



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิการผสมต่อการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวบ์
แบบผนังหลายชั้นในพอลิยูรีเทน

A study of melt mixing temperature affecting MWCNT dispersion
in polyurethane

ดร. กิตติมนต์ จิระกิตติดุลย์

ภาควิชา เคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินบวรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2559

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิการผสมต่อการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวบ์
แบบผนังหลายชั้นในพอลิยูรีเทน

A study of melt mixing temperature affecting MWCNT dispersion
in polyurethane

ดร. กิตติมนต์ จิระกิตติคุณ

ภาควิชา เคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 147860
พ.ศ. เดือน.ปี 15 02 2560

b. 00266422.....
i.....

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณได้ ประจำปีงบประมาณ 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารของคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิการผสมต่อการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังหลายชั้นในพอลิยูรีเทน

ชื่อโครงการ (ภาษาอังกฤษ) A study of melt mixing temperature affecting MWCNT dispersion in polyurethane

แหล่งเงิน ทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณได้ ประจำปีงบประมาณ 2559

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ 2559 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 50,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2558 ถึง 30 กันยายน 2559

หัวหน้าโครงการ ดร. กิตติมนต์ จิระกิตติคุลย์

สังกัด ภาควิชา เคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

พอลิยูรีเทมีการนำมาใช้งานได้หลากหลาย เนื่องจากสามารถปรับแต่งสมบัติได้ตามความต้องการ เพื่อที่จะปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าจึงทำการเติมคาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังหลายชั้น (Multi-wall carbonnanotube, MWCNT) ในพอลิยูรีเทน ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการกระจายตัวของ MWCNT ในพอลิยูรีเทนด้วยวิธีการผสมแบบหลอมเหลว โดยใช้อุณหภูมิและเวลาในการผสมที่ต่างกัน นอกจากนี้ศึกษาพอลิยูรีเทนที่มีโครงสร้างส่วนนึ่งที่ต่างกัน 2 ชนิด คือ โครงสร้างส่วนนึ่งที่เป็น polyester (PU-ester) และ polyether (PU-ether) พอลิยูรีเทนนาโนคอมพอสิตที่ MWCNT 0.25 %wt ถูกเตรียมด้วยเครื่อง Barbender ใช้เวลา 4-12 นาทีและอุณหภูมิ 200-210°C แล้วทำการศึกษาพื้นฐานวิทยาด้วย FESEM ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย DSC และทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วย LCR-meter จากผลการทดสอบพบว่า MWCNT จะกระจายตัวในโครงสร้างส่วนแข็งของ PU-ester และ MWCNT สามารถกระจายตัวได้ดีแม้ใช้อุณหภูมิการผสมที่ต่ำ ส่วนใน PU-ester/MWCNT นาโนคอมพอสิต พบว่า MWCNT จะกระจายตัวในโครงสร้างส่วนนึ่ง โดย MWCNT จะกระจายตัวได้ดีต่อเมื่อใช้อุณหภูมิการผสมสูง หรืออุณหภูมิการผสมที่ต่ำแต่ใช้เวลากการผสมนาน

คำสำคัญ: คาร์บอนนาโนทิวป์, พอลิยูรีเทนนาโนคอมพอสิต, การนำไฟฟ้า และ วิธีการผสมแบบหลอมเหลว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title: Study of melt mixing temperature affects on MWCNT dispersion of MWCNT in polyurethane

Researcher: Kittimon Jirakittidul, PhD

Faculty: Science

Department: Chemistry

ABSTRACT

Polyurethanes (PU) have been widely used in many applications since their properties can be tailored as desire. In order to improve their electrical property, multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) PU are incorporated with. This research was focused on dispersion of MWCNT in segmented PU prepared by melt mixing process with different mixing time and temperature. Moreover, segmented PU with two different soft segments; i.e. polyester (PU-ester) and polyether (PU-ether), were studied. PU/MWCNT nanocomposites at 0.25 wt% were prepared by Barbender for 4-12 minutes at 200-210 °C. Morphology of nanocomposites was investigated by FESEM. Thermal properties were tested by DSC and LCR meter was used for testing electrical conductivity. It was found that MWCNT were dispersed in hard segment of PU-ester and well dispersions of MWCNT were able to achieve at low mixing temperature. For PU-ether/MWCNT nanocomposites, MWCNT were preferred to disperse in soft segment. MWCNT could be dispersed well in PU-ether at high temperature or low temperature with long mixing time.

Keywords: Carbon Nanotube, Polyurethane Nanocomposite, Conductivity and Melt Mixing Method

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงมาได้ด้วยดี เนื่องจากการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนเงินงบรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559 คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ขอขอบพระคุณ บริษัท เวสเทิร์นดิจิทัล (ประเทศไทย) จำกัด สำหรับการให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการวิจัย

ดร. กิตติมนต์ จิระกิตติคุณย์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญภาพ.....	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	3
1.8 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 การกระจายแบบเลือกที่ของสารเติมแต่งในวัสดุคอมพอสิต.....	4
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	6
3.1 แผนการดำเนินงาน.....	6
3.2 สารเคมีและอุปกรณ์.....	6
3.3 วิธีการทดลอง.....	7
บทที่ 4 ผลการวิจัย	12
4.1 การวิเคราะห์ PU-ester และ PU-ether.....	12
4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติของพอลิยูรีเทนนาโนคอมพอสิต.....	17
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	28
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	28
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	28
บทที่ 6 สรุปผลผลิตงานวิจัย	29

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
เอกสารอ้างอิง.....	30
ภาคผนวก.....	30
ภาคผนวก ก	30
ภาคผนวก ข	36
ประวัติผู้วิจัย.....	38



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 ผลการวิเคราะห์ DSC ของ PU-ester/ MWCNT นาโนคอมพอสิต.....	18
4.2 ผลการวิเคราะห์ DSC ของ PU-ether/ MWCNT นาโนคอมพอสิต.....	19



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทน.....	1
1.2 การใช้งานของผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทน.....	1
2.1 การกระจายตัวแบบเลือกที่ของคาร์บอนแบล็คในระบบพอลิเมอร์ผสมของ: ก) HDPE/PP และ ข) PP/PMM.....	4
3.1 การกำหนดอุณหภูมิและอัตราการให้อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบด้วยเทคนิค DSC.....	9
4.1 กราฟ TGA ของ PU-ester และ PU-ether ในบรรยากาศ O ₂	13
4.2 กราฟ DTG ของ PU-ester และ PU-ether ในบรรยากาศ O ₂	13
4.3 กราฟ TGA แบบ isothermal ของ: ก) PU-ester และ ข) PU-ether.....	14
4.4 การเปลี่ยนแปลงสีของ PU-ester.....	15
4.5 การเปลี่ยนแปลงสีของ PU-ether.....	16
4.6 การเปลี่ยนแปลงสีของ: ก) PU-ester และ ข) PU-ether.....	16
4.7 ภาพ FESEM ที่กำลังขยาย 5000 เท่าของ: ก) ester 210-4 และ ข) ester 210-12.....	21
4.8 ภาพ FESEM ที่กำลังขยาย 5000 เท่าของ: ก) ether 210-4 และ ข) ether 210-8.....	22
4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับความถี่ของ PU-ester นาโนคอมพอสิตเตรียมที่ อุณหภูมิ: ก) 200°C และ (b) 210°C.....	24
4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับความถี่ของ PU-ether นาโนคอมพอสิตเตรียมที่ อุณหภูมิ: ก) 200°C และ (b) 210°C.....	25
4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับเวลาการผสมของ PU-ester นาโนคอมพอสิต.....	26
4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับเวลาการผสมของ PU-ether นาโนคอมพอสิต.....	26

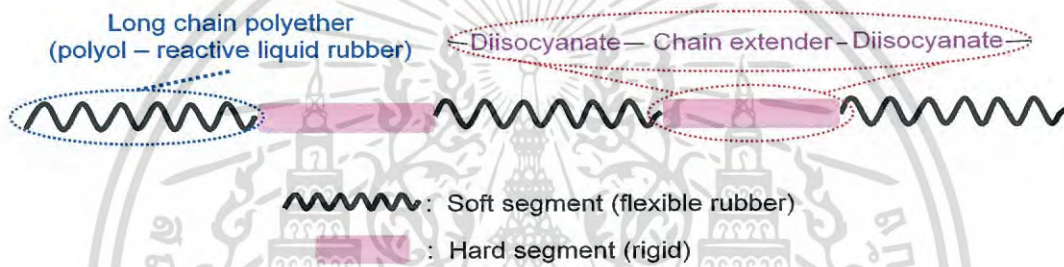
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

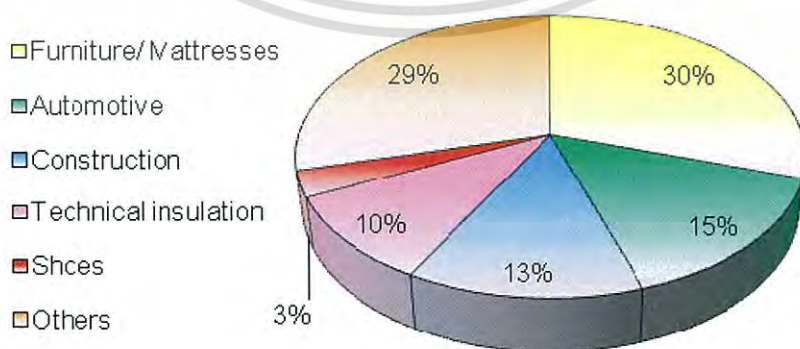
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พอลิยูรีเทนจัดเป็น โคพอลิเมอร์แบบบล็อก (block copolymer) ชนิดหนึ่ง ซึ่งมีพันธะยูรีเทน (-NHCO-O-) อยู่ในโมเลกุล โครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนโดยทั่วไปประกอบด้วย 2 ส่วนคือ โครงสร้างส่วนแข็ง (hard segment) และโครงสร้างส่วนนิ่ม (soft segment) ดังแสดงในภาพที่ 1 โครงสร้างส่วนนิ่มจะเป็นส่วนของสายโซ่ที่มีความยืดหยุ่น เช่น polyether polyol หรือ polyester polyol ส่วนโครงสร้างส่วนแข็งจะเป็นส่วนของสายโซ่ที่มีความแข็งตึง (stiffness)



ภาพที่ 1.1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทน

พอลิยูรีเทนมีสมบัติเด่นที่สำคัญอย่างหนึ่งคือ โครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนสามารถถูกปรับแต่งเพื่อให้เกิดสมบัติที่เหมาะสมกับการใช้งานที่แตกต่างกันได้[1] การใช้งานของผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทนในด้านต่างๆแสดงอยู่ในภาพภาพที่ 2[2] อันได้แก่ งานเฟอร์นิเจอร์, งานอโต้โมทีฟ, งานด้านก่อสร้าง, งานฉนวน และ งานรองเท้า เป็นต้น



ภาพที่ 1.2 การใช้งานของผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับก ที่มา : Mihail Ionescu, 2005 [2]อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพื่อทำการปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติทางไฟฟ้าให้กับพอลิยูริเทน จึงมีการทำคอมพอสิตกับสารเติมแต่งที่มีสมบัตินำไฟฟ้า เช่น คาร์บอนแบล็ก (carbon black) และคาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotubes) โดยหากต้องการได้สมบัติของคอมพอสิตที่ดี มีปัจจัยสำคัญที่ต้องคำนึงถึงคือการกระจายตัวของสารเติมแต่งเหล่านี้ในเนื้อของพอลิยูริเทน ซึ่งหากสารเติมแต่งเหล่านี้กระจายตัวได้ดีในเนื้อแมตริกซ์ ก็จะทำให้ได้สมบัติของคอมพอสิตที่ดี

ในโครงการวิจัยนี้จะทำการศึกษาคอมพอสิตระหว่างพอลิยูริเทนกับคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น (multiwalled carbon nanotubes หรือ MWCNT) คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นมีลักษณะเป็นทิวแถวของท่อกราฟีนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกระหว่าง 2.5 ถึง 30 นาโนเมตร[3] คาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นสารเติมแต่งระดับนาโนที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีความสามารถในการแสดงสมบัติเด่นในหลายๆด้านรวมไว้ด้วยกัน ทั้งสมบัติทางความร้อน, สมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้า [4-5] แต่สืบเนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์มีค่า aspect ratio ที่สูง ทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์มักจะพันกันและรวมตัวเป็นก้อน จึงนำไปสู่สมบัติของคอมพอสิตที่ด้อยลงไป

นอกเหนือจากการที่พอลิยูริเทนเป็นโพลีเมอร์แบบบล็อกที่ประกอบด้วยโครงสร้างหลัก 2 ส่วน คือส่วนแข็งและส่วนนิ่ม ซึ่งมีลักษณะความมีขี้้วที่แตกต่างกัน ทำให้มีความเป็นไปได้ว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ อาจจะมีการกระจายอยู่แบบเลือกที่ในเนื้อพอลิยูริเทน ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลกระทบของการใช้อุณหภูมิในการเตรียมคอมพอสิตที่แตกต่างกันต่อลักษณะการเลือกที่ในการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น และยังคงทำการศึกษาลักษณะการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นในพอลิยูริเทนที่มีโครงสร้างส่วนนิ่ม (soft segment) ที่แตกต่างกันอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิการผสมต่อการเลือกที่ในการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นของพอลิยูริเทน
2. เปรียบเทียบการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นในพอลิยูริเทนที่มีโครงสร้างทางเคมีของส่วนนิ่ม (soft segment) ที่ต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมคอมพอสิตระหว่างพอลิยูรีเทนและคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น โดยใช้พอลิยูรีเทนที่มีโครงสร้างส่วนนิ่ม (soft segment) ที่ต่างกัน
2. เตรียมคอมพอสิตโดยวิธีผสมแบบหลอมเหลว (melt mixing) โดยใช้ช่วงอุณหภูมิและเวลาการผสมที่แตกต่างกัน
3. ขึ้นรูปวัสดุคอมพอสิตเพื่อเตรียมไว้สำหรับการทดสอบ
4. ทดสอบสมบัติต่างๆของคอมพอสิต ทั้งสมบัติทางความร้อน, สมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้า

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1. จัดซื้อสารเคมีและอุปกรณ์ต่างๆสำหรับทำการวิจัย
2. ทำการเตรียมคอมพอสิตของพอลิยูรีเทนกับคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น โดยวิธีการผสมแบบหลอมเหลว ที่อุณหภูมิการผสมที่ต่างกัน
3. ขึ้นรูปชิ้นงานสำหรับนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล, สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุคอมพอสิตที่เตรียมได้
4. ส่งวิเคราะห์ชิ้นทดสอบ
5. วิเคราะห์ผลกระทบของอุณหภูมิการเตรียมคอมพอสิตต่อสมบัติของคอมพอสิต และผลกระทบของโครงสร้างส่วนนิ่มของพอลิยูรีเทนต่อสมบัติของคอมพอสิต
6. สรุปองค์ความรู้เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ต่อไป
7. เผยแพร่งานวิจัยออกสู่สาธารณะ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถทราบถึงผลกระทบของอุณหภูมิในการผสมต่อพฤติกรรมกระจายตัวของ MWCNT ในพอลิยูรีเทนที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบหลอมเหลว
 2. นำเอาความรู้ความเข้าใจที่ได้ไปใช้ในการพัฒนาและปรับปรุงการกระจายตัวของ MWCNT เพื่อให้ได้สมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุคอมพอสิตที่ดีขึ้น
- เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การกระจายแบบเลือกที่ของสารเติมแต่งในวัสดุคอมพอลิต

พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหลายวัฏภาค (multiphase polymers) เช่น พอลิเมอร์ผสมที่มีความไม่เข้ากัน (immiscible polymer blends) และ โคพอลิเมอร์แบบบล็อก (อาทิเช่นพอลิยูรีเทนที่ใช้ในงานวิจัยนี้) สารเติมแต่งจะสามารถกระจายตัวอยู่ในบริเวณที่แตกต่างกันได้ Sumita et al.[6] พบว่าสารเติมแต่งคาร์บอนแบล็กมีบริเวณกระจายตัวที่แตกต่างกันในระบบพอลิเมอร์ผสมที่มีความไม่เข้ากัน ในพอลิเมอร์ผสมของ HDPE กับ PP คาร์บอนแบล็กจะกระจายตัวอยู่ในเนื้อ HDPE ดังที่แสดงในภาพที่ 3ก ส่วนในพอลิเมอร์ผสมของ PP กับ PMMA คาร์บอนแบล็กจะกระจายตัวอยู่ที่บริเวณพื้นผิว (interface) ระหว่างพอลิเมอร์ทั้ง 2 เฟส ดังที่แสดงในภาพที่ 3ข



ภาพที่ 2.1 การกระจายตัวแบบเลือกที่ของคาร์บอนแบล็กในระบบพอลิเมอร์ผสมของ: ก) HDPE/PP และ ข) PP/PMMA

ที่มา : Masao Sumita et al., 1991 [6]

Segal et al.[7] ทำการศึกษาการกระจายตัวของคาร์บอนแบล็กในพอลิยูรีเทน คอมพอลิตของพอลิยูรีเทนที่มีโครงสร้างส่วนนึ่งเป็นพอลิอีเทอร์กับคาร์บอนแบล็กถูกเตรียม โดยวิธีการผสมแบบหลอมเหลว จากผลของเครื่อง rheometry ทำให้ทราบว่า ที่ปริมาณความเข้มข้นต่ำคาร์บอนแบล็กจะมีการกระจายตัวอยู่ที่โครงสร้างส่วนแข็ง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนแบล็กให้สูงขึ้นกลับพบว่าคาร์บอนแบล็กก็สามารถไปกระจายตัวอยู่ใน โครงสร้างส่วนนึ่งได้ด้วยเช่นกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Liao et al.[8] ทำการวิจัยผลกระทบของการใช้วิธีการกระจายตัวที่แตกต่างต่อสมบัติเชิงกลของนาโนคอมพอสิตระหว่างอีพอกซีกับคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังชั้นเดียว (single-walled carbon nanotubes หรือ SWCNT) โดยได้ทำการเตรียมคอมพอสิตด้วย 4 ปัจจัยที่แตกต่างกันคือ อัลตราโซนิกเคชั่นแบบหัวโพรบ (probe-ultrasonication), อัลตราโซนิกเคชั่นแบบอ่าง (bath-ultrasonication), สารลดแรงตึงผิว (surfactant) และตัวทำละลาย (acetone) พบว่าคอมพอสิตที่ความเข้มข้นของ SWCNT ที่ 0.5 wt% ซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีอัลตราโซนิกเคชั่นแบบหัวโพรบและใช้ acetone ช่วยในการเจือจางของผสมคอมพอสิต จะมีค่า storage modulus เพิ่มขึ้น 50.8%

Kasaliwal et al. [9] ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและความเร็วรอบในการผสม MWCNT นาโนคอมพอสิตด้วยวิธีการผสมแบบหลอมเหลว โดยผสมพอลิคาร์บอนเนตกับ MWCNT ที่ความเข้มข้น 1% โดยน้ำหนัก พบว่าที่ความเร็วรอบการผสมต่ำ (50 rpm) MWCNT จะกระจายตัวได้ดีที่ความหนืดหลอมเหลวของพอลิคาร์บอนเนตที่สูง (อุณหภูมิการผสมต่ำ) ทำให้คอมพอสิตที่ได้มีค่าการนำไฟฟ้าสูง แต่เมื่อใช้ความเร็วรอบการผสมที่สูง (200 rpm) กลับไม่พบความแตกต่างในการกระจายตัวของ MWCNT ที่อุณหภูมิการผสมที่ต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 แผนการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้จัดทำคอมพอสิตระหว่าง PU และ MWCNT เพื่อศึกษาการกระจายตัวของ MWCNT ใน PU ที่มีโครงสร้างส่วนนี้ที่แตกต่างกัน โดยทำการศึกษาอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการเตรียมนาโนคอมพอสิต ที่อุณหภูมิ 200 – 210°C และช่วงเวลา 4 – 12 นาที ซึ่งอาจส่งผลต่อสมบัติต่างๆ ได้แก่ สัมพันธวิทยา, สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางไฟฟ้า ในงานวิจัยได้แบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ตอน ดังนี้

ตอนที่ 1 การทดสอบสมบัติของ PU ที่มีโครงสร้างส่วนนี้ที่แตกต่างกัน (PU-ester และ PU-ether)

ตอนที่ 2 ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและเวลาการผสมต่อการกระจายตัวของ MWCNT ใน PU ที่มีโครงสร้างส่วนนี้ที่แตกต่างกัน

3.2 สารเคมีและอุปกรณ์

1. PU-ester: Desmopan 3695AU DPS101 จากบริษัท Bayer มีค่า tensile strength 550 Kg/cm², 100% modulus 120 Kg/cm² และความหนาแน่น 1.20 g/cm³
2. PU-ether: Utechllan UE-95 AU จากบริษัท Bayer มีค่า tensile strength 450 Kg/cm², 100% modulus 130 Kg/cm² และความหนาแน่น 1.14 ± 0.02 g/cm³
3. MWCNT จากบริษัท Sigma-Aldrich
4. กาวอีพอกซีชนิดนำไฟฟ้า: EPO-TEX EE129-4 จากบริษัท Epoxy Technology
5. PELCO Conductive silver paint จากบริษัท Ted Pella
6. สายไฟ AWG 26 เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.2 mm จากบริษัท ALPS industrial
7. โถดูดความชื้น (Desiccator)
8. Melt flow index tester ของบริษัท CEAST
9. ATR-FTIR ของบริษัท Thermo Scientific
10. เครื่องผสมภายใน (Internal mixer) ของบริษัท BrabenderPlasti-Corder รุ่น PL 2100
11. เครื่องกดอัด (Compression machine) ของบริษัท MACH GROUP (1992)
12. Differential Scanning Calorimeter (DSC) ของบริษัท METTLER TOLEDO รุ่น DSC822°

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
13. Thermogravimetric analyzer (TGA) ของบริษัท Perkin Elmer รุ่น Pyris 1 TGA
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

14. Field emission scanning electron microscope (FESEM) ของบริษัท Zeiss รุ่น Merlin
15. LCR Meter ของบริษัท Agilent รุ่น E4980A

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การวิเคราะห์สมบัติของ PU-ester และ PU-ether

1. ทดสอบสมบัติทางความร้อน

ทำการทดสอบสมบัติทางความร้อนของ PU ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) และการเปลี่ยนแปลงสี

1) Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุ ด้วยการวัดน้ำหนักที่เปลี่ยนไปในแต่ละช่วงอุณหภูมิ โดยน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปนั้นจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของวัสดุแต่ละชนิด ที่เกิดจากการระเหยการย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ในการวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วย TGA ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็กที่เชื่อมต่อกับเครื่องชั่งน้ำหนักที่มีความไวสูงไว้ต่อการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสูง แล้วนำเข้าเตาให้ความร้อนที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้

ในงานวิจัยนี้ทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของเม็ด PU-ester และ PU-ether ที่อบไล่ความชื้นแล้ว (80 °C 12 ชั่วโมง) โดยกำหนดสถานะการทดสอบดังนี้

1.1 ทดสอบภายใต้บรรยากาศออกซิเจน ที่ช่วงอุณหภูมิ 25 °C ถึง 900 °C โดยกำหนดอัตราการให้ความร้อน 10 °C/min

1.2 ทดสอบแบบ isothermal ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 210°C เป็นเวลา 60 นาที

2) การเปลี่ยนแปลงสี

การทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีของ PU-ester และ PU-ether เมื่อได้รับแรงเฉือนจากเครื่อง Brabender ที่อุณหภูมิและระยะเวลาที่แตกต่างกัน แล้วสังเกตสีของ PU ที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยสายตาวิธีนี้เป็นวิธีการทดสอบการทนความร้อนของเม็ด PU เบื้องต้นถ้าหากเกิดการเปลี่ยนแปลงสีมาก หมายความว่า PU อาจเกิดการเสถียรภาพ ซึ่งมีวิธีการเตรียมชิ้นงาน โดยนำเม็ด PU-ester และ PU-ether ที่อบไล่ความชื้นแล้วเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชนิดละ 60 กรัม มาใส่ในเครื่อง Brabender โดยกำหนดความเร็วในการหมุนสกรู 60 rpm ที่อุณหภูมิ 200 และ 210°C เป็นเวลา 4, 6, 8, 10 และ 12 นาที

3.3.2 การเตรียมวัสดุคอมพอสิต

เตรียมคอมพอสิตระหว่าง PU และ MWCNT โดยการผสมแบบหลอมเหลวด้วยเครื่อง Brabender มีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

1. นำเม็ด PU แต่ละชนิด มาอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
2. อบไล่ความชื้น MWCNT ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
3. ชั่ง PU แต่ละสูตร สูตรละ 60 กรัม และชั่ง MWCNT 0.25 %wt (0.15 กรัม) จากนั้น

ผสม PU แต่ละชนิดกับ MWCNT ในเครื่อง Brabender กำหนดความเร็วในการหมุนสกรู 60 rpm ที่อุณหภูมิ 200 – 210°C และเวลา 4-12 นาที ซึ่งเรียกสูตรผสมต่างๆเป็นชื่อโครงส่วนนี้ อุนหภูมิการผสม-เวลาการผสม เช่น ester 200-4 คือ PU-ester ผสมที่อุณหภูมิ 200°C เวลา 4 นาที และ ether 210-8 คือ PU-ether ผสมที่อุณหภูมิ 210°C เวลา 8 นาที เป็นต้น

3.3.3 กระบวนการขึ้นรูปวัสดุคอมพอสิต

หลังจากผ่านกระบวนการเตรียมวัสดุคอมพอสิตแล้ว นำคอมพอสิตที่ได้ในแต่ละสูตรมาขึ้นรูปด้วยกระบวนการกดอัดสำหรับแม่พิมพ์ที่ใช้ในการขึ้นรูปวัสดุคอมพอสิตมีความหนา 2 มิลลิเมตร และกำหนดสถานะในการขึ้นรูปแตกต่างกัน ดังนี้

1. คอมพอสิตระหว่าง PU-ester และ MWCNT ใช้อุณหภูมิในการขึ้นรูป 190°C เวลาในการขึ้นรูป 8 นาทีและหล่อเย็น 8 นาที
2. คอมพอสิตระหว่าง PU-ether และ MWCNT ใช้อุณหภูมิในการขึ้นรูป 200°C เวลาในการขึ้นรูป 5 นาทีและหล่อเย็น 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุคอมพอสิต

1. การศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC เป็นเทคนิคสำหรับวิเคราะห์วัสดุโดยการวัดค่าพลังงานความร้อนและอุณหภูมิของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ หรือการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เช่น การหลอมเหลว การเปลี่ยนสถานะ การเปลี่ยนรูปผลึก และการเกิดปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น โดยที่พื้นที่ใต้กราฟที่เกิดขึ้นจะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารตัวอย่าง ในการวิเคราะห์ตัวอย่างจะถูกวางในถาดอุณหภูมิเนียมที่อยู่ภายในเตาที่ควบคุมอุณหภูมิได้ โดยภายในเตาจะมีถาดอ้างอิงซึ่งเป็นถาดอุณหภูมิเนียมเปล่า เพื่อใช้เป็นตัวเปรียบเทียบตัวอย่างภายใต้สภาวะเดียวกัน ข้อมูลที่สามารถวิเคราะห์ได้จาก DSC ได้แก่ จุดหลอมเหลว, อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว, เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน, จลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา และปริมาณความเป็นผลึก เป็นต้น

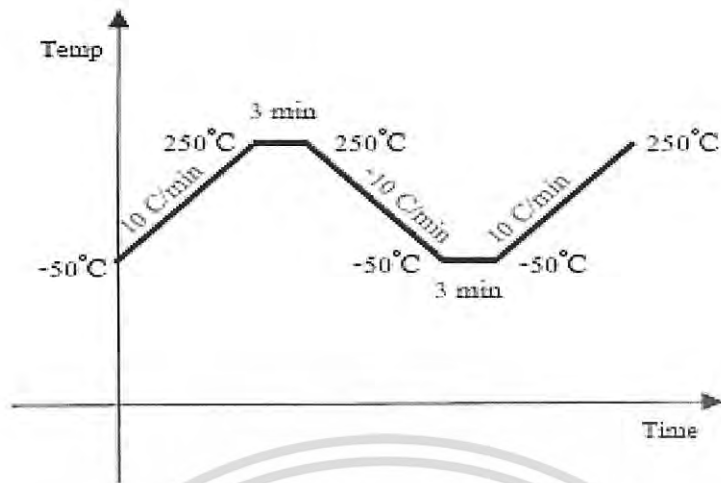
เนื่องจาก PU เป็น block copolymer ที่มีทั้งโครงสร้างส่วนแข็งและส่วนนิ่ม ดังนั้นจึงอาจตรวจพบอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของทั้งโครงสร้างส่วนแข็งและส่วนนิ่ม, พลังงานที่ใช้ในการเกิด microphase separation และพลังงานที่ใช้ในกระบวนการ microphase mixing ข้อมูลนี้ที่ได้จาก DSC จะใช้ในการศึกษาการแยกตัวของวัฏภาค โครงสร้างส่วนแข็งและส่วนนิ่มของ PU ในวัสดุคอมพอสิต ชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบคือ PU-ester, PU-ether และวัสดุคอมพอสิตทุกสูตรที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปแล้ว ตัดชิ้นงานตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 6-7 มิลลิกรัม ใส่ในถาดอุณหภูมิเนียมชนิดมีฝาปิดชั้นตอนในการทดสอบมีดังนี้

- 1) เทียบมาตรฐาน (calibration) เครื่อง DSC ด้วยอินเดียม
- 2) นำชิ้นงานที่เตรียมใส่ในถาดอุณหภูมิเนียมเรียบร้อยแล้วใส่ในเตาที่มีถาดอุณหภูมิเนียมเปล่า

เป็นถาดอ้างอิง

- 3) ทำการทดสอบภายในสภาวะ heat-cool-heat ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน โดยกำหนดช่วงอุณหภูมิทดสอบระหว่าง -50 ถึง 250°C ด้วยอัตราการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิที่ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ลักษณะสภาวะการทดสอบแสดงดังภาพที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.1 การกำหนดอุณหภูมิและอัตราการให้อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบด้วยเทคนิค DSC

2. การศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

FESEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของพื้นผิวของตัวอย่างในขนาดเล็กระดับไมครอนหรือนาโนเมตร เหมาะสำหรับการสร้างภาพของกลุ่มสัญญาณในการศึกษาโครงสร้างลักษณะพื้นผิวภายนอกหน้าตัดของวัสดุ หลักการทำงานของ FESEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอน เมื่ออิเล็กตรอนเหล่านั้นผ่านเลนส์รวบรวมรังสีกลายเป็นลำอิเล็กตรอน จากนั้นจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุลงบนพื้นผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิขึ้น สัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ นำไปสร้างเป็นภาพต่อไป เนื่องจากใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีขนาดเล็กมาก จึงทำให้ภาพที่ได้มีการแจกแจงความละเอียดสูง

การเตรียมตัวอย่างสำหรับ FESEM เริ่มจากนำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปแล้วตัดชิ้นงานให้มีลักษณะเป็นแท่งกว้างประมาณ 2-3 มิลลิเมตร จากนั้นนำมาหักในไนโตรเจนเหลว ตัดแต่งชิ้นงานให้มีความสูงประมาณ 2 มิลลิเมตรจากพื้นผิวหน้าตัด เคลือบผิวชิ้นงานด้วย Palladium แล้วนำไปถ่ายภาพเพื่อทำการวิเคราะห์ผลต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง LCR meter

LCR meter เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์วัดค่าปริมาณทางไฟฟ้า โดยสามารถวัดการเหนี่ยวนำ (Inductance), วัดตัวเก็บประจุ (Capacitance) และวัดความต้านทานต้าน (Resistance) ของวัสดุ ในงานวิจัยนี้ใช้ LCR meter ในการวัดค่าความต้านทาน ที่ความถี่ 20 - 1×10⁶ Hz ทดสอบด้วยไฟฟ้ากระแสสลับ กำหนดฟังก์ชันที่ใช้ทดสอบคือ Lp-Rp และความต่างศักย์ 5V การเตรียมตัวอย่างสำหรับทดสอบทางไฟฟ้าทำโดยตัดตัวอย่างชิ้นงานวัสดุคอมพอลิทีที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปแล้วให้มีความกว้าง 10 มิลลิเมตรความยาว 10 มิลลิเมตรและหนา 2 มิลลิเมตร นำชิ้นงานมาต่อกับสายไฟ ด้วยกาวอีพอกซีชนิดนำไฟฟ้า แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อบ่มกาว (curing) จากนั้นนำมาทา silver paint โดยทำให้ทั่วพื้นที่ด้านหน้าตัดที่ต่อกับสายไฟ เมื่อเตรียมชิ้นงานเสร็จแล้ว นำชิ้นงานตัวอย่าง ไปวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วย LCR meter นำค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ได้มาแปลงเป็นค่า volumeresistivity ด้วยสมการที่ 1 จากนั้นแปลงเป็นค่าการนำไฟฟ้า (conductivity) ด้วยสมการที่ 2 แล้วนำค่าการนำไฟฟ้าที่ได้มาพลอต กราฟความสัมพันธ์กับค่าความถี่

$$\text{Volume resistivity} = \frac{\text{resistance} \times \text{cross section area}}{\text{length}} \quad (\text{สมการที่ 1})$$

$$\text{Conductivity (s/cm)} = \frac{1}{\text{volume resistivity}} \quad (\text{สมการที่ 2})$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4 ผลการวิจัย

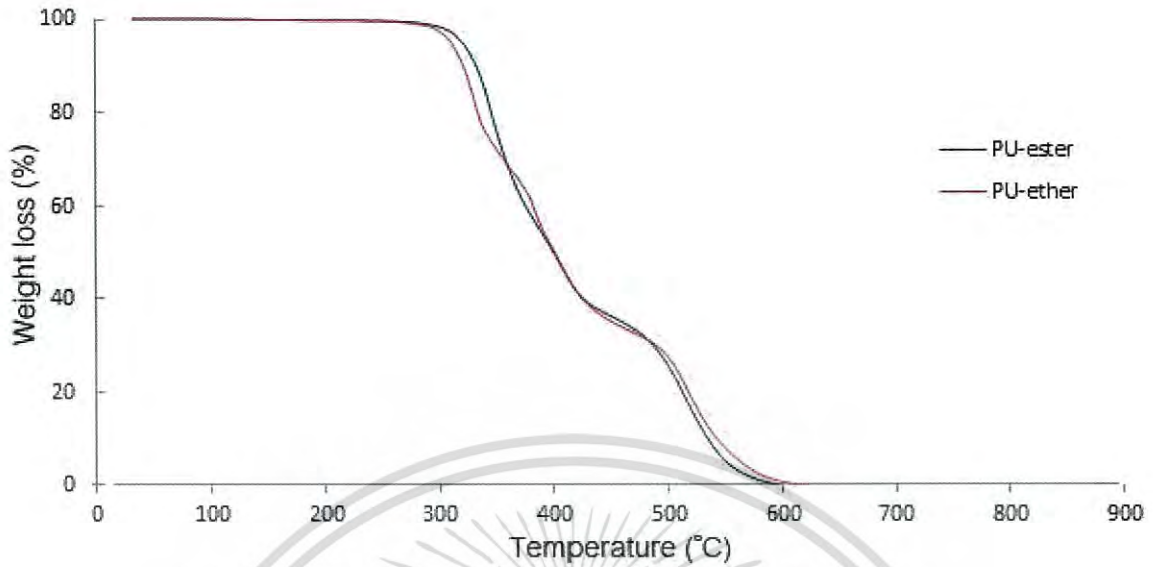
4.1 การวิเคราะห์ PU-ester และ PU-ether

4.1.1 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วย TGA

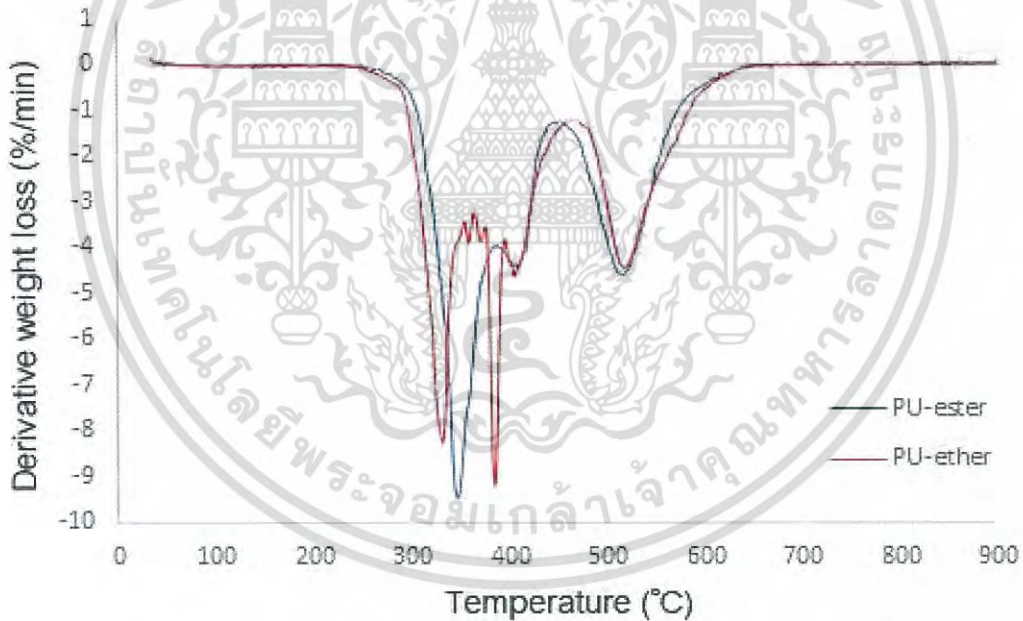
1. ภายใต้บรรยากาศก๊าซออกซิเจน

จากภาพที่ 4.1 แสดงกราฟ TGA ของ PU-ester และ PU-ether ภายใต้บรรยากาศก๊าซออกซิเจน PU-ester มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ $T_{d0.05}$ (อุณหภูมิที่น้ำหนักหายไป 5%) = 320.93 °C และ PU-ether พบ $T_{d0.05} = 311.22$ °C แสดงให้เห็นว่า PU-ester มีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงกว่า PU-ether จากภาพที่ 4.2 กราฟ DTG ของ PU-ether และ PU-ether ปรากฏพีคการสลายตัวหลายพีค ซึ่งแสดงถึงกระบวนการสลายตัวแบบหลายขั้นตอนของทั้ง PU-ester และ PU-ether เนื่องจากการให้ความร้อนในบรรยากาศก๊าซออกซิเจนสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของ PU อาจเกิดการตัดขาดสายโซ่โมเลกุลหรืออาจเกิดปฏิกิริยากับหมู่ ester หรือ ether ต่อไปได้นั่นเอง

การที่ PU-ester เริ่มมีการสลายตัวภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิสูงกว่า PU-ether เล็กน้อย อาจเนื่องมาจากหมู่เอสเทอร์สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลสูงกว่า และเมื่อทำการเปรียบเทียบ $T_{d0.05}$ ระหว่างภายใต้บรรยากาศก๊าซออกซิเจนกับไนโตรเจน พบว่ามีค่า $T_{d0.05}$ ที่ใกล้เคียงกัน แต่โดยทั่วไปแล้วภายใต้บรรยากาศออกซิเจน น่าจะมีอุณหภูมิการสลายตัวที่ต่ำกว่า เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน แต่เนื่องจากในกระบวนการผลิตเม็ด PU ผู้ผลิตมีการใส่สารเติมแต่ง UV-stabilizer ลงไป จึงอาจส่งผลให้ PU-ester และ PU-ether มีความต้านทานการสลายตัวภายใต้บรรยากาศออกซิเจนได้ใกล้เคียงกับบรรยากาศไนโตรเจนนั่นเอง



ภาพที่ 4.1 กราฟ TGA ของ PU-ester และ PU-ether ในบรรยากาศ O_2

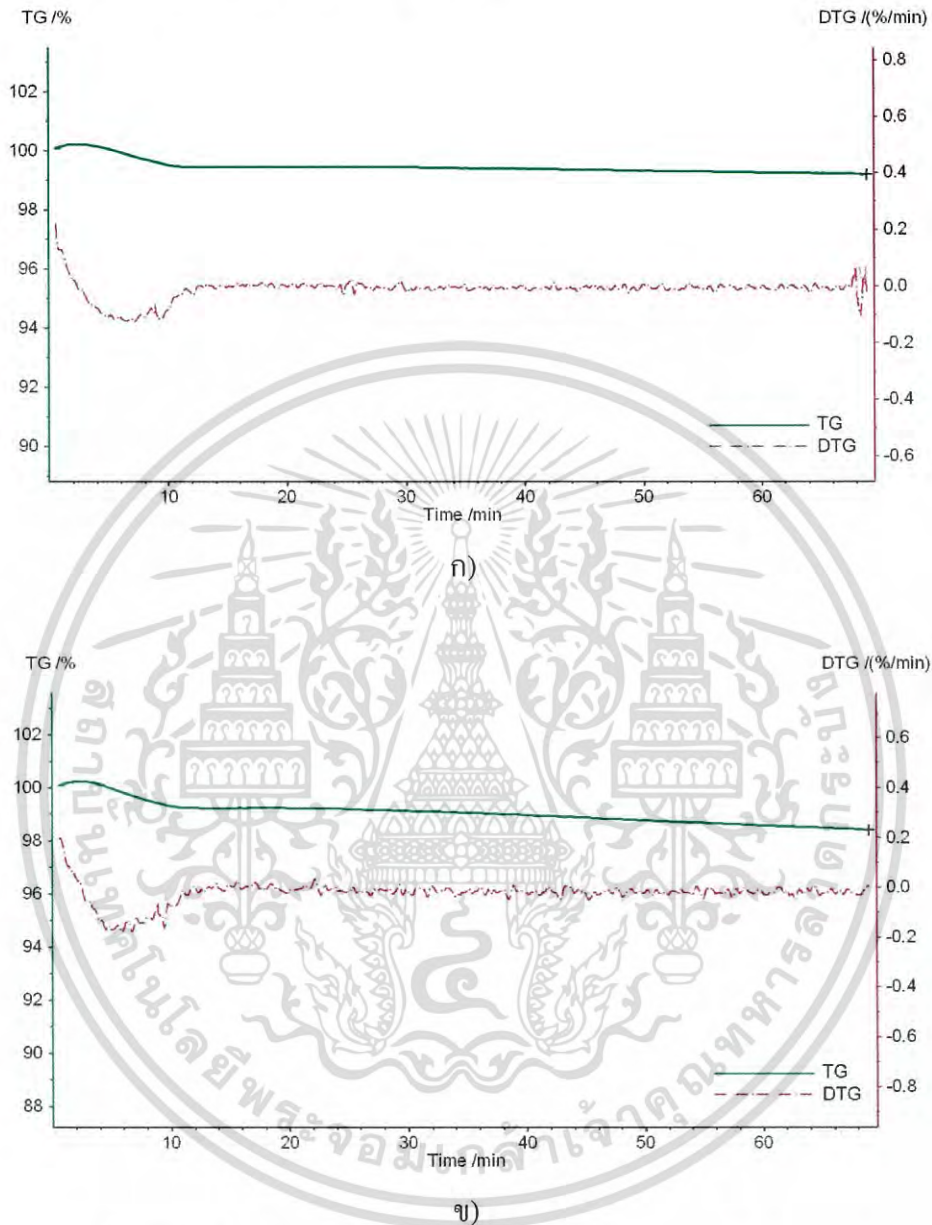


ภาพที่ 4.2 กราฟ DTG ของ PU-ester และ PU-ether ในบรรยากาศ O_2

2. Isothermal ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน

จากผลการศึกษากราฟ TGA ของ PU-ester และ PU-ether ภายใต้บรรยากาศออกซิเจนพบว่า PU ทั้ง 2 ชนิดสามารถทนต่อการสลายตัวได้ถึง $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ จึงทำการทดสอบแบบ Isothermal (ทดสอบการสลายตัวที่อุณหภูมิคงที่) ที่ $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเป็นอุณหภูมิสูงสุดที่จะใช้ในศึกษาการเตรียมนาโนคอมพอสิตในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่นิยมนำไปเผยแพร่หรือนำไปใช้ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานวิจัยนี้ เพื่อศึกษาว่าระยะเวลาการให้ความร้อนจะส่งผลต่อ PU-ester และ PU-ether อย่างไร โดยกำหนดระยะเวลาทดสอบ 60 นาที ได้ผลการทดสอบดังภาพที่ 4.3



ภาพที่ 4.3 กราฟ TGA แบบ isothermal ของ: ก) PU-ester และ ข) PU-ether

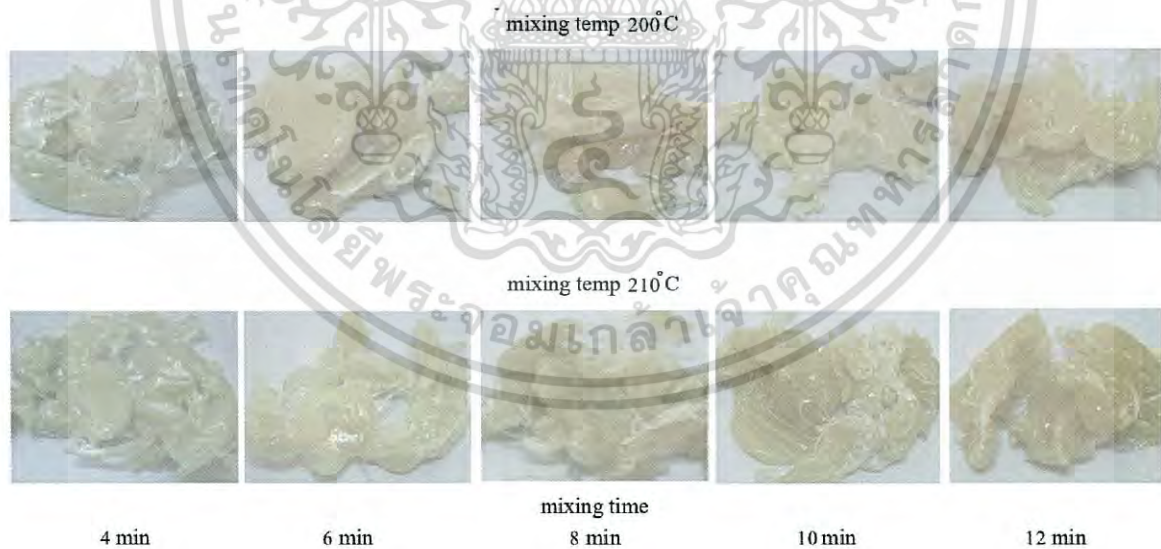
จากภาพที่ 4.3 (ก) กราฟ TGA ของ PU-ester ในช่วงแรกน้ำหนักหายไป 0.61% ที่อุณหภูมิ 212 °C ใช้ระยะเวลา 11.94 นาที และหลังจากนั้นกราฟมีลักษณะเป็นเส้นตรง โดยมีแนวโน้มน้ำหนักลดลงตลอดกราฟเล็กน้อย ซึ่งในช่วงหลังนี้ น้ำหนักของ PU-ester หายไป 0.26% ตลอดการทดลองเป็นเวลา 60 นาที ทำให้น้ำหนัก PU-ester หายไปตลอดการทดสอบรวมทั้งสิ้น 0.87% คาดว่าในช่วงแรกนั้นเป็นการระเหยของน้ำ (เมื่อดูความชื้นในขั้นตอนการเก็บรักษาก่อนนำไปทดสอบ) ดังนั้นน้ำหนักแท้จริงของ PU-ester ที่หายไปคือ 0.26% ได้รับความรู้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในภาพที่ 4.3 (ข) กราฟ TGA ของ PU-ether จะคล้ายคลึงกับกราฟของ PU-ester โดยในช่วงแรกน้ำหนักหายไป 0.83% ที่อุณหภูมิ 213 °C ใช้ระยะเวลา 11.35 นาที และหลังจากนั้นกราฟมีลักษณะเป็นเส้นตรง มีแนวโน้มน้ำหนักลดลงตลอดกราฟเล็กน้อย ซึ่งในช่วงหลังนี้ น้ำหนักของ PU-ether หายไป 0.83% ตลอดการทดลองน้ำหนัก PU-ester หายไปรวมทั้งสิ้น 1.66% ซึ่งก็คาดว่าในช่วงแรกนั้นเป็นการระเหยของน้ำเช่นเดียวกับที่เกิดใน PU-ester ดังนั้นน้ำหนักแท้จริงของ PU-ether ที่หายไปคือ 0.83%

จากที่กล่าวมาข้างต้นสรุปได้ว่า จากการทดสอบ Isothermal ที่ 210°C เป็นระยะเวลา 60 นาที พบว่า PU ทั้งสองชนิดนี้มีน้ำหนักหายไปน้อยกว่า 1% จึงถือว่าที่อุณหภูมิ 210°C สามารถนำไปใช้เตรียมวัสดุ PU-ester และ PU-ether นาโนคอมพอสิตได้โดยไม่เกิดการเสียดสภาพ

4.1.2 การทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีด้วยสายตา

ทำการทดสอบและสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของ PU-ester และ PU-ether ด้วยสายตา หลังจากให้ความร้อนและแรงเฉือนด้วยเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิ 200 – 210°C ในช่วงเวลาการผสมที่ 4, 6, 8, 10 และ 12 นาที โดยทำการเทียบการเปลี่ยนแปลงของสีกับ PU ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 2 นาที ผลการเปลี่ยนแปลงสีที่เกิดขึ้น แสดงในภาพที่ 4.4 – 4.6



ภาพที่ 4.4 การเปลี่ยนแปลงสีของ PU-ester

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.5 การเปลี่ยนแปลงสีของ PU-ether



ก) ข)

ภาพที่ 4.6 การเปลี่ยนแปลงสีของ: ก) PU-ester และ ข) PU-ether

เมื่อนำชิ้นงานตัวอย่างของ PU-ester และ PU-ether มาเทียบกับสีของชิ้นงานมาตรฐาน พบว่าที่อุณหภูมิ 200 °C เมื่อใช้เวลาในการผสม 4, 6, 8, 10 และ 12 นาที สีของชิ้นงานตัวอย่าง ทั้ง PU-ester และ PU-ether ไม่มีการเปลี่ยนสีอย่างชัดเจน ดังนั้นจึงสามารถเตรียมคอมพอสิตได้ที่อุณหภูมิ 200 °C โดยใช้เวลาการผสมได้ถึง 12 นาที โดยที่ PU เมทริกซ์ไม่มีการเสียหาย แต่ที่อุณหภูมิ 210 °C สีของชิ้นงานตัวอย่าง PU-ester มีการเปลี่ยนแปลงสีอย่างชัดเจนที่เวลาในการผสม 12 นาที การที่สีของชิ้นงานเข้มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดนั้นแสดงถึงการเสียหาย (degradation) ที่เกิดขึ้นหลังจากโดนความร้อน ดังนั้นจึงไม่ใช่สถานะนี้ในการเตรียม PU-ester /MWCNT นาโนคอมพอสิต ส่วนสีของชิ้นงานตัวอย่าง PU-ether มีการเปลี่ยนแปลงสีอย่างชัดเจนตั้งแต่เวลาในการผสมที่ 10 นาที ดังนั้นจึงทำการเตรียม PU-ether/MWCNT นาโนคอมพอสิตที่อุณหภูมิ 210 °C ด้วยเวลาสูงสุดที่ 8 นาทีเท่านั้นเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อพิจารณาผลการทดสอบ TGA เม็ด PU-ester และ PU-ether ที่เกิดการเสียดสภาพในบรรยากาศออกซิเจน $T_{d0.05}$ ที่ 320.9°C และ 311.2°C ตามลำดับ และจากผลการทดสอบ isothermal ที่อุณหภูมิ 210°C เป็นเวลา 60 นาที พบว่า PU-ester และ PU-ether ไม่เกิดการเสียดสภาพ แต่จากการสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีหลังจากให้ความร้อนด้วยเครื่องผสมระบบปิด พบการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 210°C ของ PU-ester และ PU-ether ที่ 12 และ 8 นาที ตามลำดับ ผลที่เกิดขึ้นนี้อาจสืบเนื่องมาจากสภาวะในเครื่องผสมระบบปิดมีทั้งความร้อนและแรงเฉือน จึงทำให้เกิดการเสียดสภาพของ PU ที่อุณหภูมิและเวลาดำกว่าอุณหภูมิและเวลาที่ได้จากผลการทดสอบด้วยเครื่อง TGA

4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติของพอลิยูรีเทนนาโนคอมพอสิต

4.2.1 ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

พอลิยูรีเทนจัดเป็น block copolymer ที่ประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก คือ โครงสร้างส่วนนุ่มและโครงสร้างส่วนแข็ง ซึ่งทั้งสองส่วนนี้มีขอบเขตความสามารถในการเข้ากันได้จำกัด จึงทำให้เกิดลักษณะพื้นฐานทั้งแบบ microphase separation (โครงสร้างส่วนนุ่มและส่วนแข็งแยกส่วนกัน) และแบบ microphase mixing (โครงสร้างทั้งสองผสมกันอยู่) ดังนั้นเมื่อทำการวิเคราะห์ PU ด้วยเทคนิค DSC ทำให้สามารถพบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนต่างๆ ได้ดังนี้ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างส่วนนุ่ม ($T_{g(SS)}$), อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างส่วนแข็ง ($T_{g(HS)}$), อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างผสมระหว่างส่วนนุ่มและส่วนแข็ง ($T_{g(MP)}$), อุณหภูมิที่เกิด microphase separation (T_{MST}) ที่อุณหภูมินี้โครงสร้างส่วนนุ่มและส่วนแข็งจะเกิดการแยกส่วนกันออกไป และอุณหภูมิที่เกิด microphase mixing (T_{MMT}) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ผลึกในโครงสร้างส่วนแข็งสลายตัวและผสมเป็นเนื้อเดียวกันกับโครงสร้างส่วนนุ่ม

ในการทดสอบจะกำหนดสภาวะการทดสอบแบบ heat-cool-heat ซึ่งในขั้นตอนการให้ความร้อนจะสามารถพบค่า $T_{g(SS)}$, $T_{g(MP)}$, $T_{g(HS)}$, T_{MMT} และพลังงานที่ใช้ในการเกิด microphase mixing (ΔH_{MMT}) ส่วนในขั้นตอนการหล่อเย็นจะสามารถพบค่า T_{MST} และพลังงานที่ใช้ในการเกิด microphase separation (ΔH_{MST}) ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ของ PU-ester/ MWCNT และ PU-ether/ MWCNT นาโนคอมพอสิต แสดงดังตารางที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ DSC ของ PU-ester/ MWCNT นาโนคอมพอสิต

สูตร	ความร้อนครั้งที่ 1				หลอมเย็น		ความร้อนครั้งที่ 2		
	$T_{g(SS)}$	$T_{g(MP)}$	T_{MMT}	$\Delta H_{(MMT)}$	T_{MST}	$\Delta H_{(MST)}$	$T_{g(SS)}$	T_{MMT}	$\Delta H_{(MMT)}$
PU-ester	-19.1	-	116.7	20.1	79.6	10.6	-10.9	160.0	10.8
ester200-4	-25.3	60.1	179.5	8.6	133.0	10.8	-18.7	180.7	7.1
ester200-6	-25.8	59.9	176.7	5.4	134.3	11.4	-17.9	180.8	7.4
ester200-8	-25.0	60.8	181.8	7.0	132.1	10.3	-17.5	180.7	5.2
ester200-10	-24.7	60.7	178.8	4.6	135.1	11.4	-18.5	180.7	7.3
ester200-12	-24.0	60.4	188.8	5.4	133.6	11.1	-16.0	180.2	5.8
ester210-4	-24.4	61.0	189.2	5.1	133.8	11.5	-19.3	180.5	7.7
ester210-6	-21.4	58.8	171.7	7.9	134.5	11.0	-17.6	180.0	9.3
ester210-8	-25.2	58.9	175.2	8.2	137.6	12.3	-17.7	180.6	9.4
ester210-10	-27.0	59.8	180.7	9.0	138.0	12.7	-18.1	180.3	8.4

หมายเหตุ:

- $T_{g(SS)}$ คือ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างส่วนนิ่ม ($^{\circ}C$)
 $T_{g(HS)}$ คือ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างส่วนแข็ง ($^{\circ}C$)
 $T_{g(MP)}$ คือ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างผสมส่วนนิ่มและส่วนแข็ง ($^{\circ}C$)
 T_{MMT} คือ อุณหภูมิการเกิด *microphase mixing* ($^{\circ}C$)
 T_{MST} คือ อุณหภูมิการเกิด *microphase separation* ($^{\circ}C$)
 $\Delta H_{(MMT)}$ คือ พลังงานที่ใช้ในการเกิด *microphase mixing* (J/g)
 $\Delta H_{(MST)}$ คือ พลังงานที่ใช้ในการเกิด *microphase separation* (J/g)

จากตารางที่ 4.1 คือผลการวิเคราะห์ DSC ของชิ้นงาน PU-ester/ MWCNT นาโนคอมพอสิต โดยค่า $\Delta H_{(MMT)}$ คือค่าพลังงานที่ใช้ในการหลอมให้โครงสร้างส่วนแข็งและโครงสร้างส่วนนิ่มมาผสมกัน ถ้าหากวัสดุมีความเป็นผลึกมาก ค่า $\Delta H_{(MMT)}$ ก็จะสูงตามไปด้วย จากตารางพบว่า $\Delta H_{(MMT)}$ ของ PU-ester มีค่าสูง แต่เมื่อทำเป็นนาโนคอมพอสิตค่า $\Delta H_{(MMT)}$ ต่ำลง แสดงว่า MWCNT ที่เติมลงไปจะเข้าไปกระจายในโครงสร้างส่วนแข็ง ทำให้ขัดขวางการเกิดผลึกค่า $\Delta H_{(MMT)}$ จึงต่ำลง

โดยทั่วไปแล้วพอลิยูริเทนจะมีส่วนออสฐานของโครงสร้างส่วนแข็งและโครงสร้างส่วนนิ่มที่ผสมอยู่ด้วยกัน เมื่อเติม MWCNT เข้าไปกระจายในโครงสร้างส่วนแข็งของ PU-ester จึงทำให้โครงสร้างส่วนนิ่มแยกตัวออกมา ส่งผลให้ค่า $T_{g(SS)}$ ของ PU-ester นาโนคอมพอสิตต่ำกว่า $T_{g(SS)}$ ของ PU-ester หากพิจารณาอุณหภูมิการเตรียมนาโนคอมพอสิตที่ 200 และ 210 $^{\circ}C$ ถึงแม้จะใช้เวลาในการผสมนาน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ส่งมอบไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับผูกพันไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขึ้นแต่ค่า $T_{g(SS)}$ ไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ 200 และ 210°C เวลาในการผสม ไม่มีผลต่อการกระจายตัวของ MWCNT ใน PU-ester

ในขั้นตอนการหล่อเย็นจะพบค่า T_{MST} จากเดิม PU-ester มีค่า T_{MST} ประมาณ 80 °C แต่เมื่อใส่ MWCNT เข้าไป T_{MST} จะมีค่าเพิ่มขึ้นมากกว่า 50°C ส่วนการให้ความร้อนครั้งที่สองพบค่า T_{MMT} ของ PU-ester ที่ประมาณ 160°C แต่เมื่อใส่ MWCNT เข้าไป ส่งผลให้ T_{MMT} มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 180°C ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการเติม MWCNT ลงไปส่งผลทำให้ PU-ester นาโนคอมพอลิเมอร์มีอุณหภูมิการหลอมเหลวเพิ่มสูงขึ้น 20°C

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ DSC ของ PU-ether/ MWCNT นาโนคอมพอลิเมอร์

สูตร	ความร้อนครั้งที่ 1				หล่อเย็น		ความร้อนครั้งที่ 2		
	$T_{g(SS)}$	$T_{g(MP)}$	T_{MMT}	$\Delta H_{(MMT)}$	T_{MST}	$\Delta H_{(MST)}$	$T_{g(SS)}$	T_{MMT}	$\Delta H_{(MMT)}$
PU-ether	-	-	170.5	0.5	98.0	10.9	-	177.5	26.0
ether200-4	-	62.8	202.3	7.1	151.7	12.8	-	194.5	9.1
ether200-6	-	64.6	204.1	8.9	153.2	12.7	-	194.5	9.1
ether200-8	-	61.6	204.0	8.9	154.5	13.9	-	194.8	10.3
ether200-10	-	61.3	198.2	9.6	156.3	14.3	-	194.5	8.9
ether200-12	-	61.0	201.1	8.8	155.7	13.9	-	194.5	9.4
ether210-4	-	61.6	196.5	8.4	150.8	12.6	-	194.5	8.3
ether210-6	-	61.5	203.9	9.2	154.0	13.2	-	194.8	9.6
ether210-8	-21.1	62.0	161.4	7.4	135.8	11.9	18.9	180.9	7.7

หมายเหตุ:

- $T_{g(SS)}$ คือ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างส่วนนิ่ม (°C)
- $T_{g(HS)}$ คือ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างส่วนแข็ง (°C)
- $T_{g(MP)}$ คือ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างผสมส่วนนิ่มและส่วนแข็ง (°C)
- T_{MMT} คือ อุณหภูมิการเกิด *microphase mixing* (°C)
- T_{MST} คือ อุณหภูมิการเกิด *microphase separation* (°C)
- $\Delta H_{(MMT)}$ คือ พลังงานที่ใช้ในการเกิด *microphase mixing* (J/g)
- $\Delta H_{(MST)}$ คือ พลังงานที่ใช้ในการเกิด *microphase separation* (J/g)

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์กราฟ DSC ของ PU-ether/ MWCNT นาโนคอมพอลิเมอร์

จากค่า $\Delta H_{(MMT)}$ ในตารางพบว่า PU-ether/ MWCNT นาโนคอมพอลิเมอร์มีค่า $\Delta H_{(MMT)}$ สูงกว่าค่า $\Delta H_{(MMT)}$ ของเอ็กสาร์เป็นเอ็กสาร์ที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PU-ether ที่ไม่มีการเติมสารตัวเติม แสดงว่าการใส่ MWCNT เข้าไปจะไม่ไปขัดขวางการเกิดผลึกของโครงสร้างส่วนแข็งใน PU-ether จึงเป็นไปได้ว่า MWCNT ไปกระจายตัวในโครงสร้างส่วนนุ่ม โดยที่อุณหภูมิ 200 และ 210°C พบว่าค่า $\Delta H_{(MMT)}$ มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเวลาในการผสมนานขึ้น ยกเว้น ether 210-8 มีค่า $\Delta H_{(MMT)}$ ต่ำกว่าสูตรอื่นๆ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการเตรียม PU-ether/ MWCNT นาโนคอมพอสิตที่อุณหภูมิ 200 และ 210°C จะทำให้ MWCNT สามารถกระจายตัวในโครงสร้างส่วนนุ่มได้ดีขึ้น เมื่อใช้เวลาในการผสมนานขึ้น

จากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของ PU-ether ที่ไม่มีการเติม MWCNT ลงไป พบว่าไม่สามารถตรวจวัดหา $T_g(SS)$ และ $T_g(MP)$ ได้ และเมื่อพิจารณาอุณหภูมิการผสมที่ 200 และ 210°C ก็พบเพียงค่า $T_g(MP)$ แต่ไม่พบ $T_g(SS)$ โดยค่า $T_g(MP)$ ใน PU-ether นาโนคอมพอสิตที่สภาวะการเตรียมที่อุณหภูมิ 200 °C ไม่พบความแตกต่างกันอย่างมีนัยยะสำคัญ แต่ที่อุณหภูมิ 210 °C ค่า $T_g(MP)$ มีแนวโน้มสูงขึ้น สามารถอธิบายได้ว่าโครงสร้างส่วนนุ่มที่มี MWCNT กระจายตัวอยู่มีการแยกตัวออกมากขึ้นเมื่อเวลาในการผสมนานขึ้น ทำให้ในวัฏภาคผสมที่มีโครงสร้างส่วนแข็งและส่วนนุ่มผสมกันอยู่มีสัดส่วนของโครงสร้างส่วนนุ่มลดลง จึงต้องใช้อุณหภูมิในการขยับสายโซ่พอลิเมอร์ที่สูงขึ้นนั่นเอง และที่ ether 210-8 มีการพบทั้ง $T_g(SS)$ และ $T_g(MP)$ ซึ่งแตกต่างจากสูตรอื่นๆอย่างเห็นได้ชัด จึงอาจเป็นไปได้ว่า MWCNT มีกระจายอยู่ในระหว่างรอยต่อของโครงสร้างส่วนนุ่มและโครงสร้างส่วนแข็ง จึงทำให้ปรากฏค่า $T_g(SS)$ และ $T_g(MP)$ ซึ่งถ้าหาก MWCNT กระจายอยู่ระหว่างโครงสร้างส่วนแข็งและโครงสร้างส่วนนุ่ม ก็จะทำให้บริเวณนั้นมีความเข้มข้นของ MWCNT สูง จึงคาดว่าจะส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น

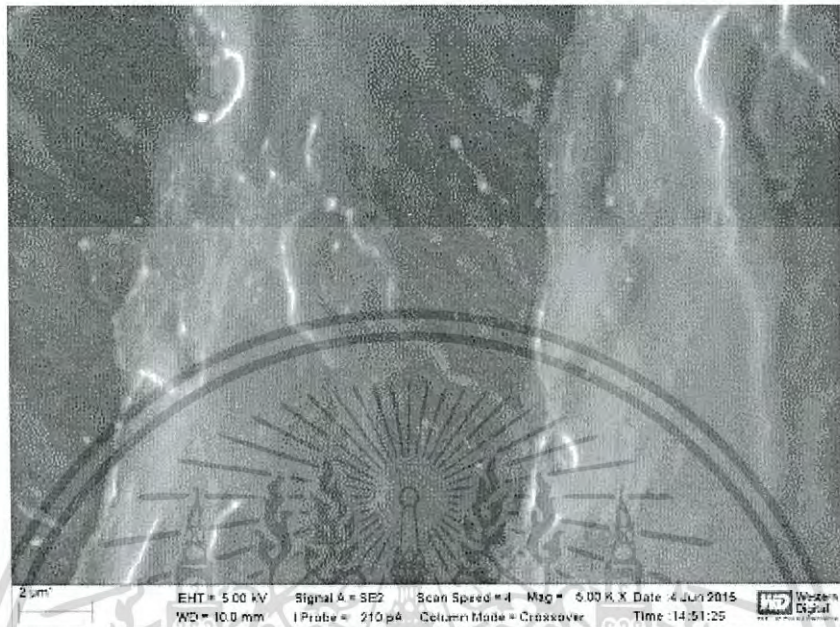
ในขั้นตอนการหล่อเย็นพบค่า T_{MST} จากเดิม PU-ether มีค่า T_{MST} ประมาณ 100°C แต่เมื่อใส่ MWCNT เข้าไป T_{MST} จะมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 50°C ส่วนในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองพบค่า T_{MMT} ซึ่ง PU-ether มีค่า T_{MMT} ประมาณ 178 °C แต่เมื่อใส่ MWCNT เข้าไปทำให้ T_{MMT} มีค่าเป็น 195 °C ดังนั้นเมื่อเติม MWCNT ลงไปส่งผลทำให้ PU-ester นาโนคอมพอสิตมีอุณหภูมิการหลอมเหลวเพิ่มขึ้น 17 °C

4.2.2 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย FESEM

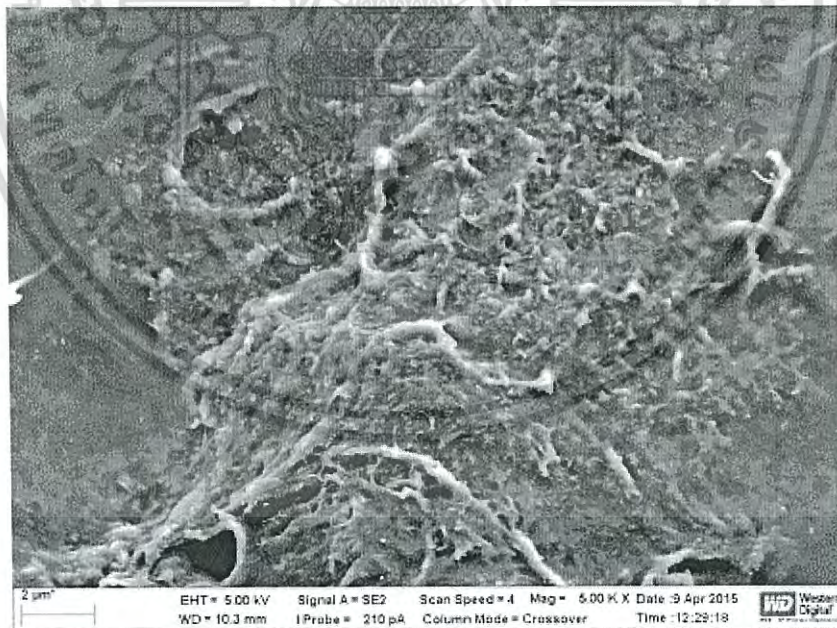
ในงานวิจัยนี้ใช้ FESEM เพื่อศึกษาการกระจายตัวของอนุภาค MWCNT ในวัสดุพอลิยูรีเทน นาโนคอมพอสิตให้ผลการวิเคราะห์ ดังภาพที่ 4.7 ถึง 4.8 โดยบริเวณที่เป็นจุดสว่าง คือ MWCNT ภาพที่ 4.7 แสดงการกระจายตัวของ MWCNT ใน PU-ester นาโนคอมพอสิตที่อุณหภูมิ 210°C โดยภาพ ก) และ ข) เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเตรียมคอมพอลิตที่ใช้เวลาในการผสมที่ 4 และ 12 นาทีตามลำดับ จะสังเกตเห็นว่า MWCNT สามารถกระจายตัวได้ดีในพอลิยูรีเทนนาโนคอมพอลิต



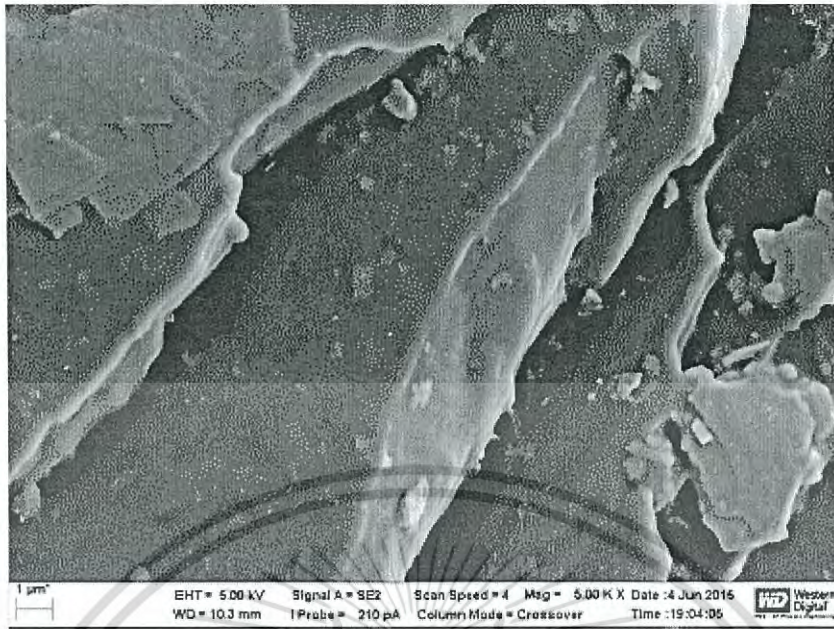
ก)



ข)

ภาพที่ 4.7 ภาพ FESEM ที่กำลังขยาย 5000 เท่าของ: ก) ester 210-4 และ ข) ester 210-10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ก)



ข)

ภาพที่ 4.8 ภาพ FESEM ที่กำลังขยาย 5000 เท่าของ: ก) ether 210-4 และ ข) ether 210-8

ส่วนภาพที่ 4.8 เป็นการเปรียบเทียบการกระจายตัวของ MWCNT ในชิ้นงาน PU-ether/MWCNT นาโนคอมพอสิต โดยภาพ ก) และ ข) เป็นการเตรียมคอมพอสิตที่ใช้เวลาในการผสมที่ 4 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และ 8 นาทีตามลำดับ จะพบว่า MWCNT สามารถกระจายตัวได้ดีทั้งที่ใช้ระยะเวลาการเตรียมที่สั้น (4 นาที) และระยะเวลาการเตรียมที่ยาว (8 นาที)

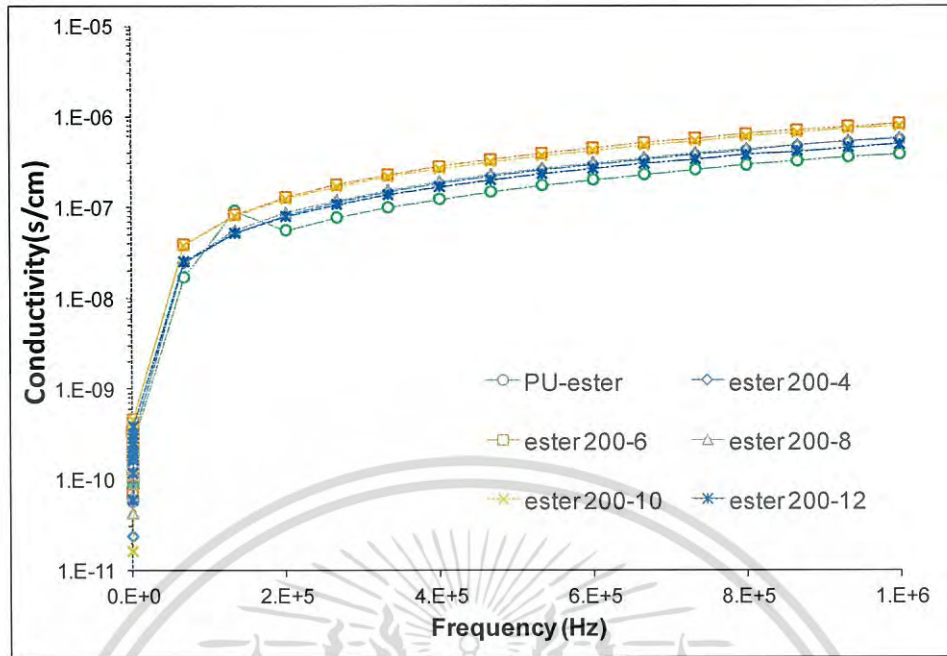
จากงานวิจัยก่อนหน้าที่ทำการศึกษาการกระจายตัวของ MWCNT ที่อุณหภูมิ 190°C [10] พบว่าที่อุณหภูมิการเตรียม PU-ether นาโนคอมพอสิตที่ 190°C สูตรที่ใช้เวลาในการผสมสั้น (ether 190-4) พบทั้งส่วนที่ MWCNT กระจายตัวและส่วนที่เกาะกันเป็นกลุ่มอยู่ (aggregate) แต่เมื่อใช้เวลาในการผสมนานขึ้นเป็น 12 นาที (ether 190-12) จะเห็นได้ว่า MWCNT มีการกระจายตัวที่ดีกว่า ไม่พบกลุ่มก้อนของ aggregation ส่วนใน PU-ester/MWCNT นาโนคอมพอสิตสามารถพบการกระจายตัวของ MWCNT ที่ดีตั้งแต่สภาวะการผสมที่ 190°C เวลา 4 นาที ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ในการใช้ช่วงเวลาการผสมที่สั้น (4 นาที) ที่อุณหภูมิต่ำ (190°C) MWCNT มีการกระจายตัวใน PU-ether ไม่ดี ยังคงมีที่บางส่วนที่เกาะกลุ่มกันเป็นก้อนอยู่ แต่เมื่อใช้เวลาในการผสมนานขึ้น MWCNT จะเกิดการกระจายตัวได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ PU-ether มีค่า Melt flow index ที่ต่ำกว่า PU-ester แสดงถึงการมีความสามารถในการไหลของ PU-ether หลวมเหลวที่ต่ำกว่า PU-ester หลวมเหลวนั่นเอง นอกจากนี้จากผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วย DSC พบว่า PU-ester/ MWCNT นาโนคอมพอสิต มีอุณหภูมิการเกิด microphase mixing ที่ต่ำกว่า PU-ether/MWCNT นาโนคอมพอสิต ทำให้ PU-ether ต้องการพลังงานที่มากกว่าในการทำให้เกิดการหลอมเหลวของโครงสร้างส่วนแข็งและส่วนนิ่ม เพื่อให้สามารถผสมเข้ากับ MWCNT ได้ดี

4.2.3 ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง LCR meter

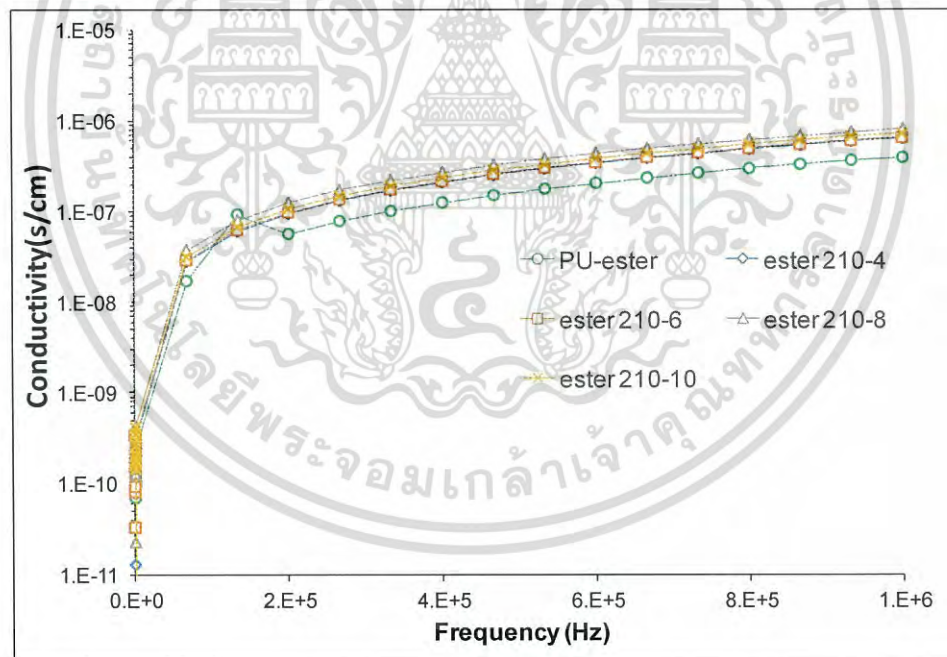
เมื่อศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของ PU-ester/ MWCNT และ PU-ether/ MWCNT นาโนคอมพอสิต โดยหาค่าการนำไฟฟ้าที่ความถี่ 20 ถึง 1×10^6 Hz ดังแสดงในภาพที่ 4.9 และ 4.10 ตามลำดับ พบว่าค่านำไฟฟ้าของทุกสภาวะการเตรียมทั้ง PU-ester และ PU-ether นาโนคอมพอสิตเพิ่มขึ้นตามความถี่ที่เพิ่มขึ้น จนค่านำไฟฟ้าเริ่มคงที่ที่ความถี่ 70 KHz

เพื่อทำการเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของพอลิยูรีเทนนาโนคอมพอสิตในสภาวะการเตรียมที่ต่างกัน จึงนำเอาค่านำไฟฟ้าที่ความถี่ 200 KHz ซึ่งเป็นช่วงที่ค่านำไฟฟ้าไม่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ มาเขียนกราฟเพื่อทำการเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าที่เวลาการผสมต่างๆ โดยแสดงในภาพที่ 4.11 ของ PU-ester/MWCNT นาโนคอมพอสิต และภาพที่ 4.12 ของ PU-ether/ MWCNT นาโนคอมพอสิต ซึ่งค่าการนำไฟฟ้ามีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อใช้เวลาในการผสมนานขึ้น ส่วน PU-ether/ MWCNT นาโนคอมพอสิตค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่เวลาการผสมที่ 8 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



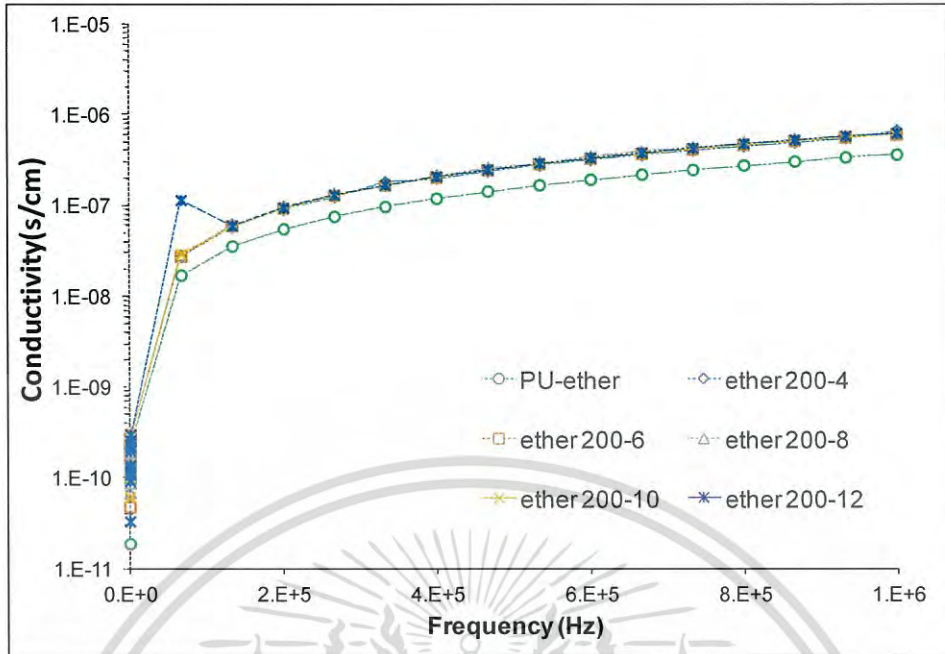
ก)



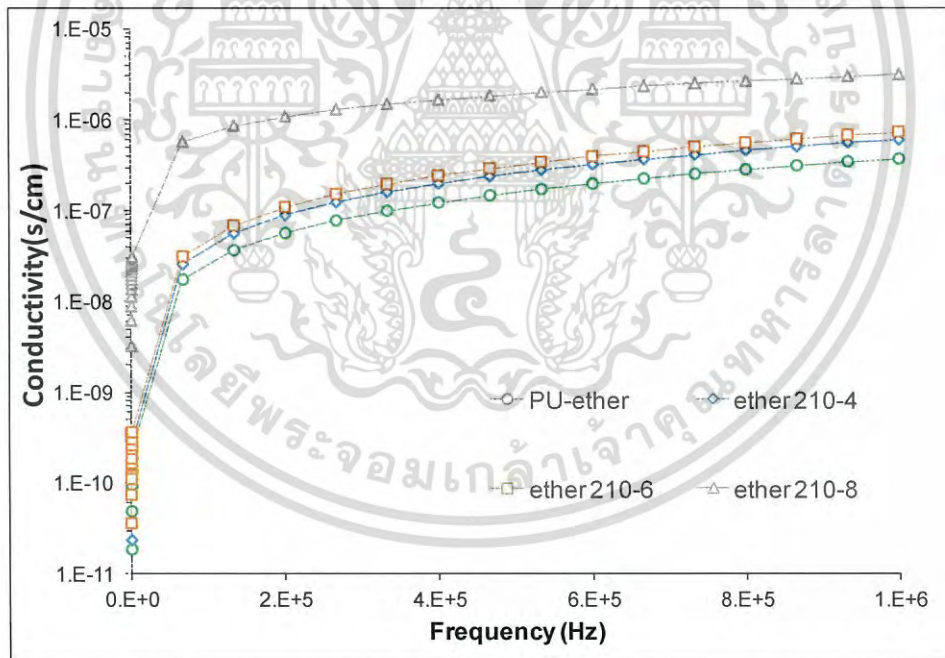
ข)

ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับความถี่ของ PU-ester นาโนคอมพอสิตเตรียม ที่อุณหภูมิ: ก) 200°C และ (b) 210°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



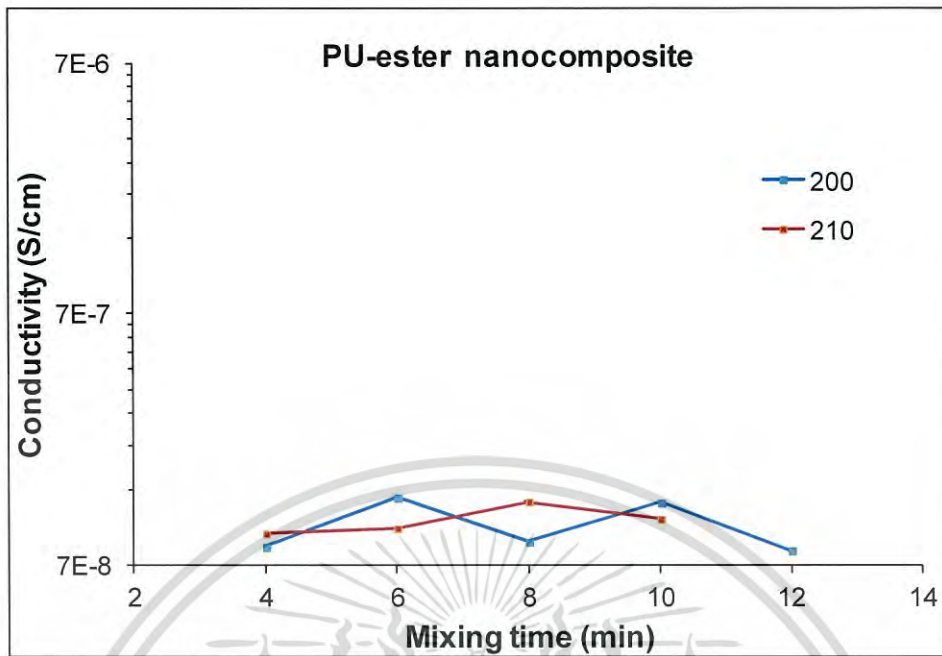
ก)



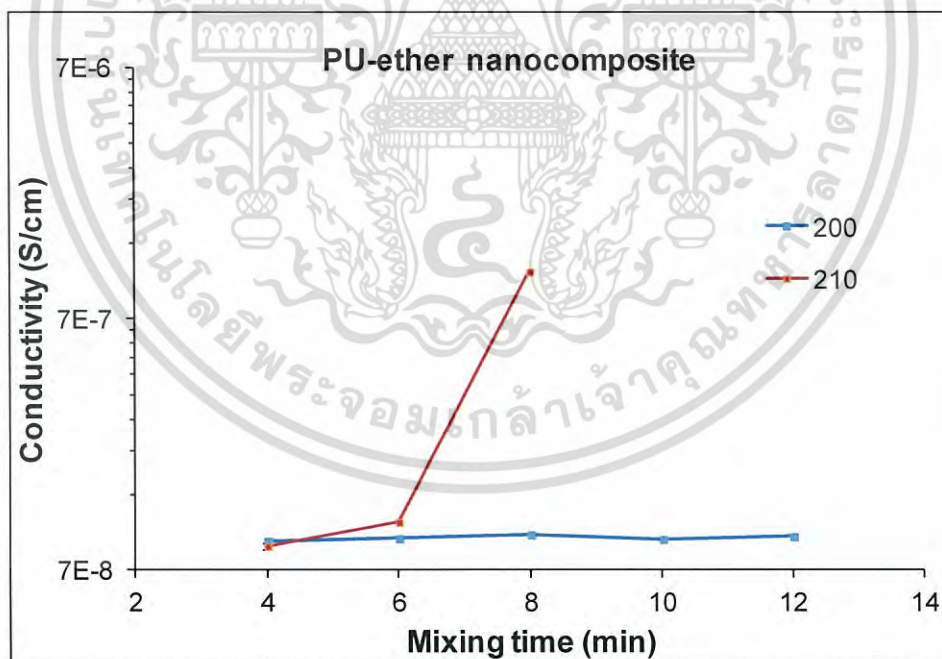
ข)

ภาพที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับความถี่ของ PU-ether นาโนคอมพอสิต
เตรียมที่อุณหภูมิ: ก) 200°C และ (b) 210°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับเวลาการผสมของ PU-ester นาโนคอมพอสิต



ภาพที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับเวลาการผสมของ PU-ether นาโนคอมพอสิต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าการนำไฟฟ้าของ PU-ester/ MWCNT นาโนคอมพอสิต ดังแสดงในกราฟภาพที่ 4.11 แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิการเตรียมนาโนคอมพอสิตที่ 200°C และ 210°C แม้จะใช้เวลาการผสมต่างกัน แต่ค่าการนำไฟฟ้าไม่มีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยมีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ที่ประมาณ 1.2×10^{-7} S/cm ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์จาก DSC และ FESEM ที่ไม่พบความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญในการกระจายตัวของ MWCNT ในสภาวะการเตรียมที่อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างกัน

จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ของค่าการนำไฟฟ้าของ PU-ether/ MWCNT นาโนคอมพอสิต กับเวลาการผสม ดังในภาพที่ 4.12 ที่อุณหภูมิ 200 °C เวลาในการผสมต่างกันกลับพบค่าการนำไฟฟ้าที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ส่วนที่อุณหภูมิ 210 °C ค่าการนำไฟฟ้ามีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่อใช้เวลาในการผสมนานขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่เวลาในการผสม 8 นาที (ether 210-8) พบว่าค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 1.08×10^{-6} S/cm ซึ่งมีค่าเพิ่มสูงขึ้นถึง 1 magnitude เมื่อเทียบกับค่าการนำไฟฟ้าที่ได้จากการเตรียมด้วยสภาวะอื่น (จากการทดสอบค่าการนำไฟฟ้าที่ ether 210-10 และ 210-12 ค่าการนำไฟฟ้ากลับต่ำลง แต่เนื่องจากที่อุณหภูมิและเวลาการเตรียมเหล่านี้ PU-ether สังเกตการเปลี่ยนสีอย่างชัดเจน ดังที่แสดงในผลการทดลองที่ 4.1.2 จึงไม่นำมารายงานในกราฟความสัมพันธ์) และจากผลการวิเคราะห์ DSC มีเพียงอุณหภูมิ 210 °C เวลา 8 นาทีเท่านั้นที่พบ $T_{g(SS)}$ และสูตร ether 210-8 ก็มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด เนื่องจาก MWCNT กระจายในพื้นที่ระหว่างรอยต่อวัฏภาค โครงสร้างส่วนแข็งและโครงสร้างส่วนนิ่ม จึงทำให้ความเข้มข้นของ MWCNT ในบริเวณนั้นสูง ส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิ (200 – 210°C) และเวลา (4 – 12 นาที) ในการเตรียมนาโนคอมพอสิตแบบหลอมเหลวที่มีผลต่อการกระจายตัวของ MWCNT ในพอลิยูรีเทนที่มีโครงสร้างส่วนนึ่งเป็น polyester หรือ polyether เมื่อทดสอบขอบเขตของอุณหภูมิและเวลาที่สามารถใช้เตรียมนาโนคอมพอสิตได้ โดยที่พอลิยูรีเทนเมททริคซ์ไม่เกิดการเสื่อมสภาพ พบว่า PU-ester จะเกิดการเสื่อมสภาพเมื่อใช้เวลาคอมพอสิตได้ 12 นาทีที่อุณหภูมิ 210°C ส่วน PU-ether จะเกิดการเสื่อมสภาพเมื่อใช้เวลาคอมพอสิต 10 นาทีที่อุณหภูมิ 210°C

ใน PU-ester นาโนคอมพอสิต พบว่า MWCNT จะกระจายตัวในโครงสร้างส่วนแข็งของ PU-ester โดยเวลาในการผสมที่แตกต่างกันไม่สามารถทำให้การกระจายตัวของ MWCNT แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ จึงส่งผลให้ค่านำไฟฟ้าของ PU-ester นาโนคอมพอสิตมีความใกล้เคียงกันนั่นเอง ซึ่งจะพบค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเมื่อใช้ในสถานะในการเตรียมที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 10 นาที

เมื่อพิจารณาผลกระทบของเวลาและอุณหภูมิในการผสมแบบหลอมเหลวใน PU-ether นาโนคอมพอสิต โดย MWCNT สามารถกระจายตัวในโครงสร้างส่วนนึ่ง และพบค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเมื่อเตรียม PU-ether/ MWCNT นาโนคอมพอสิตที่อุณหภูมิ 210 °C เป็นเวลา 8 นาที ซึ่งพบค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มสูงขึ้นถึง 1 magnitude อีกทั้งยังเป็นเพียงสถานะเดียวที่พบ $T_g(ss)$ จากการวิเคราะห์ด้วย DSC ทำให้คาดว่า MWCNT มีกระจายตัวในรอยต่อวัฏภาคระหว่างโครงสร้างส่วนแข็งและโครงสร้างส่วนนึ่ง จึงส่งผลให้ความเข้มข้นของ MWCNT ในบริเวณนั้นสูง ทำให้พบค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิการผสมที่ต่างกัน ในพอลิยูรีเทนนาโนคอมพอสิตในงานวิจัยนี้ จึงสามารถสรุปข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไปได้ดังนี้

1. ควรทำการศึกษาผลกระทบของปริมาณ MWCNT ที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าเนื่องจากในงานวิจัยใช้เพียง 0.25 %wt MWCNT ซึ่งอาจเป็นปริมาณที่น้อยเกินไปทำให้เห็นค่าการนำไฟฟ้าที่ไม่ชัดเจน
2. ควรทำการศึกษาปริมาณสัดส่วนวิกฤตที่ทำให้พอลิยูรีเทนนาโนคอมพอสิตเกิดการนำไฟฟ้าได้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6

สรุปผลผลิตงานวิจัย

1. Jirakittidul, K., K. Khroongsakun1, K. Khongkhaw, and K. Nernplod, *Selective Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Segmented Polyurethane with Different Melt Mixing Process*. *Key Engineering Materials*, 2017. **730**: p. 237-241.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

1. Saunders, J.H., and K.C. Frisch, *Polyurethanes Chemistry and Technology. Part II Technology*. 1964, New York: Interscience Publishers.
2. Ionescu, M., *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. 2005: Rapra Technology Limited.
3. Harris, P.J.F., *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications*. 2009, Cambridge: Cambridge University Press.
4. Coleman, J.N., U. Khan, W.J. Blau, and Y.K. Gun'ko, *Small but Strong: a Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Polymer Composites*. *Carbon*, 2006. **44**(9): p. 1624-1652.
5. Spitalsky, Z., D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, *Carbon Nanotube-Polymer Composites: Chemistry, Processing, Mechanical and Electrical Properties*. *Progress in Polymer Science*, 2010. **35**(3): p. 357-401.
6. Sumita, M., K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, and H. Nakagawa, *Dispersion of Fillers and the Electrical Conductivity of Polymer Blends Filled with Carbon Black*. *Polymer Bulletin*, 1991. **25**(2): p. 265-271.
7. Segal, E., R. Tchoudakov, M. Narkis, and A. Siegmann, *Thermoplastic Polyurethane-Carbon Black Compounds: Structure, Electrical Conductivity and Sensing of Liquids*. *Polymer Engineering & Science*, 2002. **42**(12): p. 2430-2439.
8. Liao, Y.-H., O. Marietta-Tondin, Z. Liang, C. Zhang, and B. Wang, *Investigation of the Dispersion Process of SWNTs/SC-15 Epoxy Resin Nanocomposites*. *Materials Science and Engineering: A*, 2004. **385**(1): p. 175-181.
9. Kasaliwal, G., A. Göldel, and P. Pötschke, *Influence of processing conditions in small-scale melt mixing and compression molding on the resistivity and morphology of polycarbonate-MWNT composites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. **112**(6): p. 3494-3509.
10. Kittimon, J. *Effect of melt mixing time on selective dispersion of carbon nanotubes in polyurethane*. Research project Faculty of Science KMITL, 2015.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



- เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Selective Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Segmented Polyurethane with Different Melt Mixing Process

Kittimon Jirakittidul^{1, a*}, Krittaya Khroongsakun¹, Kannika Khongkhaw¹
and Kusuman Nernplod¹

¹King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand

^akittimon.ji@kmitl.ac.th

Keywords: Polyurethanes Nanocomposites, Carbon nanotube and melt mixing

Abstract. Polyurethanes (PU) have been widely used in many applications since their properties can be tailored as desire. In order to improve their electrical property, PU is incorporated with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). The effects of different mixing times and temperatures on selective dispersion of MWCNT in segmented PU were studied. Furthermore, segmented PU based on two different soft segments; i.e. polyester (PU-ester) and polyether (PU-ether), were used. PU/MWCNT nanocomposites were prepared by an internal mixer for 4-12 minutes at 190-210°C. FESEM, DSC and LCR meter were used to characterize morphology and thermal properties. It was found that MWCNT were dispersed in soft segment of PU-ether. Good MWCNT dispersion was able to achieve at high temperature with short mixing time or low temperature with long mixing time. On the other hand, PU-ester/MWCNT nanocomposites, MWCNT preferred to disperse in hard segment and could be dispersed well in PU-ester at low mixing temperature.

Introductions

Polyurethanes (PU) are a class of block copolymer containing the urethane linkage within their molecular structures. Most PU block copolymers consist of alternating soft and hard segments. The soft segments are flexible molecular segments, typically long-chain polyether polyols or polyester polyols. In contrast, the hard segments are rigid segment. Polyurethane products are widely applications which are categorized into flexible foams, rigid foams, elastomers, adhesives, coatings and sealants. One of the great advantages of PU is its ability to making its properties tailored via chemistry [1], which allows these properties to be adjusted to match numerous applications.

In order to improve the electrical properties of PU, conductive carbon nanotubes (CNT) have been used. CNT have been interested because they express the combination of excellent thermal, mechanical and electrical properties [2, 3]. CNT used in this research were multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). MWCNT are arrays of graphene cylinders with an outer diameter ranging between 2.5 to 30 nm [4]. CNT have a high aspect ratio and are often entangled to form the bundle agglomerates leading to inferior properties. Therefore, good dispersion of these CNT in the PU matrix is the critical factor to achieve superior properties.

There are three main methods for preparing nanocomposites which are solution mixing, melt mixing and in-situ polymerization [2, 4]. The melt mixing method is useful for thermoplastic polymer. Therefore, several researches [5-8] frequently use melt mixing process to prepare thermoplastic polymer nanocomposites.

In this research, PU/MWCNT nanocomposites were prepared by melt mixing process. The effects of melting time and temperature on selective dispersion of MWCNT in segmented PU were studied. Moreover, PU based on difference soft segments were used; i.e. polyether and polyester, to study the difference in MWCNT dispersion.

Experimental

Materials. There were two different soft segments of PU; PU based on polyether (PU-ether): Utechllan® UE-95AU from Bayer and PU based on polyester (PU-ester): Desmopan® 3695AU DPS101 from Bayer. MWCNT were purchased from Sigma-Aldrich.

Fabrication of Nanocomposites. PU/MWCNT nanocomposites were prepared via melt mixing process at 0.25 wt% by an internal mixer. The mixing times were then varied from 4 to 12 min and the mixing temperatures were also at 190 to 210 °C. Nanocomposites were named as soft segment type (Et for polyether and Es for polyester)-mixing temperature-mixing time; e.g. Et-190-4.

Characterization. Melt flow indexes of PU-ether and PU-ester at 230 °C were determined by melt flow index tester. Thermal properties were tested by DSC (Mettler Toledo DSC822) at -50 to 220°C with scanning rate at 10°C/min. Morphology of nanocomposites was investigated by FESEM (Zeiss, Merlin model). LCR meter (Agilent E4980A) was used for testing electrical conductivity of PU/MWCNT nanocomposites.

Results and Discussions

PU/MWCNT nanocomposites exhibited thermal properties as shown in Table 1. It was found that PU-ester nanocomposites showed lower ΔH_{MMT} than unfilled PU-ester. ΔH_{MMT} was the enthalpy of microphase mixing in which soft and hard segments in PU were homogenous mixed. This result indicated MWCNT were dispersed in hard segment domains because MWCNT interfered hard segment crystallinity resulting in decreasing ΔH_{MMT} . On the other hand, ΔH_{MMT} of PU-ether nanocomposites were higher than those of unfilled PU-ether. It was contributed to dispersion of MWCNT in polyether soft segments.

Considering the effect of mixing time, an increase in mixing time trended to decreasing T_{gSP} of PU-ester nanocomposites prepared at 190°C. It was implied that an increase in segregation of polyester soft segment domain was observed with increasing mixing time. Moreover, ΔH_{MMT} of nanocomposites increased as longer mixing time. It indicated better MWCNT dispersion in PU matrices.

Table 1 Thermal behavior of PU/MWCNT nanocomposites.

Samples	T_{gSP} [°C]	T_{gMP} [°C]	T_{MMT} [°C]	ΔH_{MMT} [J/g]	Samples	T_{gSP} [°C]	T_{gMP} [°C]	T_{MMT} [°C]	ΔH_{MMT} [J/g]
PU-ester	-19.1	-	116.7	-20.1	PU-ether	-	-	170.5	-0.5
Es-190-4	-15.7	63.2	172.3	-7.9	Et-190-4	-	65.2	200.4	-5.6
Es-190-6	-21.3	59.9	171.2	-6.3	Et-190-6	-	63.4	208.7	-6.6
Es-190-8	-19.5	61.7	161.2	-8.5	Et-190-8	-	61.7	204.8	-8.6
Es-190-10	-21.9	60.7	179.3	-5.5	Et-190-10	-	62.5	198.8	-9.0
Es-190-12	-23.3	61.2	176.2	-6.4	Et-190-12	-	62.9	205.0	-7.1
Es-200-4	-25.3	60.1	179.5	-8.6	Et-200-4	-	62.8	202.3	-7.1
Es-200-6	-25.8	59.9	176.7	-5.4	Et-200-6	-	64.6	204.1	-8.9
Es-200-8	-25.0	60.8	181.8	-7.0	Et-200-8	-	61.6	204.0	-8.9
Es-200-10	-24.7	60.7	178.8	-4.6	Et-200-10	-	61.3	198.2	-9.6
Es-200-12	-24.0	60.4	188.8	-5.4	Et-200-12	-	61.0	201.1	-8.8
Es-210-4	-24.4	61.0	189.2	-5.1	Et-210-4	-	61.6	196.5	-8.4
Es-210-6	-21.4	58.8	171.7	-7.9	Et-210-6	-	61.5	203.9	-9.2
Es-210-8	-25.2	58.9	175.2	-8.2	Et-210-8	-	62.0	161.4	-7.4
Es-210-10	-27.0	59.8	180.7	-9.0	Et-210-10	-	63.2	197.0	-10.1

Note: T_{gSP} = T_g of soft phase, T_{gMP} = T_g of mixed phase, T_{MMT} = microphase mixing temperature and ΔH_{MMT} = microphase mixing enthalpy

Freeze fracture surfaces of PU/MWCNT nanocomposites were showed in Fig. 1 and Fig. 2. The bright spots in the figure were MWCNT which were being dispersed in PU matrices. It was found good MWCNT dispersion in PU-ester matrix on both 190 and 210°C at 4 min. In contrast, MWCNT bundle (white arrow in Fig. 2) was still found in PU-ether composite prepared at 190 °C for 4 min. It was suggested that PU-ester matrix had low melt viscosity (MFI of PU-ester = 31.05 g/10 min) resulting in good MWCNT dispersion was able to achieve at low mixing temperature and short mixing time (4 min). For PU-ether nanocomposites, PU-ether showed high melt viscosity (MFI of PU-ether = 9.06 g/10 min), therefore, poor MWCNT dispersion was found at low temperature (190°C) and short mixing time (4 min).

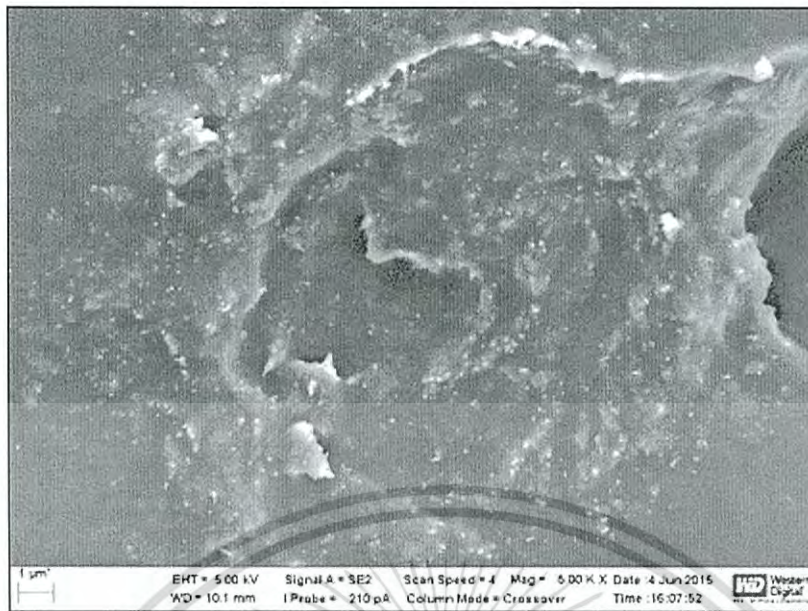


Fig. 1 Freeze fracture surface of Es-190-4.



Fig. 2 Freeze fracture surface of Et-190-4.

Furthermore, the conductivities of PU nanocomposites were determined (Fig. 3). It was found comparable conductivity of entire PU-ester/MWCNT nanocomposites at order of 10^{-7} as shown in Fig. 3a. For PU-ether nanocomposites, Et-210-8 showed a significant increase in conductivity. It was possible that MWCNT dispersed in the interphase of soft-hard segment domains. This structure was also found on the research of Sumita et al. [9]. Carbon black (CB) was mixed with polymer blend between polymethyl methacrylate (PMMA) and polypropylene (PP). They observed CB dispersion at the interphase between PMMA and PP. Moreover, CB filled polymer blend composites were found higher conductivities than homopolymer composites.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

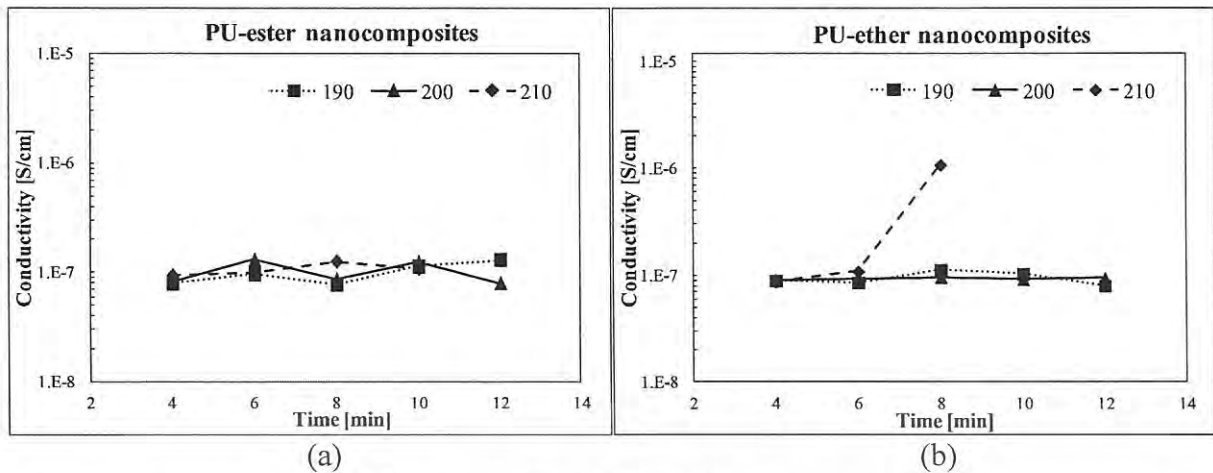


Fig. 3 Conductivities of (a) PU-ester/MWCNT and (b) PU-ether/MWCNT nanocomposites.

Summary

PU/MWCNT nanocomposites were prepared with different mixing times and temperatures. According to DSC results, an decrease in ΔH_{MMT} of PU-ester nanocomposites was determined. It was concluded that MWCNT preferred to disperse in hard phase and MWCNT interrupted crystallization of hard segment. On the other hand, MWCNT filled PU-ether nanocomposites found an increase in ΔH_{MMT} indicating that MWCNT preferred to disperse in polyether soft segment domain. As increasing mixing time, PU/MWCNT nanocomposites showed more microphase separation and better MWCNT dispersion. It was observed good dispersion of MWCNT in PU-ester nanocomposite prepared with low mixing temperature (190°C) and short mixing time (4 min). In contrast, MWCNT bundle was found on PU-ether nanocomposite prepared with low mixing temperature and short mixing time. This result was contributed to PU-ether had high melt viscosity. Significantly high electrical conductivity was determined at MWCNT filled PU-ether nanocomposite at 210 °C for 8 minutes . It was possible that MWCNT dispersed at the interphase between segregated soft and high segment domains.

Acknowledgements

This work had achieved funding from Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL). The authors were also thankful to Western Digital (Thailand) Co.,Ltd for supporting equipments for characterization.

References

- [1] J. H. Saunders, K. C. Frisch, Polyurethanes Chemistry and Technology Part II Technology, Interscience Publishers, New York, 1964.
- [2] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko, Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites, Carbon 44 (2006) 1624-1652.
- [3] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties, Prog. Pol. Sci. 35 (2010) 357-401.
- [4] P. J. F. Harris, Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [5] T. McNally, P. Pötschke, Polymer-Carbon Nanotube Composites Preparation, Properties and Applications, Elsevier, 2011.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [6] G. R. Kasaliwal, S. Pegel, A. Gödel, P. Pötschke, G. Heinrich, Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate, *Polym.* 51 (2010) 2708-2720.
- [7] B. Krause, P. Pötschke, L. Häußler, Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites, *Comp. Sci. Tech.* 69 (2009) 1505–1515.
- [8] P. Pötschke, B. Krause, S. T. Buschhorn, U. Köpke, M. T. Müller, T. Villmow, K. Schulte, Improvement of carbon nanotube dispersion in thermoplastic composites using a three roll mill at elevated temperatures. *Comp. Sci. Tech.* 74 (2013) 78-84.
- [9] M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, H. Nakagawa, Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *Pol. Bull.* 25(1991) 265-271.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บันทึกการรับ-จ่าย(เงิน) โครงการวิจัย สัญญาเลขที่ 2559-01-05-024 ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2558 ถึง วันที่ 30 กันยายน 2559

แหล่งทุน: เงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์

ชื่อโครงการ: การศึกษาผลกระทบของหนูมีการผสมต่อการกระจายตัวของคาร์บอนไนโตรเจนแบบผงหลายชั้นในพอลิยูรีเทน

ชื่อหัวหน้าโครงการ: นางสาว กิตติมนต์ จิระกิตติคุณย์

ว/ค/ป	รายการ	เลขที่อ้างอิง	รายการรับ - จ่าย		รายรับ ดอกเบี้ยรับ	งบบุคลากร ค่าจ้างชั่วคราว	รายจ่าย				งบลงทุน ค่าครุภัณฑ์	รวม รายจ่าย	
			รับ	จ่าย			งบดำเนินงาน	งบดำเนินงาน	งบดำเนินงาน	งบดำเนินงาน			
	งบประมาณที่ได้รับอนุมัติ (ตามแผน)												
	จำนวนเงินที่ได้รับ (งวดที่ 1 = 85%)		42,500.00		0								
	จำนวนเงินที่ได้รับ (งวดที่ 2 = 15%)		7,500.00		0								
	จำนวนเงินที่ได้รับ (งวดที่ 3)												
	หัก ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 1)			10,641.00									10,641.00
	ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 2)			39,361.91									29,131.91
	งบประมาณคงเหลือ		50,000.00	50,002.91	0.00								39,720.91
	รายละเอียดค่าใช้จ่าย												
ครั้งที่ 1													
1 ต.ค. 58	ค่าวัสดุ	เลขที่ 50111121513494											143.00
15 ม.ค. 59	ค่าวัสดุแผ่น PTFE	เลขที่ HS1601124											4,815.00
16 ม.ค. 59	ค่าวัสดุกล่องเก็บของ	เลขที่ D0000355611											499.00
16 ม.ค. 59	ค่าวัสดุ ทรายกรองกระเบื้อง	เลขที่ 1104590007436											240.00
17 ม.ค. 59	ค่าวัสดุ กระดาษ	เลขที่ 11202109002890											129.00
12 ก.พ. 59	ค่าวัสดุแผ่น PTFE	เลขที่ HS1602135											2,407.50
12 ก.พ. 59	ค่าวัสดุแผ่น PTFE	เลขที่ HS1602137											2,407.50
	รวมครั้งที่ 1												10,641.00
ครั้งที่ 2													
14 มี.ค. 59	ค่าวัสดุ ขวดพลาสติก	เลขที่ 10795											304.95
15 มี.ค. 59	ค่าจ้างหมวกกันนပ်	ไม่มี											5,000.00
8 เม.ย. 59	ค่าวัสดุ	เลขที่ 117 เลขที่ 5831											564.96
16 พ.ค. 59	ค่า FESEM	เลขที่ 1259002706						350.00					350.00
1 มิ.ย. 59	ค่า TGA	เลขที่ 1259002941						9,880.00					9,880.00
6 มิ.ย. 59	ค่า FESEM	เลขที่ 1259002992						1,610.00					1,610.00
16 มิ.ย. 59	ค่า DSC	เลขที่ 1259003140						21,600.00					21,600.00
21 มิ.ย. 59	ค่าส่งไปรษณีย์	เลขที่ IDE111109100487										52.00	52.00
	รวมครั้งที่ 2							23,210.00					5,869.91
													39,361.91

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัตินักวิจัย

ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) ดร. กิตติมนต์ จิระกิตติคุณ

ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Kittimon Jirakittidul, PhD

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์

หน่วยงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

โทรศัพท์ 02-3298000 ต่อ 6237

โทรสาร 02-3298428

Email Kittimon.ji@kmitl.ac.th

ประวัติการศึกษา

1. วิทยาศาสตรบัณฑิต (เกียรตินิยม) คณะวิทยาศาสตร์ สาขาพอลิเมอร์และสิ่งทอ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีพ.ศ. 2547
2. วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีพ.ศ. 2549
3. Doctor of Philosophy สาขา Polymer Science and Engineering จาก University of Manchester ปีพ.ศ. 2556



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้