิฟ ซึ่งสอดคล้องเป็นไปตามสมการ $\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_r-1)^2}{\varepsilon_r Y}$ (Jaaoh et al., 2014; Wongtimnoi et al., 2011)

ตารางที่ 4.1 ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรตริกทิฟ (M) ของฟิล์มบางและฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ตัวอย่าง	ε_r ที่ 1 Hz	Y (MPa)	M_{33} (m^2/V^2) ที่ 1 Hz
Pure PU film	7.89	22.50	$-3.81\times10^{-16*}$
PU/PANI 0.5% film	14.81	23.70	$-4.16\times10^{-16*}$
PU/PANI 1% film	19.56	23.80	$-5.35\times10^{-16*}$
PU/PANI 1.5% film	21.44	23.60	$-5.76\times10^{-16*}$
PU/PANI 2% film	23.75	24.50	$-6.12\times10^{-16*}$
Pure PU fiber	6.52	1.20	-2.47×10^{-15}
PU/PANI(ES) 0.5% fiber	109.63	1.10	-2.86×10^{-15}
PU/PANI (ES) 1% fiber	175.00	0.70	-3.11×10^{-15}
PU/PANI (ES) 1.5% fiber	4632.31	0.38	-3.36×10^{-15}
PU/PANI (ES) 2% fiber	12661.80	0.32	-3.67×10^{-15}

* อ้างอิงจาก (Jaaoh et al., 2016)



รูปที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟ (M) กับปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES)

จากรูปที่ 4.19 จะเห็นได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรตริกทิฟของฟิล์มเส้นใย มีค่ามากกว่าฟิล์มบางประมาณหกเท่า ที่ความเข้มข้น 2% เนื่องจากฟิล์มเส้นใยมีค่าไดอิเล็กทริกที่สูง และค่ามอดูลัสของยังที่ต่ำ ตามความเข้มข้นต่างๆ เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง ดังตารางที่ 4.1 โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมาก เป็นผลมาจากการเพิ่ม Spider-net fibers ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรตริกทิฟของฟิล์มเส้นใยสูงกว่าฟิล์มบาง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 ฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ถูกเตรียมด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงโดยมีเงื่อนไขที่เหมาะสมในการปั่นเส้นใย ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 kV, ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเส้นใย 19 cm และอัตราการป้อนสารละลาย 0.3 ml/hr

5.1.2 การศึกษาสมบัติของฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่เตรียมได้ พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PANI(ES) เส้นใยที่ได้มีขนาดลดลง มีแนวโน้มการกระจายตัวของขนาดเส้นใยเพิ่มขึ้น และมีเส้นใยเล็กๆ คล้ายใยแมงมุม (Spider-net fibers) แทรกขึ้นระหว่างเส้นใยหลักเพิ่มมากขึ้น โดยการขึ้นรูปเป็นฟิล์มเส้นใยด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงนั้นไม่ทำให้โครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมนั้นเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) เพิ่มสูงขึ้น และแปรผกผันกับค่ามอดูลัสของยัง

5.1.3 สมบัติอิเล็กโทรสตริกทิฟของวัสดุนั้น สามารถบ่งบอกได้ด้วยค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสตริกทิฟ จากงานวิจัยนี้พบว่าฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) มีค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรตริกทิฟเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณความเข้มข้นของ PANI(ES) สูงขึ้น มีผลมาจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้นและค่ามอดูลัสของยังที่ลดลง ซึ่งสามารถอธิบายความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรตริกทิฟซึ่งสอดคล้องเป็นไปตามสมการ $\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_r-1)^2}{\varepsilon_r Y}$ และนอกจากนี้ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรตริกทิฟของฟิล์มเส้นใย มีค่ามากกว่าฟิล์มบาง ประมาณหกเท่า เป็นผลมาจากการเพิ่ม Spider-net fibers

5.2 ปัญหาและข้อเสนอแนะ

5.2.1 ในกระบวนการเตรียมฟิล์มเส้นใย PU บริสุทธิ์ และฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) มีการควบคุมความหนาของแผ่นฟิล์มเส้นใยที่ค่อนค้างยาก และได้ฟิล์มเส้นใยจำนวนน้อยในการผลิตต่อครั้ง ทั้งนี้ในการง่ายต่อการควบคุมความหนา อาจทำได้โดยการใช้วัสดุรองรับเส้นใยเป็นแบบแกนหมุนร่วมแทนวัสดุรองรับเส้นใยแบบตั้งระนาบ เพื่อกระจายความหนาของแผ่นฟิล์มให้สม่ำเสมอและได้ปริมาณแผ่นฟิล์มเส้นใยที่เพิ่มขึ้น

5.2.2 ในกระบวนการปั่นเส้นใย ช่วงแรกฟิล์มเส้นใยที่ได้ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน ทั้งนี้เกิดจากตัวทำละลายบางส่วนยังระเหยออกไปไม่หมด อาจจะมีการให้ความร้อนเพื่อระเหยตัวทำละลายเหล่านั้น โดยการใช้ความร้อนจากโคมไฟ

5.3 งานวิจัยต่อเนื่องในอนาคต

5.3.1 ศึกษาการแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) ที่เตรียมได้

5.3.2 ศึกษาโมเดลที่ใช้ทำนายกำลังไฟฟ้าที่ได้จากการเก็บเกี่ยวพลังงานของฟิล์มเส้นใย PU/PANI(ES) และนำกำลังไฟฟ้าที่ได้เป็นแหล่งพลังงานไฟฟ้าให้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้แรงดันไฟฟ้าต่ำ โดยไม่ต้องพึ่งพาแหล่งพลังงานไฟฟ้าจากภายนอก

บรรณานุกรม

เจษฎา วงษ์อ่อน, สุภาภรณ์ ทุมสอน, สุเนตร มูลทา, เกียรติชัย อ่ำคลองธรรม, และพิทักษ์ พนาวัน. (2558). การเตรียมเส้นใยขนาดนาโนของสารละลายพอลิไวนิลแอลกฮอล์กับท่อนาโนคาร์บอน. การประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ 7 ระหว่างวันที่ 30-31 มีนาคม พ.ศ. 2558 (หน้า1-6). พิษณุโลก: มหาวิทยาลัยนเรศวร.

Baji, A., Mai, Y. W., Wong, S. C., Abtahi, M., & Chen, P. (2010). Electrospinning of polymer nanofibers: effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites science and technology*, 70(5), 703-718.

Barakat, N. A., Kanjwal, M. A., Sheikh, F. A., & Kim, H. Y. (2009). Spider-net within the N6, PVA and PU electrospun nanofiber mats using salt addition: novel strategy in the electrospinning process. *Polymer*, 50(18), 4389-4396.

Bar-Cohen, Y. (2001). Electroactive polymers as artificial muscles-reality and challenges.

Bar-Cohen, Y. (2010). Electroactive Polymers as actuators. *Advanced Piezoelectric Materials: Science and Technology, ed. K. Uchino, Woodhead Publishing, Cambridge, UK*, 287-317.

Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K., & Lee, J. H. (2009). Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in polymer science*, 34(8), 783-810.

Cheng, Z. Y., Bharti, V., Xu, T. B., Xu, H., Mai, T., & Zhang, Q. M. (2001). Electrostrictive poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers. *Sensors and Actuators A: Physical*, 90(1), 138-147.

Cottinet, P. J., Guyomar, D., Guiffard, B., Lebrun, L., & Putson, C. (2011). Electrostrictive polymer composite for energy harvesters and actuators. *Journal of polymer engineering*, 31(2-3), 133-140.

Da Silva, A. B., Arjmand, M., Sundararaj, U., & Bretas, R. E. S. (2014). Novel composites of copper nanowire/PVDF with superior dielectric properties. *Polymer*, 55(1), 226-234.

Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. E. A., & Tan, N. B. (2001). The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. Polymer, 42(1), 261-272.

Doshi, J., & Reneker, D. H. (1995). Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of electrostatics*, 35(2-3), 151-160.

Gurunathan, T., Rao, C. R., Narayan, R., & Raju, K. V. S. N. (2013). Polyurethane conductive blends and composites: synthesis and applications perspective. *Journal of Materials Science*, 48(1), 67-80.

Guyomar, D., Cottinet, P. J., Lebrun, L., Putson, C., Yuse, K., Kanda, M., & Nishi, Y. (2012). The compressive electrical field electrostrictive coefficient M33 of electroactive polymer composites and its saturation versus electrical field, polymer thickness, frequency, and fillers. *Polymers for Advanced Technologies*, 23(6), 946-950.

Hayati, I., Bailey, A. I., & Tadros, T. F. (1987). Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids: I. Effect of electric field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 117(1), 205-221.

He, Y., Xie, D., & Zhang, X. (2014). The structure, microphase-separated morphology, and property of polyurethanes and polyureas. Journal of materials science, 49(21), 7339-7352.

Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites science and technology*, 63(15), 2223-2253.

Jaaoh, D., Putson, C., & Muensit, N. (2014). Contribution of Electrostriction in Polyurethane/ Polyaniline Blends. *Advanced Materials Research*, 1025-1026, 697-702.

Jaaoh, D., Putson, C., & Muensit, N. (2015). Deformation on segment-structure of electrostrictive polyurethane/polyaniline blends. *Polymer*, 61, 123-130.

Jaaoh, D., Putson, C., & Muensit, N. (2016). Enhanced strain response and energy harvesting capabilities of electrostrictive polyurethane composites filled with conducting polyaniline. *Composites Science and Technology*, 122, 97-103.

Jaeger, R., Bergshoef, M. M., Batlle, C. M. I., Schönherr, H., & Julius Vancso, G. (1998). Electrospinning of ultra‐thin polymer fibers. *Macromolecular Symposia*, 127(1), 141-150.

Jomaa, M. H., Seveyrat, L., Lebrun, L., Masenelli-Varlot, K., & Cavaille, J. Y. (2015). Dielectric properties of segmented polyurethanes for electromechanical applications. Polymer, 63, 214-221.

Karakaş, H., Saraç, A. S., Polat, T., Budak, E. G., Bayram, S., Dağ, N., & Jahangiri, S. (2013). Polyurethane nanofibers obtained by electrospinning process. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering*, 7(3), 177-180.

Kim, B., Park, Y. D., Min, K., Lee, J. H., Hwang, S. S., Hong, S. M., ... & Koo, C. M. (2011). Electric actuation of nanostructured thermoplastic elastomer gels with ultralarge electrostriction coefficients. *Advanced Functional Materials*, 21(17), 3242-3249.

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: Physical*, 153(2), 251-257.

Li, Z., & Wang, C. (2013). Effects of working parameters on electrospinning. *In One-Dimensional Nanostructures*, 15-28. Springer Berlin Heidelberg.

Liu, L. W., Kang, W. M., & Cheng, B. W. (2011). Preparation of polyurethane (PU)/polyaniline (PANI) compound nanofiber via Electrospinning. *Advanced Materials Research*, 332, 1352-1356.

Mandal, D., Henkel, K., & Schmeißer, D. (2014). Improved performance of a polymer nanogenerator based on silver nanoparticles doped electrospun P (VDF–HFP) nanofibers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(22), 10403-10407.

Megelski, S., Stephens, J. S., Chase, D. B., & Rabolt, J. F. (2002). Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, 35(22), 8456-8466.

Nirmala, R., Navamathavan, R., Park, S. J., & Kim, H. Y. (2014). Recent progress on the fabrication of ultrafine polyamide-6 based nanofibers via electrospinning: a topical review. *Nano-Micro Letters*, 6(2), 89-107.

Putson, C., Jaaoh, D., Meauma, N., & Muensit, N. (2012). Effect of micro-and nano-particle fillers at low percolation threshold on the dielectric and mechanical properties of polyurethane/ copper composites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 22(6), 1300-1307.

Putson, C., Jaaoh, D., & Muensit, N. (2013). Interface polarization effect on dielectric and electrical properties of polyurethane (PU)/polyaniline (PANI) polymer composites. *Advanced Materials Research*, 770, 275-278.

Putson, C., Jaaoh, D., & Muensit, N. (2016). Large electromechanical strain at low electric field of modified polyurethane composites for flexible actuators. *Materials Letters*, 172, 27-31.

Rangel-Vázquez, N. A., Salgado-Delgado, R., García-Hernández, E., & Mendoza-Martínez, A. M. (2009). Characterization of copolymer based in polyurethane and polyaniline (PU/PANI). *Journal of the Mexican Chemical Society*, 53(4), 248-252.

Reda, S. M., & Al-Ghannam, S. M. (2012). Synthesis and electrical properties of polyaniline composite with silver nanoparticles. *Advances in materials Physics and Chemistry*, 2(02), 75.

Reneker, D. H., & Yarin, A. L. (2008). Electrospinning jets and polymer nanofibers. Polymer, 49(10), 2387-2425.

Rodrigues, P. C., Lisboa-Filho, P. N., Mangrich, A. S., & Akcelrud, L. (2005). Polyaniline/ polyurethane networks. II. A spectroscopic study. *Polymer*, 46(7), 2285-2296.

Sastri, V. R. (2013). *Plastics in medical devices: properties, requirements, and applications*. William Andrew, 139-140.

Sattar, R., Kausar, A., & Siddiq, M. (2015). Thermal, mechanical and electrical studies of novel shape memory polyurethane/polyaniline blends. *Chinese Journal of Polymer Science*, 33(9), 1313-1324.

Sill, T. J., & von Recum, H. A. (2008). Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29(13), 1989-2006.

Sodano, H. A., Inman, D. J., & Park, G. (2005). Comparison of piezoelectric energy harvesting devices for recharging batteries. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 16(10), 799-807.

Sukwisute, P., Koyvanitch, K., Putson, C., & Muensit, N. (2013). Electrostrictive energy conversion of polyurethane with different hard segment aggregations. *Advances in Materials Science and Engineering,* 2013, 8.

Voda, A., Beck, K., Schauber, T., Adler, M., Dabisch, T., Bescher, M., ... & Blümich, B. (2006). Investigation of soft segments of thermoplastic polyurethane by NMR, differential scanning calorimetry and rebound resilience. *Polymer testing*, 25(2), 203-213.

Wallace, G.G., G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, and P.R. Teasdale. (2003). Conductive electroactive polymers : intelligent materials systems, 2nd edition.

Wang, X. L., & Zhang, L. X. (2013). Morphology and mechanical properties of the polyurethane/ PANI-DBSA blend nanofibers by the electrospinning technique. *Advanced Materials Research*, 651, 87-90.

Wang, Y., Sun, C., Zhou, E., & Su, J. (2004). Deformation mechanisms of electrostrictive graft elastomer. *Smart materials and structures*, 13(6), 1407.

Wongtimnoi, K., Guiffard, B., Bogner-Van de Moortele, A., Seveyrat, L., Gauthier, C., & Cavaillé, J. Y. (2011). Improvement of electrostrictive properties of a polyether-based polyurethane elastomer filled with conductive carbon black. *Composites Science and Technology*, 71(6) , 885-892.

Wongtimnoi, K., Guiffard, B., Bogner-Van de Moortele, A., Seveyrat, L., & Cavaillé, J. Y. (2013). Electrostrictive thermoplastic polyurethane-based nanocomposites filled with carboxyl-functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNT-COOH): Properties and improvement of electromechanical activity. *Composites Science and Technology*, 85, 23-28.

Yuan, X., Zhang, Y., Dong, C., & Sheng, J. (2004). Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polymer International*, 53(11), 1704-1710.

Xu, W., Ding, Y., Jiang, S., Chen, L., Liao, X., & Hou, H. (2014). Polyimide/BaTiO 3/MWCNTs

three-phase nanocomposites fabricated by electrospinning with enhanced dielectric properties. *Materials Letters*, 135, 158-161.

Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., & Sheng, J. (2005). Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats. *European polymer journal*, 41(3), 423-432.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

บทความทางวิชาการเรื่อง Electrospun of Plyurethane Nanofibers ซึ่งได้แนบไว้โดยบทความนี้ได้รับการตอบรับในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 3rd International Conference on Applied Physics and Material Applications (ICAPMA2017) ระหว่างวันที่ 31 พฤษภาคม ถึง 2 มิถุนายน 2560 พัทยา จ.ชลบุรี (Garden Cliff Resort & Spa)

Electrospun of Polyurethane Nanofibers

Kanokwan Nawaka[1,a] and Chatchai Putson[1,2,b*]

[1]Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University (PSU), Songkhla, 90112, Thailand
[2]Center of Excellence in Nanotechnology for Energy (CENE), Songkhla, 90112, Thailand

[a]n_kanokwan@hotmail.com, [b]chatchai.p@psu.ac.th
*Contact author

Abstract

Electrospun nanofibers have attracted extensive research interests for their applications in tissue engineering, in drug delivery, as tactile sensors, as well as harvested nanofibers for energy conversion. In this work, polyurethane (PU) nanofibers were prepared by electrospinning technique. Effects of fabrication and relevant parameters, like solution concentration, applied voltage, distance between tip and collector, and flow rate, on the morphology and average diameters of the PU nanofibers were studied. Morphology and average diameter of nanofibers were investigated by scanning electron microscope. Results showed that nanofiber diameters increased with increasing polymer concentrations and flow rate and with decreasing electrospinning voltage and distance between tip and collector. It was found that with the this technique applied at optimal conditions, 15 wt% polymer concentration, 20 kV, 19 cm tip to collector distance, and 0.3 ml/h flow rate, smooth and uniform PU nanofibers could be obtained.

Keywords: Electrospun, Polyurethane, Nanofibers

Introduction

In current research, polymer nanofibers are attracting significant interest for their applications in tissue engineering, drug delivery, filtration, tactile sensors, and energy harvesting, for example [1,2], because those fibers have unique properties, such as very high surface area to volume ratio, high porosity, as well as high mechanical property values [3]. Among many processes, electrospinning is one method to prepare ultrafine fibers, known for easy processing and low costs. Electrospinning can fabricate continuous and smooth fibers through applied electrostatic forces from a high voltage source to the polymer solution [4]. However, in this simple method several parameters can have an effect on the morphology and diameter of the nanofibers, such as polymer concentration,
applied voltage, distance between tip and collector, flow rate and others [3].
Polyurethane (PU) is well used in many applications due to several advantages; excellent tensile strength, resistance against abrasion and wear, and flexibility at low temperatures [5]. Thus, PU was used in this work as a model polymer to produce nanofibers via electrospinning.

The produced fibers were used to study the effect of fabrication on the morphology and average size of the fibers by varying different parameters, such
as polymer concentration, applied voltage, distance between tip and collector, and flow rate, so that finally the optimal conditions for the fabrication of PU nanofibers by electrospinning could be determined.

Experimental

Materials
Polyurethane (PU), Liack Seng Trading Co., Ltd, Thailand. N, N-dimethylformamide (DMF), Sigma-Aldrich Ple Ltd., Singapore.

Preparation of PU solutions
PU pellets were dried at 80 ºC for at least 3 h before dissolved in a solvent. Dried PU pellets were dissolved in DMF with ratios of 5, 10, 15 and 20 wt% of the polymer and stirred until a homogeneous solution using a magnetic bar at 80 ºC for 5 hours.

Preparation of PU nanofibers

PU nanofibers were obtained using electrospinning system as shown in Figure 1. The system consists of a high voltage power supply (PHYWE Power supply, model 13671-63, PHYWE Systeme GmbH und Co., Germany), a syringe pump (model NE-4000, New Era Pump System, Inc., USA) and a collector covered with aluminum foil. 3 ml PU solution was loaded into a syringe with needle connected to the syringe pump.

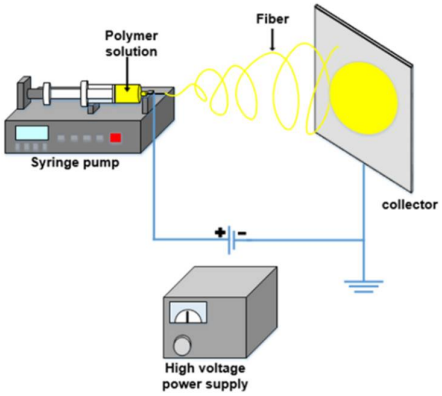


Figure 1. *Electrospinning system setup*

The high voltage power supply was charged to the polymer solutions by connecting the positive electrode to the needle and the negative one to the collector. PU nanofibers were prepared with polymer concentrations of 5-20 wt%, voltages of 15-23 kV, distances between tip and collector at 13-19 cm, and flow rates of 0.1-0.7 ml/h.

Characterization

The morphology of the PU nanofibers were investigated by scanning electron microscope (SEM, model Quanta 400, Fei. Co., USA). Ffiber diameter measurements were tested by imageJ program.

Result and Discussion

Effect of polymer concentration

Figure 2 shows SEM images and fiber diameter distributions of nanofibers for different polymer concentrations, 5, 10, 15, and 20 wt%, at controlled process conditions, applied voltage 20 kV, distance between tip and collector 19 cm, and flow rate of 0.3 ml/h. SEM results show uniform nanofibers without beads and the average fiber diameter increased with increasing the polymer concentration, with a significant increase from 15 to 20 wt%, 471±79 to 860±332 nm. This was because the polymer concentration affects both the viscosity and the surface tension of the solution [6]. It was found that when the concentration increased from 5 wt% to 20 wt%, the viscosity and the surface tension of the solution increased as well, resulting in an increase of the fiber diameter size [1,7].

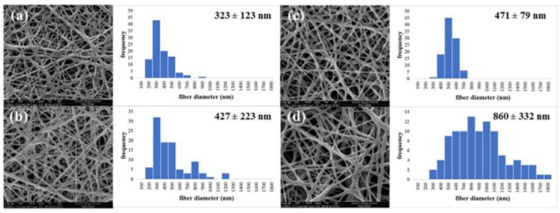


Figure 2. *SEM images and fiber diameter distribution of the nanofibers at different polymer concentration: (a) 5 wt%, (b) 10 wt%, (c) 15 wt%, and (d) 20 wt%*

Effect of applied voltage

Voltage influence on the morphology of the nanofibers is presented in Figure 3. From a polymer solution with a concentration of 15 wt% nanofibers were produced at different applied voltages, from 15 kV to 23 kV, with the distance between tip and collector kept at 19 cm and the flow rate 0.3 ml/h. Results show that the average fiber diameter decreased from 807 to 432 nm with increasing applied voltage. An increase in the applied voltage results in an increase of the electrostatic repulsive forces on the fluid jet as well as of the electric field. These effects lead to the decrease of the fiber diameter and to a fast evaporation of the solvent from the fibers [1,8].

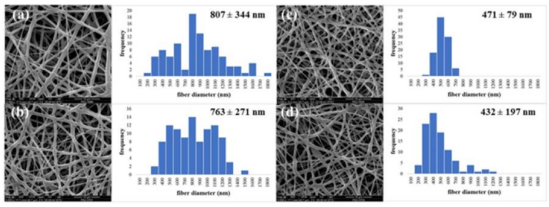


Figure 3. *SEM images and fiber diameter distribution of the nanofibers at different applied voltage: (a) 15 kV, (b) 17 kV, (c) 20 kV and (d) 23 kV*

Effect of distance between tip and collector

Figure 4 shows SEM micrographs of PU nanofibers at different distances between tip and collector, 13 cm, 15 cm, 17 cm, and 19 cm, with the polymer concentration kept at 15 wt%, applied voltage at 20 kV, and flow rate at 0.3 ml/h. From the SEM results it was observed that the fiber average diameter decreased gradually from 700 nm to 471 nm with an increase of the distance between tip and collector. The increase in distance between tip and collector decreased the electric field intensity, which lead to the fiber diameter decrease and the complete evaporation of the solvent [1,7,8].

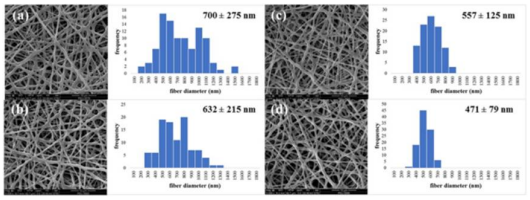


Figure 4. *SEM images and fiber diameter distribution of the nanofibers at different distance between tip and collector: (a) 13 cm, (b) 15 cm, (c) 17 cm and (d) 19 cm*

Effect of flow rate

The flow rate was changed from 0.1 to 0.7 ml/h, while the polymer concentration was kept constant at 15 wt%, applied voltage at 20 kV, and distance between tip and collector at 19 cm, with the results shown in Figure 5. It was found that the fiber average diameter increased from 412 to 846 nm with increasing flow rate. The flow rate of the polymer solution from the syringe has an effect on the jet velocity and the material transfer rate [1]. Because of this a lower flow rate is recommended as the solvent will get sufficient time for evaporation, which decreases the fiber diameter. On the other hand, at a higher flow rate the fiber diameter increases because of a shorter drying time before reaching the collector and because of low stretching forces [8,9].

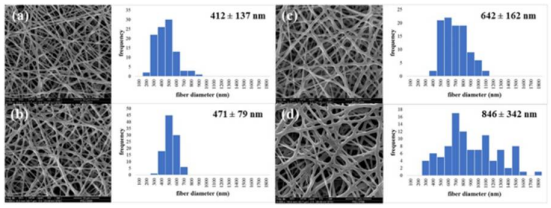


Figure 5. *SEM images and fiber diameter distribution of the nanofibers at different flow rate: (a) 0.1 ml/h, (b) 0.3 ml/h, (c) 0.5 ml/h and (d) 0.7 ml/h*

Summary

PU nanofibers were produced by electrospinning technique with DMF as solvent. Key parameters such as polymer concentration, applied voltage, distance between tip and collector, and flow rate have an effect on the morphology and fiber average diameter of the electrospun nanofibers. SEM was used to illustrate the morphology and diameter of the fibers. From this study, the optimal conditions for the fabrication of PU nanofibers was at 15 wt% polymer concentration, 20 kV applied voltage, 19 cm distance between tip and collector, and 0.3 ml/h flow rate, as under these conditions uniform and smooth fibers with an average fiber diameter of 471 nm were produced.

Acknowledgments

This research was supported by a grant from the Science Achievement Scholarship of Thailand (SAST) and a grant from Prince of Songkla University.

References

[1] N. Bhardwai and S.C. Kundu, Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique, Biotechnology Advances. 28 (2010) 325-347.

[2] L.M. Swallow, J.K. Luo, E. Siores, I. Patel and D. Dodds, A piezoelectric fibre composite based energy harvesting device for potential wearable applications, Smart Materials Structure. 17 (2008) 025017.

[3] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki and S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, Composites Science and Technology. 63 (2003) 2223-2253.

[4] D.H. Reneker and I. Chun, Nanometer diameter fibers of polymer, produced by electrospinnig, Nanotechnology. 7 (1996) 216-223.

[5] A. Voda, K. Beck, T. Schauber, M. Adler, T. Dabisch, M. Bescher, M. Viol, D.E. Demco and B. Blumich, Investigation of soft segments of thermoplastic polyurethane by NMR, differential scanning calorimetry and rebound resilience, Polymer Testing. 25 (2006) 203-213.

[6] T.J. Sill and H.A. von Recum, Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering, Biomaterials. 29 (2008) 1989-2006.

[7] L. Liu, W. Kang and B. Cheng, Preparation of polyurethane (PU)/ polyaniline (PANI) compound nanofiber via electrospinning, Advanced Materials Research. 332-334 (2011) 1352-1356.

[8] Z. Li and C. Wang, Effects of working parameters on electrospinning, in: One-dimensional nanostructures, Springer Berlin Heidelberg. (2013) 15-28.

[9] X. Yuan, Y. Zhang, C. Dong and J. Sheng, Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning, Polymer International. 53 (2004) 1704-1710.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นางสาวกนกวรรณ นะวะกะ

รหัสประจำตัวนักศึกษา 5810220016

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์) (เกียรตินิยมอันดับ 1)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2557

ทุนการศึกษา

2554-ปัจจุบัน	โครงการพัฒนากำลังคนทางด้านวิทยาศาสตร์ (ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย)
2559-2560	ทุนสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์จากบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Conference's proceeding

Nawaka, K. and Putson, C. Electrospun of Polyurethane Nanofibers. The 3rd International Conference on Applied Physics and Material Applications, Pattaya, Thailand, May 31 - June 2, 2017.