การศึกษาผลกระทบของการอบอ่อนต่อพอลิยูริเทน/คาร์บอนนาโนทิวบ์คอมพอสิตที่เตรียมโดยวิธีผสมแบบหลอมเหลว

STUDYING ANNEALING EFFECT ON POLYURETHANE/CARBON NANOTUBE COMPOSITES PREPARED BY MELT MIXING

ดาราวรรณ ลิ่มถิ่น
สริตา มหิธิธรรมธร
สีน้ำ แผ่วฉิมพลี

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2558

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาผลกระทบของการอบอ่อนต่อพอลิยูริเทน/คาร์บอนนาโนทิวบ์คอมพอสิตที่เตรียมโดยวิธีผสมแบบหลอมเหลว

STUDYING ANNEALING EFFECT ON POLYURETHANE/CARBON NANOTUBE COMPOSITES PREPARED BY MELT MIXING

ดาราวรรณ ลิ่มถิ่น
สริตา มหิธิธรรมธร
สีน้ำ แผ่วฉิมพลี

เลขหมู่
เลขทะเบียน 149446
วัน เดือน ปี - 8 ส.ค. 2561

b.12886762
i.

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2558

STUDYING ANNEALING EFFECT ON POLYURETHANE/CARBON NANOTUBE COMPOSITES PREPARED BY MELT MIXING

DARAWAN LIMTHIN
SARITA MAHITHITHUMMATHORN
SEENAM PHAEWCHIMPHLEE

A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2015

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การศึกษาผลกระทบของการอบอ่อนต่อพอลิยูริเทน/คาร์บอนนาโนทิวบ์คอมพอสิตที่เตรียมโดยวิธีผสมแบบหลอมเหลว Studying Annealing Effect on Polyurethane/Carbon Nanotube Composites Prepared by Melt Mixing		
ชื่อนักศึกษา	นางสาวดาราวรรณ	ลิ่มถิ่น	รหัสนักศึกษา 55050664
	นางสาวสริตา	มหิธิธรรมธร	รหัสนักศึกษา 55050824
	นางสาวสีน้ำ	แผ่วฉิมพลี	รหัสนักศึกษา 55050831
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)		
ภาควิชา	เคมี		
ปีการศึกษา	2558		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. กิตติมนต์ จิระกิตติดุลย์		

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง(สจล.) อนุมัติให้โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2558

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร.เอกรัฐ เดชศรี ประธานกรรมการ	
ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ กรรมการ	
ดร.กิตติมนต์ จิระกิตติดุลย์ กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การศึกษาผลกระทบของการอบอ่อนต่อพอลิยูริเทน/คาร์บอนนาโนทิวบ์คอมพอสิตที่เตรียมโดยวิธีผสมแบบหลอมเหลว			
ชื่อนักศึกษา	นางสาวดาราวรรณ	ลิ่มถิ่น	รหัสนักศึกษา	55050664
	นางสาวสริตา	มหิธิธรรมธร	รหัสนักศึกษา	55050824
	นางสาวสีน้ำ	แผ่วฉิมพลี	รหัสนักศึกษา	55050831
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)			
ภาควิชา	เคมี			
คณะ	วิทยาศาสตร์			
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)			
ปีการศึกษา	2558			
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.กิตติมนต์ จิระกิตติดุลย์			

บทคัดย่อ

พอลิยูริเทนถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลาย เนื่องด้วยโครงสร้างของพอลิยูริเทนสามารถปรับแต่งให้เกิดสมบัติต่างๆที่เหมาะสมกับการใช้งานได้ แต่ยังมีข้อด้อยด้านสมบัติทางไฟฟ้า ในงานวิจัยนี้จึงทำการอบอ่อนโดยเตรียมนาโนคอมพอสิตระหว่างพอลิยูริเทนและคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นด้วยวิธีผสมแบบหลอมเหลว โดยทำการศึกษาผลกระทบของช่วงเวลาและอุณหภูมิในการอบอ่อนต่อโครงสร้างและสมบัติของ PU/MWCNTนาโนคอมพอสิต ที่ปริมาณ MWCNT 0.5 %wt โดยใช้ PU ที่มีโครงสร้างส่วนนิ่มที่ต่างกัน (polyester หรือ polyether) นำนาโนคอมพอสิตไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ อุณหภูมิ 80 100 และ 120°C เป็นเวลา 6 12 และ 24 ชั่วโมง แล้วจึงทดสอบสมบัติเชิงความร้อนโดยใช้เทคนิค DSC ทดสอบสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค FESEM ทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Universal testing machine ทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง LCR meter พบว่าเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อนสูงขึ้นนาโนคอมพอสิตเกิด Microphase separation มากขึ้น และโครงสร้างส่วนแข็งเกิดการจัดเรียงเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบมากขึ้น จากผลการทดสอบสรุปได้ว่า PU-ester/MWCNT นาโนคอมพอสิต มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเมื่อใช้อุณหภูมิในการอบอ่อน 100°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ส่วน PU-ether/MWCNT นาโนคอมพอสิต มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเมื่อใช้อุณหภูมิในการอบอ่อน 80°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

คำสำคัญ : การอบอ่อน คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น ค่าการนำไฟฟ้า นาโนคอมพอสิต พอลิยูริเทน

Title	Studying Annealing Effect on Polyurethane/Carbon Nanotube Composites Prepared by Melt Mixing.			
Students	Miss Darawan	Limthin	Student ID	55050664
	Miss Sarita	Mahithithummathorn	Student ID	55050824
	Miss Seenam	Phaewchimphlee	Student ID	55050831
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)			
Department	Chemistry			
Faculty	Science			
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)			
Academic Year	2015			
Advisor	Dr. Kittimon Jirakittidul			

ABSTRACT

Polyurethane (PU) has widespread application because its structure can be modified for several application. However, the electrical conductivity is poor. This research was therefore focused on annealing effect on PU/MWCNT nanocomposites prepared by melt mixing. The effects of annealing time and temperature on structure and properties of PU/MWCNT nanocomposite at 0.5 %wt of MWCNT were studied. The different PU soft segments also studied (PU based on polyester or polyether). Nanocomposites were annealed for 6 – 24 hours at 80 - 120°C. Thermal properties of nanocomposite were determined by DSC, morphology was studied by FESEM, mechanical properties were studied by Universal testing machine and LCR meter was used to study electrical conductivity. The increase in annealing temperature and time resulted in greater degree of microphase separation and increasing ordered structure in hard segment phase. It was concluded that highest conductivity of PU-ester/MWCNT nanocomposite found on annealing with 100°C for 6 hours. While the highest conductivity of PU-ether/MWCNT nanocomposite found on annealing with 80°C for 12 hours.

Keywords : annealing, conductivity, nanocomposite, multiwall carbon nanotube, polyurethane

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานพิเศษสำเร็จลุล่วงมาได้ด้วยดี ด้วยความกรุณาชี้แนะแนวทาง ให้คำปรึกษาในการทำโครงงานพิเศษจาก ดร.กิตติมนต์ จิระกิตติดุลย์ ที่ปรึกษาโครงงานพิเศษ นอกจากนี้ยังให้กำลังใจและการดูแลอย่างดีทำให้โครงงานพิเศษสำเร็จลุล่วงมาได้

ขอขอบพระคุณ ดร.เอกรัฐ เดชศรี และ ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ ที่เข้าร่วมเป็นคณะกรรมการสอบโครงงานพิเศษ พร้อมทั้งให้คำแนะนำและเสนอข้อคิดเห็นที่เป็นประโยชน์เพื่อนำไปแก้ไขโครงงานพิเศษให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาในระดับบัณฑิตศึกษา

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการภาควิชาเคมี ที่ให้คำปรึกษาและอำนวยความสะดวกในการทดลอง

ขอขอบคุณเพื่อนๆน้องๆ สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ ที่เป็นกำลังใจและช่วยเหลือในด้านต่างๆ ให้คำปรึกษา ให้ข้อคิด ให้สติ ให้ความรู้สึกดีๆ ตลอดการวิจัย

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดาของเราทั้งสามคนตลอดจนครอบครัว ที่เป็นแรงผลักดัน ให้กำลังใจ และคอยสนับสนุนทางด้านการศึกษาตลอดมา จนทำให้การทำโครงงานพิเศษเล่มนี้ประสบความสำเร็จ

ดาราวรรณ ลิ่มถิ่น
สริตา มหิธิธรรมธร
สีน้ำ แผ่วฉิมพลี

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... ข
กิตติกรรมประกาศ ..... ค
สารบัญ ..... ง
สารบัญตาราง ..... ช
สารบัญรูป ..... ซ
คำย่อ/สัญลักษณ์ ..... ญ
บทที่ 1 บทนำ 1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย 1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย 4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย 4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 6
2.1 วัสดุคอมพอสิต 6
2.1.1 พอลิเมอร์คอมพอสิตนำไฟฟ้า 8
2.1.2 พอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต 8
2.1.2.1 การเตรียมนาโนคอมพอสิต 8
2.2 พอลิยูริเทน/คาร์บอนนาโนทิวบ์ คอมพอสิต 9
2.2.1 พอลิยูริเทน 10
2.2.1.1 โครงสร้างของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูริเทน 10
2.2.1.1.1 โครงสร้างส่วนนิ่ม 10
2.2.1.1.2 โครงสร้างส่วนแข็ง 12
2.2.1.2 ปฏิกิริยาพื้นฐาน 13
2.2.1.3 วิธีการสังเคราะห์พอลิยูริเทน 15
2.2.1.3.1 กระบวนการแบบ One-shot 15
2.2.1.3.2 กระบวนการแบบ Prepolymer 15
2.2.2 คาร์บอนนาโนทิวบ์ 16
2.2.2.1 ประเภทของ CNT 17
2.2.2.2 การสังเคราะห์ CNT 18

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

1. arc discharge 18
2. laser ablation 19
3. chemical vapor deposition (CVD) 19
2.2.2.3 สมบัติของ CNT 19
1. สมบัติทางไฟฟ้า 19
2. สมบัติเชิงกล 19
3. สมบัติทางความร้อน 20
2.3 การอบอ่อน 20
2.4 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง 20
2.4.1 ผลกระทบของกระบวนการอบอ่อนต่อสมบัติเชิงกล 20
2.4.2 ผลกระทบของกระบวนการอบอ่อนต่อสมบัตินำไฟฟ้า 22
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย 25
3.1 แผนการดำเนินงาน 25
3.2 สารเคมีและอุปกรณ์ 25
3.3 วิธีการทดลอง 26
3.3.1 การเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิต 26
3.3.2 กระบวนการขึ้นรูปวัสดุนาโนคอมพอสิต 26
3.3.3 กระบวนการอบอ่อนวัสดุนาโนคอมพอสิต 27
3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุคอมพอสิต 27
3.3.4.1 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC 27
3.3.4.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย FESEM 28
3.3.4.3 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง LCR meter 29
3.3.4.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล Mechanical properties 30
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล 32
4.1 ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC 32
4.2 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย FESEM 36
4.3 ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง LCR meter 41
4.4 ผลการศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Universal testing machine 44

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ 49
5.1 สรุปผลการวิจัย 49
5.2 ข้อเสนอแนะ 49
เอกสารอ้างอิง 50

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2.1 ลักษณะโครงสร้างของ isocyanate 12

3.1 ตารางแสดงอุณหภูมิ และเวลาในการอบอ่อน MWCNT/PU-ester และ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต 27

4.1 ผลวิเคราะห์ DSC ของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต 34

4.2 ผลวิเคราะห์ DSC ของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต 35

4.3 แสดงผลวิเคราะห์ค่า modulus tensile strength และ elongation ของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต 44

4.4 ตารางแสดงผลวิเคราะห์ค่า modulus, tensile strength และ elongation ของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต 46

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	โครงสร้างของพอลิยูริเทน	2
1.2	โครงสร้างของCNT	3
1.3	โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ (a) SWCNT และ (b) MWCNT	3
2.1	แสดงลักษณะต่างๆของวัฏภาคที่กระจายตัวอยู่ในคอมพอสิต	6
2.2	แสดงแผนผังการแบ่งประเภทของคอมพอสิต	7
2.3	ลักษณะโครงสร้างทั่วไปของพอลิยูริเทน	10
2.4	โครงสร้างส่วนนิ่มและส่วนแข็งของพอลิยูริเทน	10
2.5	ปฏิกิริยาการเกิด polyether polyol	11
2.6	ปฏิกิริยาการเกิด polyester polyol	11
2.7	ปฏิกิริยาการเกิด acrylic polyol	12
2.8	สมการการเกิดยูริเทนจาก isocyanate และ hydroxyl	13
2.9	สมการการเกิดยูเรียจาก isocyanate และ amino group	13
2.10	สมการการเกิดพอลิยูริเทน	14
2.11	สมการการเกิดพอลิยูริเทนโฟม	14
2.12	สมการการเกิด allophanates, biurets และ acyl ureas	14
2.13	กระบวนการแบบ one-shot	15
2.14	กระบวนการแบบ prepolymer	16
2.15	โครงสร้างพรีพอลิเมอร์	16
2.16	โครงสร้างของ SWCNT	17
2.17	โครงสร้าง CNT ชนิด armchair, zig-zag และ chiral	18
2.18	โครงสร้างของ MWCNT	18
2.19	(a) กราฟความเค้น-ความเครียดจากแรงดึง PU/MWCNT นาโนคอมพอสิต จากการอบอ่อนที่เวลาต่างกัน และ (b) ตารางแสดงสมบัติเชิงกลของนาโนคอมพอสิต	21
2.20	การนำไฟฟ้าของ (a) PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตและ PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตผ่านการอบอ่อน และ (b) PUMWCNT นาโนคอมพอสิตผ่านการอบอ่อนที่เวลาต่างกัน	22
2.21	แสดงผลกระทบของอุณหภูมิในการอบอ่อนต่อค่าการนำไฟฟ้าของ PS/MWCNT นาโนคอมพอสิต	24

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
2.22	แสดงผลกระทบของเวลาในการอบอ่อนต่อค่าการนำไฟฟ้าของ PS/MWCNT นาโนคอมพอสิต	24
3.1	เครื่องผสมระบบปิด (Internal mixer)	26
3.2	เครื่องกดอัด (Compression machine)	27
3.3	เครื่อง Differential scanning calorimeter	28
3.4	เครื่อง Field emission scanning electron microscope	29
3.5	เครื่อง LCR meter	30
3.6	เครื่อง Universal testing machine	31
3.7	ตัวอย่างชิ้นงาน ASTM D638	31
4.1	กราฟ DSC ของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต (a) ไม่ผ่านการอบอ่อน และ (b) ผ่านการอบอ่อน	32
4.2	กราฟ DSC ของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต (a) ไม่ผ่านการอบอ่อน และ (b) ผ่านการอบอ่อน	33
4.3	ภาพ FESEM แสดงสัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย x10000 เท่าของ (a) ester ไม่ผ่านการอบอ่อน (b) ester 80-6 (c) ester 100-6 และ (d) ester 120-6	36
4.4	ภาพ FESEM แสดงสัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย x10000 เท่าของ (a) ether ไม่ผ่านการอบอ่อน (b) ether 80-12 (c) ether 100-6 และ (d) ether 120-6	39
4.5	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับความถี่ของ (a) PU-ester และ (b) PU-ether ที่อุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อนต่างกัน	41
4.6	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับเวลาในการอบอ่อนของนาโนคอมพอสิต (a) PU-ester และ (b) PU-ether	42
4.7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Tensile strength กับเวลาของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต	42
4.8	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Elongation at break กับเวลาของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต	43
4.9	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Tensile strength กับเวลาของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต	45
4.10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Elongation at break กับเวลาของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต	45

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
CMC	วัสดุเชิงประกอบเซรามิก
CNT	Carbon nanotube
DSC	Differential scanning calorimetry
E	Elongation
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
ΔH_c	พลังงานที่ใช้ในการเกิดผลึก
ΔH_m	พลังงานที่ใช้ในการหลอมเหลว
$\Delta H_{(MMT)}$	พลังงานที่ใช้ในการเกิด microphase mixing
K	Thermal conductivity
MMC	วัสดุเชิงประกอบโลหะ
MWCNT	Multi-walled carbon nanotubes
PMC	วัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์
PU	Polyurethane
PU/CNT	Polyurethane carbon nanotube nanocomposite
PU-ester	Polyurethane ชนิดester
PU-ether	Polyurethane ชนิดether
PU/MWCNT	Polyurethane Multi-walled carbon nanotube nanocomposite
PS	Polystyrene
PVA	Poly vinyl alcohol
SWCNT	Single-walled carbon nanotubes
T_a	อุณหภูมิในการอบอ่อน
T_c	อุณหภูมิการเกิดผลึก
T_g	อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว
$T_{g(SS)}$	อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างส่วนนิ่ม
$T_{g(HS)}$	อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างส่วนแข็ง

$T_{g(MP)}$	อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างส่วนนิ่มและส่วนแข็งที่ผสมกันอยู่
T_m	อุณหภูมิจุดหลอมเหลว
T_{MMT}	อุณหภูมิการเกิด microphase mixing
TS	Tensile strength
Y	Modulus

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันมีวัสดุหลายชนิดเข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันของมนุษย์ วัสดุพอลิเมอร์จัดเป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดีเช่น น้ำหนักเบา ขึ้นรูปง่าย ทนต่อการกัดกร่อน ทนต่อสภาพแวดล้อม และพบว่าสามารถนำมาพัฒนาปรับปรุงสมบัติให้ดีขึ้นได้อีกด้วย จากการศึกษาพบว่ามีการปรับปรุงสมบัติโดยใช้สารตัวเติม (Additives) ตัวอย่างเช่น สารตัวเติม (Filler), สารสี (Colorant), พลาสติไซเซอร์ (Plasticizer), สารหน่วงการติดไฟ (Flame retardant), สารหล่อลื่น (Lubricant) และสารช่วยป้องกันการเสื่อมสภาพ (Anti-ageing additives) เป็นต้น [1] ซึ่งจะช่วยเสริมความแข็งแรง เพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนและที่สำคัญคือสามารถลดต้นทุนในการผลิต

วัสดุพอลิเมอร์คอมพอสิตได้รับการค้นคว้าและพัฒนาเป็นอย่างมากในเชิงวัสดุวิศวกรรม โดยใช้เทคโนโลยีในการสังเคราะห์และกระบวนการผลิตใหม่ๆ วัสดุคอมพอสิตเป็นการนำวัสดุที่มีคุณสมบัติต่างกันตั้งแต่ 2 ชนิดหรือมากกว่ามาประกอบกัน ซึ่งประกอบด้วยส่วนที่เสริมแรง (Reinforce phase) และส่วนเมตริกซ์ (Matrix phase) เกิดเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางด้านวัสดุศาสตร์ ที่โดดเด่นแตกต่างจากวัสดุตั้งต้นที่นำมาประกอบกันในด้านความแข็งแรงจำเพาะ (Specific strength) นำมาซึ่งผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักเบาสามารถขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ทนทานต่อการกัดกร่อนจากสารเคมี สภาพอากาศ มีความยืดหยุ่นตัวสูงและมีสมบัติทางเชิงกลที่ดี [2]

พอลิยูริเทน (Polyurethane, PU) มีทั้งชนิดที่เป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) และเทอร์โมเซต (Thermoset) พอลิยูริเทนเป็นพลาสติกที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายชนิดหนึ่ง เนื่องจากผลิตภัณฑ์มีทั้งชนิดอ่อนนุ่ม, ยืดหยุ่น และเป็นโฟมชนิดแข็ง โดยสามารถแบ่งออกตามการใช้งานได้เป็น 3 กลุ่ม คือ

1. พอลิยูริเทนโฟมชนิดยืดหยุ่น (Flexible polyurethane foam) ใช้ทำเบาะเฟอร์นิเจอร์และรองพื้นพรม

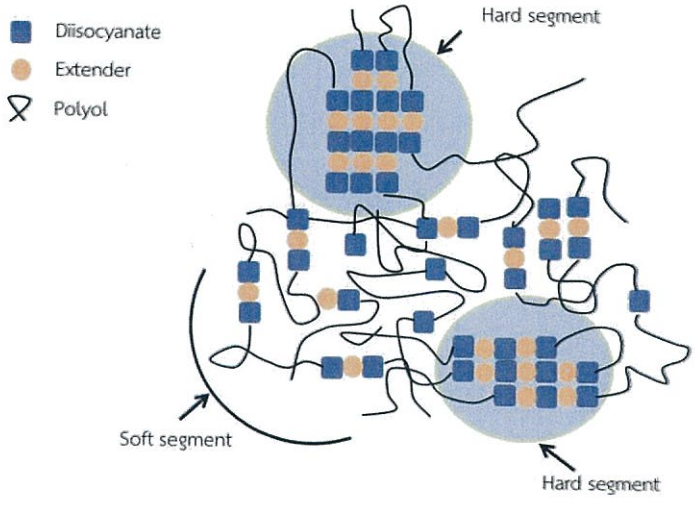
2. พอลิยูริเทนชนิดแข็ง (Rigid polyurethane foam) มีสมบัติเด่นๆ คือ มีสมบัติตัวนำความร้อนที่ต่ำ นิยมใช้ทำ ปีกเครื่องบิน ท้องเรือ ภาชนะเก็บของร้อนและของเย็นจากสมบัติการเป็นฉนวนความร้อน

3. พอลิยูริเทนอีลาสโตเมอร์ (Polyurethane elastomer) สามารถทนต่อแรงเสียดทานได้ดี มีความยืดหยุ่นดีเหมาะสำหรับใช้ทำยางรถยนต์และพื้นรองเท้า ดังนั้นพอลิยูริเทนจึงเป็นวัสดุที่น่าสนใจในการใช้เป็นส่วนเมตริกซ์ในการเตรียมวัสดุคอมพอสิต

เทอร์โมพลาสติกพอลิยูริเทนมีลักษณะเป็นโคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block copolymer) ที่มีส่วนประกอบของพันธะยูริเทนอยู่ในโมเลกุลดังรูปที่ 1.1 โครงสร้างหลักของพอลิยูริเทน แบ่งเป็นสองส่วนหลัก คือ

1. โครงสร้างส่วนแข็ง (Hard segment) เป็นส่วนของสายโซ่ที่มีความแข็งตึง ประกอบด้วยพันธะยูริเทนที่ได้จาก diisocyanate และ chain extender (Chain extender คือสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนน้ำหนักโมเลกุลต่ำ)

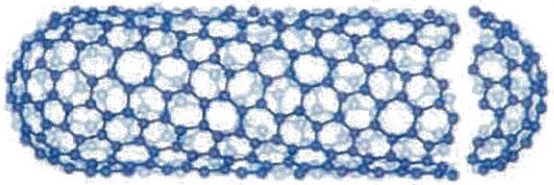
2. โครงสร้างส่วนนิ่ม (Soft segment) เป็นส่วนของสายโซ่ที่มีความยืดหยุ่น ประกอบด้วย polyol (โดยมากนิยมใช้เป็น polyether polyol หรือ polyester polyol) [3]



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของพอลิยูริเทน

เนื่องจากพอลิเมอร์ส่วนใหญ่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า (Insulator) จึงนำสารตัวเติม เช่น Carbon nanotube (CNT) มาเพิ่มสมบัติการนำไฟฟ้าให้กับพอลิเมอร์ เพราะ CNT มีโครงสร้างอนุภาคระดับนาโนซึ่งส่งผลต่อการเกิดผลึก (Crystallization) และสัณฐานวิทยา (Morphology) ของพอลิเมอร์ที่ช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลแม้ใส่ CNT ในปริมาณเล็กน้อย เนื่องจาก CNT มีความแข็ง (Stiffness) และความแข็งแรง (Strength) สูง จึงทำให้พอลิเมอร์/CNTนาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น เช่น มอดุลัสของยัง (Young's modulus), ความแข็ง (Hardness) และความแข็งแรงแรงดึง (Tensile strength) [4]

โครงสร้างของ CNT เป็นแผ่นกราฟีน (แผ่นกราฟีนมีโครงสร้างที่เกิดจากการเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนเป็นรูปหกเหลี่ยมต่อเนื่องกันคล้ายรังผึ้ง ที่เรียกว่า hexagonal lattice) ม้วนตัวเข้าหากันเป็นทรงกระบอกกลวงโดยไม่มีรอยต่อ [5] และครอบด้วยครึ่งทรงกลมของ fullerenes (Fullerenes มีโครงสร้างแบบ buckyballs ในรูป C_{60}) [4] ดังรูปที่ 1.2 [6]

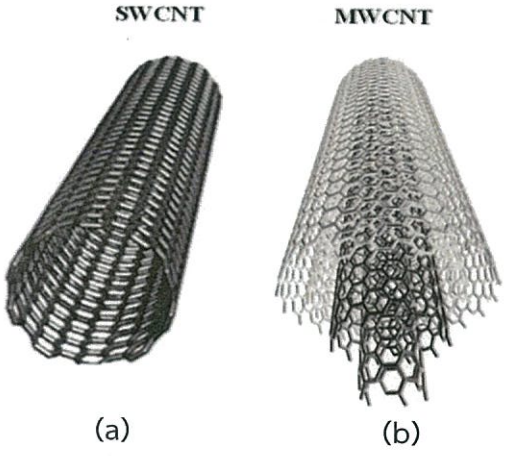


รูปที่ 1.2 โครงสร้างของCNT [6]

CNT สามารถแบ่งเป็น 2 ประเภทหลัก ดังนี้

1. single-walled carbon nanotubes (SWCNT) ประกอบด้วยแผ่นกราฟีน 1 แผ่นม้วนเข้าหากัน มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 – 1.5 นาโนเมตร ดังรูปที่ 1.3 ก [7]

2. multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) ประกอบด้วยแผ่นกราฟีนหลายๆ ชั้นม้วนเป็นรูปทรงกระบอกซ้อนกันอยู่ มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 100 นาโนเมตร ดังรูปที่ 1.3 ข [7]



รูปที่ 1.3 โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ (a) SWCNT และ (b) MWCNT [7]

ความร้อนเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในพอลิเมอร์ โดยความร้อนจะทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนที่หรือเกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่ใหม่ ซึ่งการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์ เช่น สมบัติเชิงกล เสถียรภาพทางความร้อนและสมบัติการนำไฟฟ้า เป็นต้น

กระบวนการอบอ่อน (Annealing) เป็นกระบวนการให้ความร้อนกับพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วแต่ต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวเพียงเล็กน้อย โดยชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปจะมีความเค้นตกค้าง (Residual stress) การอบอ่อนสามารถกระตุ้นให้โมเลกุลจัดเรียงตัวใหม่อย่างเป็นระเบียบและคลายความเค้น (Stress relaxation) และเกิดเป็นผลึกได้มากขึ้น ปัจจัยสำคัญที่ต้องคำนึงถึงในการอบอ่อนคือ อุณหภูมิ, ช่วงเวลาในการอบอ่อน, ประวัติทางความร้อนที่ผ่านมา (Prior thermal history), ลักษณะทางกายภาพของชิ้นงาน, โครงสร้างทางเคมีได้แก่ น้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight) และองศาความเป็นกิ่ง (Degree of branching) กระบวนการ

อบอ่อนจึงเป็นอีกวิธีหนึ่งที่อาจจะสามารถปรับปรุงสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์คอมพอสิตได้ [8] ซึ่งงานวิจัยนี้ทำการอบอ่อนเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของ PU/MWCNT นาโนคอมพอสิต การอบอ่อนทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้ CNT เกิดการเกาะกลุ่มและเชื่อมโยงกันเป็นร่างแห นำไปสู่การนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น

ในงานวิจัยนี้จึงทำการเตรียม PU/MWCNT นาโนคอมพอสิต โดยใช้พอลิยูริเทนที่มีโครงสร้างส่วนนิ่มที่ต่างกันคือ polyester หรือ polyether จากการที่พอลิเมอร์มีสมบัติในการตอบสนองต่อความร้อนซึ่งส่งผลต่อการจัดเรียงโครงสร้าง และสมบัติของพอลิเมอร์คอมพอสิตได้ ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลกระทบของการอบอ่อนต่อพอลิยูริเทนคาร์บอนนาโนทิวบ์นาโนคอมพอสิตที่เตรียมโดยวิธีผสมแบบหลอมเหลว ทำการศึกษาผลกระทบของช่วงเวลาและอุณหภูมิในการอบอ่อนของ PU/MWCNT นาโนคอมพอสิต และเปรียบเทียบสมบัติของ PU/MWCNT นาโนคอมพอสิต ที่มีโครงสร้างส่วนนิ่มที่ต่างกันหลังจากผ่านการอบอ่อนแล้ว

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาผลกระทบของช่วงเวลาและอุณหภูมิในการอบอ่อนต่อโครงสร้างและสมบัติของ PU/MWCNTนาโนคอมพอสิต

2. เปรียบเทียบผลกระทบของการอบอ่อนต่อ PU/MWCNT เมื่อนาโนคอมพอสิตพอลิยูริเทนมีโครงสร้างส่วนนิ่มที่ต่างกัน polyester หรือ polyether

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยศึกษาโครงสร้างและสมบัติของพอลิยูริเทนและCNT ศึกษาผลกระทบในการอบอ่อนพอลิเมอร์

2. เตรียม PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตโดยวิธีผสมแบบหลอมเหลว (Melt mixing) โดยใช้พอลิยูริเทนที่มีโครงสร้างส่วนนิ่มเป็น polyester หรือ polyether

3. ขึ้นรูปชิ้นงานนาโนคอมพอสิตด้วยเครื่อง hydraulic compress

4.ทำการอบอ่อน PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตที่ช่วงเวลาและอุณหภูมิต่างกัน

5.ทดสอบสมบัติของคอมพอสิต ได้แก่ สมบัติทางความร้อน, สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเชิงกล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงผลกระทบของช่วงเวลาและอุณหภูมิในการอบอ่อนของ PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตที่เตรียมโดยวิธีผสมแบบหลอมเหลว

2. ทราบถึงผลกระทบของการอบอ่อนต่อ PU/MWCNT นาโนคอมพอสิต เมื่อพอลิยูรีเทนมีโครงสร้างนิ่มที่แตกต่างกัน (polyester หรือ polyether)

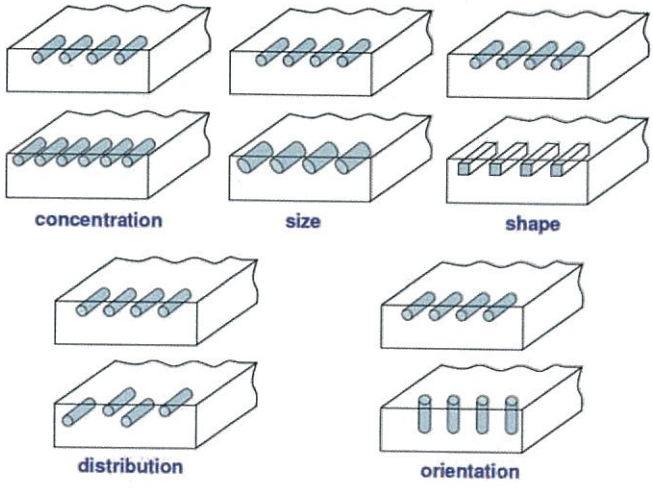
3. นำความรู้ที่ได้จากการศึกษาการอบอ่อนคอมพอสิต PU/MWCNT ไปใช้ปรับปรุงและพัฒนาเพื่อให้ได้สมบัติการนำไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุคอมพอสิต

คอมพอสิต (Composite) คือวัสดุที่มีองค์ประกอบทางเคมีหรือโครงสร้างแตกต่างกันตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปมาผสมกัน ซึ่งวัสดุที่ได้จะมีสมบัติของวัสดุเริ่มต้นรวมกัน โดยทั่วไปแล้วคอมพอสิตจะประกอบด้วยวัสดุตัวหนึ่งทำหน้าที่เป็นเนื้อหลักหรือเมทริกซ์ (Matrix) และวัสดุที่ทำหน้าที่เป็นเฟสที่กระจายตัวอยู่ (Dispersed phase) ในเมทริกซ์นั้นหรืออาจเรียกว่าเป็นเฟสเสริมแรง (Reinforced phase) [9]

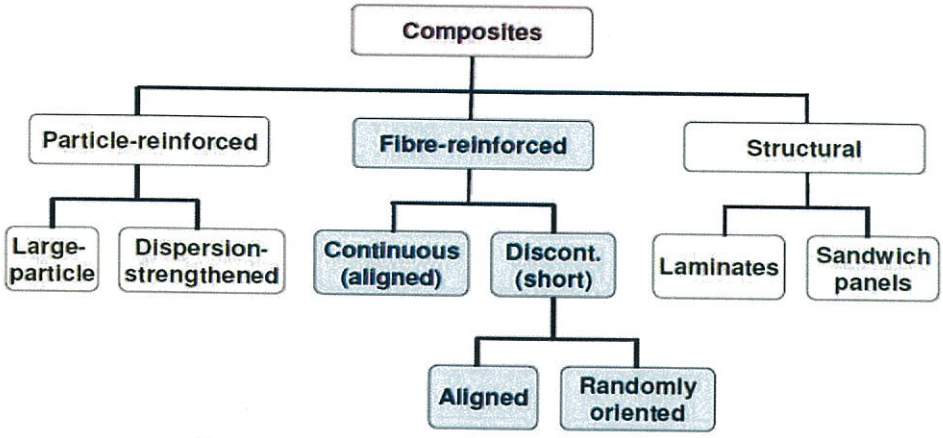
คอมพอสิตสังเคราะห์นั้น จะถูกเตรียมขึ้นมาเพื่อให้มีสมบัติที่ดีเหมาะกับการใช้งานเฉพาะทาง โดยสมบัติของคอมพอสิตที่ได้จะขึ้นอยู่กับสมบัติของวัสดุเริ่มต้น อัตราส่วนของวัสดุเริ่มต้นแต่ละชนิด และลักษณะของเฟสที่กระจายตัวอยู่ ดังรูปที่ 2.1 แสดงถึงลักษณะต่างๆของเฟสที่กระจายตัวอยู่ ซึ่งส่งผลต่อสมบัติของคอมพอสิต จะเห็นได้ว่าถึงแม้จะเป็นคอมพอสิตที่เกิดจากเมทริกซ์และเฟสที่กระจายตัวอยู่ชนิดเดียวกัน แต่ถ้ามีความเข้มข้น (ปริมาณ) ขนาด รูปร่าง ลักษณะการกระจาย หรือการจัดเรียงตัวของเฟสที่กระจายตัวอยู่แตกต่างกันแล้ว คอมพอสิตที่ได้จะมีสมบัติที่ไม่เหมือนกัน [9]



รูปที่ 2.1 แสดงลักษณะต่างๆของวัฏภาคที่กระจายตัวอยู่ในคอมพอสิต [9]

คอมพอสิตสามารถแบ่งออกได้เป็นสามประเภทใหญ่ๆ คือ คอมพอสิตเสริมแรงด้วยอนุภาค (Particle-reinforced composite) คอมพอสิตเสริมแรงด้วยเส้นใย (Fibre-reinforced composite) และคอมพอสิตโครงสร้าง (Structural composite) นอกจากนี้แล้วคอมพอสิตแต่ละ

ประเภทยังสามารถแบ่งเป็นประเภทย่อยๆได้อีก [9] ดังแสดงในแผนผังการแบ่งประเภทของคอมพอสิต ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงแผนผังการแบ่งประเภทของคอมพอสิต [9]

นอกจากการแบ่งประเภทของคอมพอสิตดังกล่าวข้างต้นแล้ว ยังสามารถแบ่งประเภทของคอมพอสิตตามวัสดุที่ทำหน้าที่เป็นเมทริกซ์ได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ วัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ (Polymer matrix composite, PMC), วัสดุเชิงประกอบโลหะ (Metal matrix composite, MMC) และวัสดุเชิงประกอบเซรามิก (Ceramic matrix composite, CMC) [10]

1. วัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์

วัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์คือคอมพอสิตที่มีพอลิเมอร์เป็นเมทริกซ์ ส่วนวัสดุเสริมแรงเป็นได้หลากหลายทั้ง เส้นใยแก้ว คาร์บอน และอะรามิด คอมพอสิตประเภทนี้มีการใช้งานแพร่หลายเนื่องจากมีราคาถูก และขึ้นรูปง่ายที่อุณหภูมิห้อง สำหรับเมทริกซ์พอลิเมอร์สามารถแบ่งย่อยออกเป็น 2 ชนิดคือ

1) เทอร์โมเซต (Thermosetting matrix) เป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบร่างแห และมีสมบัติแข็งเปราะ เมื่อเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงโมเลกุลหรือการบ่มแล้วจะเกิดการคงรูปและไม่สามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้อีก

2) เทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic matrix) เป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบเส้นหรือแบบกิ่ง เมื่อได้รับความร้อนจะสามารถหลอมตัวได้ และเมื่อเย็นตัวลงจะแข็งตัว จะสามารถทำให้หลอมและแข็งตัวได้หลายๆ ครั้ง โดยไม่ทำให้สมบัติทางเคมีเปลี่ยนไป มีสมบัติเหนียวและทนทานต่อสิ่งแวดล้อม

2. วัสดุเชิงประกอบโลหะ

วัสดุเชิงประกอบโลหะ เป็นคอมพอสิตที่มีโลหะหรือโลหะผสมเป็นเมทริกซ์ ส่วนวัสดุที่ทำหน้าที่เสริมแรงนั้นสามารถเป็นได้ทั้งอนุภาคหรือเส้นใย ทั้งแบบต่อเนื่องและไม่ต่อเนื่อง ข้อดีของ MMC ที่เหนือกว่า PMC คือสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง ไม่ติดไฟ แต่ว่ามีราคาแพงดังนั้น มักถูก

นำไปใช้ในงานเฉพาะที่ต้องการสมบัติเด่นทางด้านความแข็งแรงจำเพาะ, ความต้านทานการสึกหรอ, ความต้านทาน creep, การนำความร้อนและความเสถียรของขนาด (Dimensional stability) เป็นต้น

3. วัสดุเชิงประกอบเซรามิก

เซรามิกเป็นวัสดุที่มีความทนทานต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูง ไม่นำความร้อน ทนทานต่อการกัดกร่อน และอัตราการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเมื่อได้รับความร้อนต่ำมาก เซรามิกจึงนำมาใช้ในงานที่ต้องการความทนทานต่ออุณหภูมิสูง และในสภาวะที่มีการกัดกร่อนสูง แต่ข้อเสียของเซรามิก คือ เปราะและแตกหักง่าย เมื่อเกิดรอยแตกแล้วไม่สามารถซ่อมแซมได้โดยง่าย การเสริมแรงให้กับเมทริกซ์เซรามิกเป็นการปรับปรุงสมบัติให้วัสดุเชิงประกอบที่ได้มีความเหนียวและทนทานมากขึ้น

2.1.1 พอลิเมอร์คอมพอสิตนำไฟฟ้า

พอลิเมอร์คอมพอสิตนำไฟฟ้า (Electrically conductive polymer composites;ECPCs) เป็นลักษณะของการผสมกันของวัสดุพอลิเมอร์ทั้งชนิดเทอร์โมพลาสติกและชนิดเทอร์โมเซตซึ่งทำหน้าที่เป็นเมทริกซ์ ที่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้ากับสารตัวเติมในกลุ่มที่มีสมบัตินำไฟฟ้า (Electrically conductive fillers) เช่น ผงเขม่าดำ (Carbon black), แกรไฟต์ (Graphite), ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube), เส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) และผงโลหะ (Metal) โดยเมื่อผสมกันแล้วจะทำให้ได้วัสดุคอมพอสิตที่มีสมบัตินำไฟฟ้าได้ ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าของคอมพอสิตขึ้นอยู่กับการเชื่อมต่อกันของแต่ละอนุภาคของสารตัวเติม และค่าความต้านทานที่ผิวสัมผัส (Contact resistance) ระหว่างแต่ละอนุภาคที่อยู่ใกล้กัน และระหว่างอนุภาคกับเมทริกซ์ [11]

กลไกที่ทำให้พอลิเมอร์คอมพอสิตมีสมบัติการนำไฟฟ้า ทำได้โดยนำอนุภาคโลหะหรืออนุภาคนำไฟฟ้าอื่นๆ ผสมลงในพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า โดยต้องทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระอย่างต่อเนื่องในโครงสร้างโมเลกุลของอนุภาคนำไฟฟ้าและเกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้นในวัสดุพอลิเมอร์คอมพอสิตนี้ [11]

2.1.2 พอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต

พอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต (Polymer nanocomposites) คือ วัสดุเชิงประกอบที่เกิดจากการผสมกันของเมทริกซ์ที่เป็นพอลิเมอร์และอนุภาคเสริมแรงที่มีขนาดนาโนเมตร (Nanoparticle) โดยในอนุภาคเสริมแรงนั้นมีหนึ่ง สองหรือทั้งสามมิติ ซึ่งพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตมีคุณสมบัติเชิงวิศวกรรมที่พัฒนาดีขึ้นมากอย่างไม่น่าเชื่อเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์คอมพอสิตโดยทั่วไป ทั้งทางด้านคุณสมบัติเชิงกล คุณสมบัติทางเคมี รวมถึงคุณสมบัติทางไฟฟ้า โดยเติมอนุภาคเสริมแรงนาโนเพียงเล็กน้อย [12]

2.1.2.1 การเตรียมนาโนคอมพอสิต

1. solution blending

เป็นวิธีการเตรียมพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตที่ง่ายที่สุด ใช้ในการผสมอนุภาคนาโนและพอลิเมอร์ในตัวทำละลายที่เหมาะสมก่อนจะทำให้ตัวทำละลายนั้นระเหยออกไปจากฟิล์มคอมพอ

สิต ข้อดีของวิธีนี้ก็คือการปั่นกวนผงอนุภาคนาโนในตัวทำละลายทำให้อนุภาคนาโนกระจายตัวดีไม่รวมกันเป็นก้อน

โดยทั่วไปใช้การปั่นกวนโดยแท่งแม่เหล็ก, ผสมด้วยแรงเฉือน, รีฟลักซ์และการใช้คลื่นอัลตราโซนิค โดยอัลตราโซนิคมี 2 รูปแบบ คือ สั่นแบบเบาในอ่างหรือการสั่นด้วยพลังงานสูง การเตรียมคอมพอสิตด้วยวิธีผสมแบบสารละลาย สามารถใส่อนุภาคนาโนได้ในปริมาณสูงถึง 50%wt และผลที่ได้คือการกระจายตัวดี ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อ อนุภาคนาโนกระจายตัวในสารละลายบริสุทธิ์ดัง ตัวอย่างในงานวิจัยของ Coleman และคณะ ใช้เทคนิคอัลตราโซนิคในการกระจายตัวเพื่อเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนในสารละลาย PVA/H_2O ผลคืออนุภาคนาโน กระจายตัวได้ดี [13]

2. melt mixing

ในขณะที่กระบวนการผลิตแบบสารละลาย มีประโยชน์ทั้งการกระจายตัวของอนุภาคนาโนและการทำคอมพอสิต แต่มีข้อจำกัดที่พอลิเมอร์หลายชนิดไม่สามารถละลายได้ วิธีการผสมแบบหลอมเหลวจึงเป็นทางเลือกหนึ่งโดยเฉพาะกับพอลิเมอร์เทอร์โมพลาสติก เทคนิคนี้มีสามารถใช้ได้กับพอลิเมอร์เทอโมพลาสติกที่สามารถอ่อนตัวได้เมื่อได้รับความร้อน ในกรณีพอลิเมอร์อสัณฐานจะทำการผสมที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ส่วนพอลิเมอร์กึ่งผลึกต้องได้รับความร้อนสูงกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวเพื่อให้เพียงพอสำหรับการอ่อนตัว ข้อดีของเทคนิคนี้คือรวดเร็วและทำได้ง่าย โดยสามารถผสมอนุภาคนาโนในพอลิเมอร์หลอมเหลวได้โดยการผสมด้วยแรงเฉือน แต่อย่างไรก็ตามการขึ้นรูปชิ้นงานตัวอย่างสามารถทำได้หลายเทคนิค เช่นการกดอัดขึ้นรูป (Compression moulding) การฉีดขึ้นรูป (Injection moulding) หรือ การอัดรีดขึ้นรูป (Extrusion) ขึ้นกับความเหมาะสมสำหรับพอลิเมอร์แต่ละชนิด ความร้อนสูงและแรงเฉือนในของไหลพอลิเมอร์หลอมเหลวทำให้กลุ่มก้อนอนุภาคนาโนแตกตัวจากกันได้ส่งผลต่อสมบัติ เช่น ความหนืดและการเสื่อมสภาพ [13]

3. in situ polymerization

เป็นการเตรียมพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตที่มีประสิทธิภาพ โดยการใช้มอนอเมอร์ผสมกับอนุภาคนาโนแล้วทำการ polymerization มอนอเมอร์ให้เป็นพอลิเมอร์ ได้เป็นวัสดุนาโนคอมพอสิต Jia และคณะ [14] ใช้วิธีนี้ในการเตรียม CNT/PMMA คอมพอสิต โดยเริ่มต้นด้วยการกระจาย CNT ในไวนิลมอนอเมอร์แล้วทำการ polymerization มอนอเมอร์ วิธีการนี้จะได้ผลิตภัณฑ์ polymer-grafted CNT ผสมกับสายโซ่ free polymer ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกันของ CNT [13]

2.2 พอลิยูริเทน/คาร์บอนนาโนทิวบ์ คอมพอสิต

ในปัจจุบัน PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตถูกนำมาใช้งานในอุตสาหกรรม ทั้งอุตสาหกรรมรถยนต์ อิเล็กทรอนิกส์และอื่นๆ เนื่องจาก MWCNT มีสมบัติที่โดดเด่น เช่น เพิ่มสมบัติเชิงกล สมบัติ

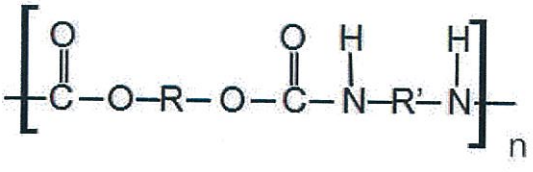
ทางความร้อนและสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการปรับปรุงสมบัติต่างๆให้เพิ่มมากขึ้นด้วยกระบวนการอบอ่อนโดยเตรียมนาโนคอมพอสิตระหว่างพอลิยูริเทนกับคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น ด้วยวิธีการผสมแบบหลอมเหลว

2.2.1 พอลิยูริเทน

พอลิยูริเทน (Polyurethane, PU) เป็น block copolymer ที่ผลิตจากกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเติมระหว่าง diisocyanate, polyol และ chain extender โดยมีพันธะยูริเทนเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่ พอลิยูริเทนมีทั้งชนิดที่เป็นเทอร์โมพลาสติกและเทอร์โมเซต พอลิยูริเทนเป็นพลาสติกที่มีการใช้งานกันอย่างแพร่หลายมากที่สุดชนิดหนึ่งเนื่องจากผลิตภัณฑ์มีตั้งแต่อ่อนนุ่มยืดหยุ่น จนถึงเป็นโฟมชนิดแข็ง พอลิยูริเทนจึงมีข้อดีคือสามารถปรับปรุงสมบัติได้ จึงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติตรงตามความต้องการ [15]

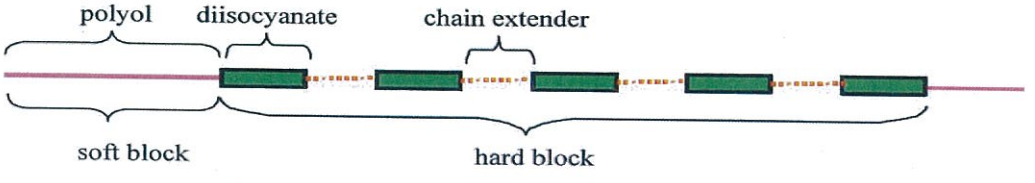
2.2.1.1 โครงสร้างของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูริเทน

ลักษณะโครงสร้างทั่วไปของพอลิยูริเทน ดังรูปที่ 2.3 นอกจากหมู่อัลคิล (-R-) เป็นหน่วยที่ทำให้เกิดความแตกต่างของพอลิยูริเทนแต่ละชนิด ลักษณะโครงสร้างของหมู่อัลคิลยังสามารถใช้บ่งชี้แนวโน้มสมบัติของพอลิยูริเทนได้



รูปที่ 2.3 ลักษณะโครงสร้างทั่วไปของพอลิยูริเทน

จากโครงสร้างของพอลิยูริเทนพื้นฐานทั่วไปของหน่วยซ้ำ (Repeating unit) จะสามารถแบ่งโครงสร้างออกได้เป็น 2 ส่วน คือ โครงสร้างส่วนนิ่ม (Soft segment) และโครงสร้างส่วนแข็ง (Hard segment) [16] ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างส่วนนิ่มและส่วนแข็งของพอลิยูริเทน

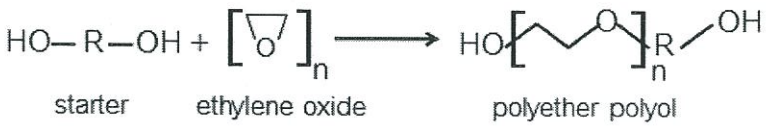
2.2.1.1.1 โครงสร้างส่วนนิ่ม

โครงสร้างส่วนนิ่ม (Soft segment) เป็นส่วนของ polyol ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง สายโซ่โมเลกุลมีการจัดเรียงตัวแบบอสัณฐานมีสมบัติเป็นอิลาสติก (Elastic segment) สามารถหักงอ

ได้ง่าย มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง polyol เป็นองค์ประกอบสำคัญที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับหมู่ isocyanate เกิดเป็นยูริเทนขึ้นมา โดยมากนิยมใช้เป็น polyether polyol และ polyester polyol [16] ตัวอย่างชนิดของ polyol ต่างๆมีดังนี้

1. polyether polyol

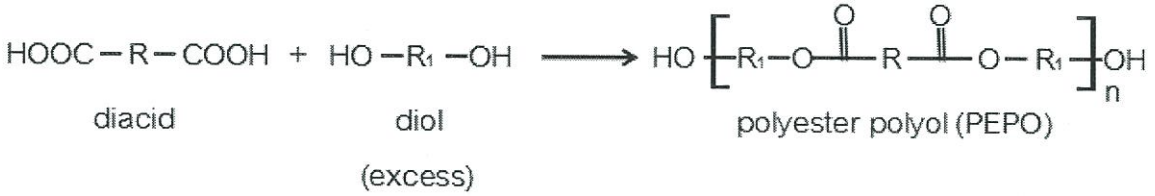
ปฏิกิริยาการเกิด polyether polyol แสดงในสมการดังรูปที่ 2.5 สมบัติเด่นของ polyether polyol ที่ส่งผลต่อพอลิยูริเทนคือ สามารถนำไปใช้ในที่อุณหภูมิต่ำได้ดีและมีความทนทานต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส แต่มีข้อเสียคือ เกิดการเสื่อมสภาพโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันจากความร้อนเมื่อสัมผัสกับความร้อนและออกซิเจนในอากาศ



รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาการเกิด polyether polyol

2. polyester polyol

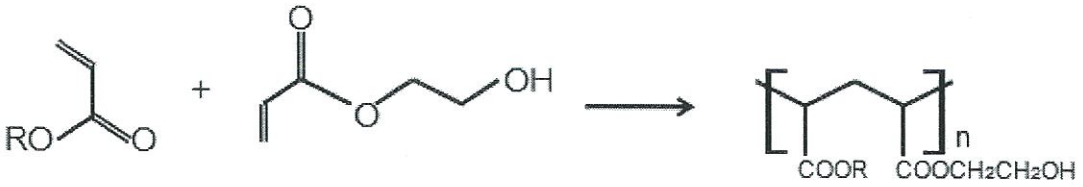
ปฏิกิริยาการเกิด polyester polyol แสดงในสมการดังรูปที่ 2.6 สมบัติเด่นของ polyester polyol ที่ส่งผลต่อพอลิยูริเทนคือ มีสมบัติเชิงกลดี เช่น ความทนทานต่อการขัดถู มีความทนทานต่อความร้อน, น้ำมันและสารเคมี แต่มีข้อเสียคือ ไม่เหมาะสำหรับใช้ในบริเวณที่มีความชื้นสูงและการสัมผัสกับน้ำ



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาการเกิด polyester polyol

3. acrylic polyol

ปฏิกิริยาการเกิด acrylic polyol แสดงในสมการดังรูปที่ 2.7 สมบัติเด่งของ acrylic polyol ที่ส่งผลต่อพอลิยูริเทนคือ ทนทานต่อสารเคมี มีความแข็งแรง ทนต่อการเสื่อสภาพโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและออกซิเดชัน แต่มีข้อเสียคือ มีความหนืดสูง และมีความยืดหยุ่นต่ำ



รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาการเกิด acrylic polyol

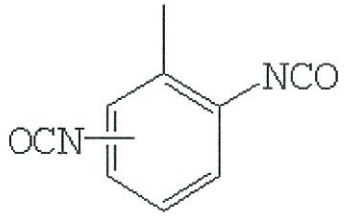
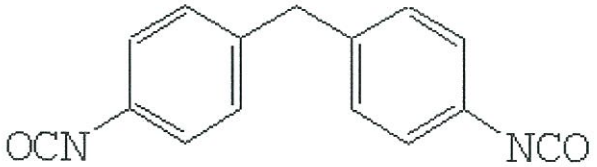
2.2.1.1.2 โครงสร้างส่วนแข็ง

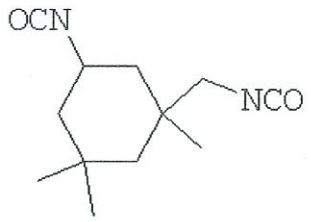
โครงสร้างส่วนแข็ง (Hard segment) เป็นพันธะยูรีเทนที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเคมีระหว่าง diisocyanate และสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Chain extender) โดยสายโซ่โมเลกุลมีการมาอยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อน มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) สูง [16]

1. diisocyanate

isocyanate ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูริเทนมีหลายชนิด มีทั้ง aromatic, aliphatic และ cycloaliphatic isocyanate ลักษณะโครงสร้างของ isocyanate ที่ต่างกัน จะทำให้พอลิยูริเทนมีสมบัติแตกต่างกัน แสดงตัวอย่างดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ลักษณะโครงสร้างของ isocyanate

ลักษณะโครงสร้างของ Isocyanate	โครงสร้างโมเลกุล
Aromatic isocyanate	 2,4- or/and 2,6-Toluene diisocyanate (TDI)  Diphenylmethane diisocyanate (MDI)
Aliphatic isocyanate	1,6-Hexamethylene diisocyanate (HDI)

Cycloaliphatic isocyanate	 Isophorone diisocyanate (IPDI)

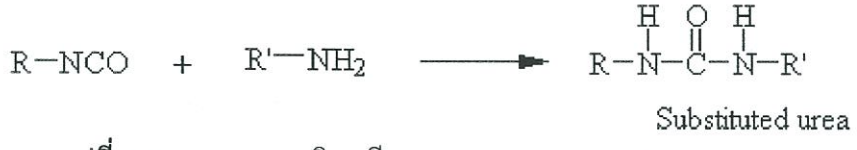
2. chain extender

chain extender เป็นสารที่มีหมู่ hydroxyl หรือ amine เป็นองค์ประกอบและมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ สารเหล่านี้เมื่อทำปฏิกิริยากับ isocyanates จะเกิดพันธะยูริเทนหรือพันธะยูเรียในโครงสร้างของพอลิยูริเทน โดยสารนี้มีหน้าที่เชื่อมโยงสายโซ่โมเลกุลของพอลิยูริเทนทำให้พอลิยูริเทนที่ได้มีความแข็งแรงยิ่งขึ้น

2.2.1.2 ปฏิกิริยาพื้นฐาน

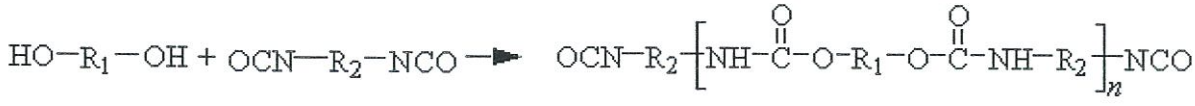
ปี ค.ศ.1937 Otto Bayer เริ่มมีการค้นพบกระบวนการสังเคราะห์พอลิยูริเทน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเติมจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง di/poly-functional isocyanate และ hydroxyl ได้ยูริเทน แสดงในสมการดังรูปที่ 2.8 แต่เมื่อใช้ amino group แทน hydroxyl ในการสังเคราะห์พอลิยูริเทนได้สารประกอบยูเรีย [17] แสดงในสมการดังรูปที่ 2.9

รูปที่ 2.8 สมการการเกิดยูริเทนจาก isocyanate และ hydroxyl



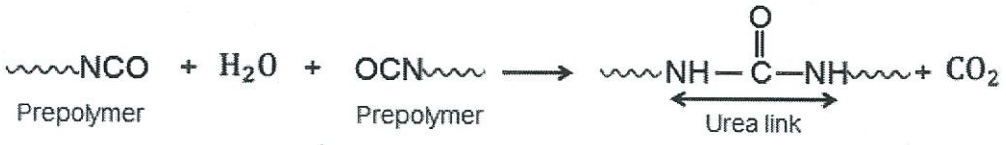
รูปที่ 2.9 สมการการเกิดยูเรียจาก isocyanate และ amino group

พอลิยูริเทนสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นพื้นฐานชนิด diisocyanate และ polyol แสดงในสมการดังรูปที่ 2.10



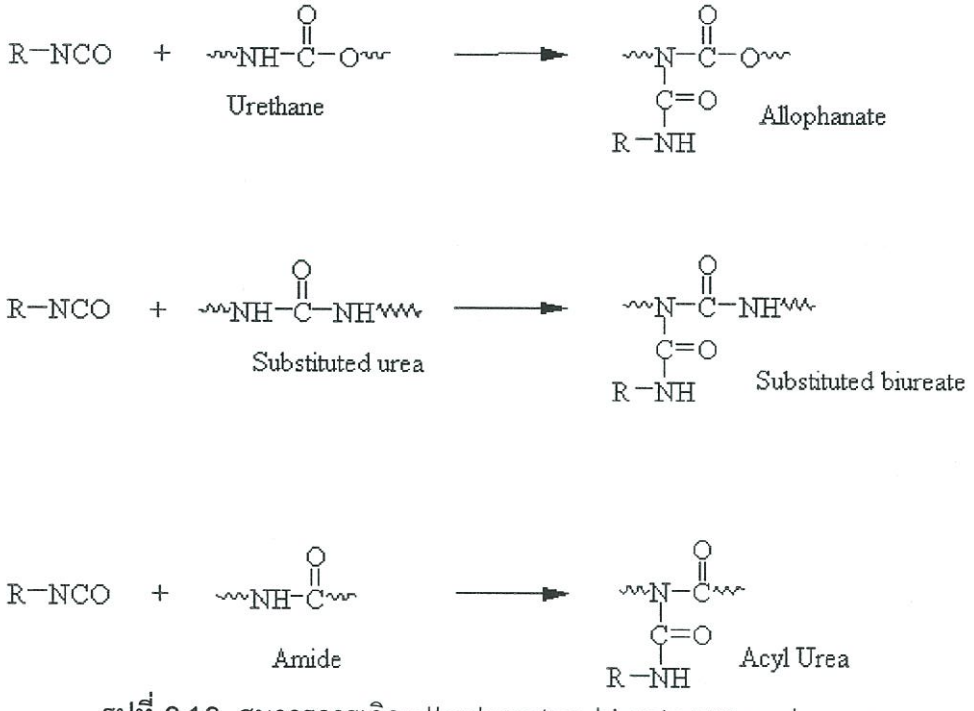
รูปที่ 2.10 สมการการเกิดพอลิยูริเทน

ในปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูริเทนโฟม เมื่อพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ N=C=O อยู่ที่ปลายได้รับความชื้น (H_2O) จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เป็นสารที่มีหมู่ยูเรียเกิดขึ้น ซึ่งหมู่ยูเรียที่เกิดขึ้น จะสลายตัวให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ซึ่งจะทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีพันธะยูเรียเกิดขึ้นพร้อมๆ กับการมีฟองอากาศเกิดขึ้นในชิ้นงาน แสดงในสมการดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 สมการการเกิดพอลิยูริเทนโฟม

นอกจากนั้นแล้ว isocyanate ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เป็น allophanates, biurets และ acyl ureas แสดงในสมการดังรูปที่ 2.12



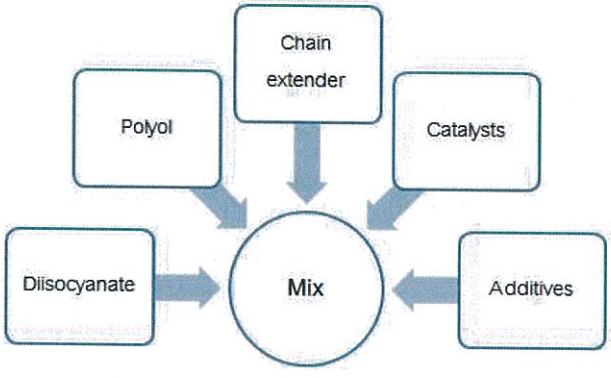
รูปที่ 2.12 สมการการเกิด allophanates, biurets และ acyl ureas

2.2.1.3 วิธีการสังเคราะห์พอลิยูริเทน

กระบวนการผลิตพอลิยูริเทนในอุตสาหกรรมซึ่งแบ่งเป็น 2 กระบวนการหลักๆคือ แบบ one-shot และแบบ prepolymer [17]

2.2.1.3.1 กระบวนการแบบ one-shot

กระบวนการแบบ one-shot (ดังรูปที่ 2.13) เป็นกระบวนการที่นำเอาวัตถุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์ (Diisocyanate, polyol, chain extender, ตัวเร่งปฏิกิริยา และสารเติมแต่ง) มาผสมพร้อมกันโดยตรงภายในครั้งเดียว ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่ประมาณ 2-30 นาที ขึ้นอยู่กับชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้และยังอาจต้องมีกระบวนการ post cure ประมาณ 24-48 ชั่วโมง ข้อดีของกระบวนการนี้คือ เป็นกระบวนการที่ง่ายและรวดเร็ว แต่มีข้อเสียคือ ไม่สามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาได้ ทำให้ช่วงการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง



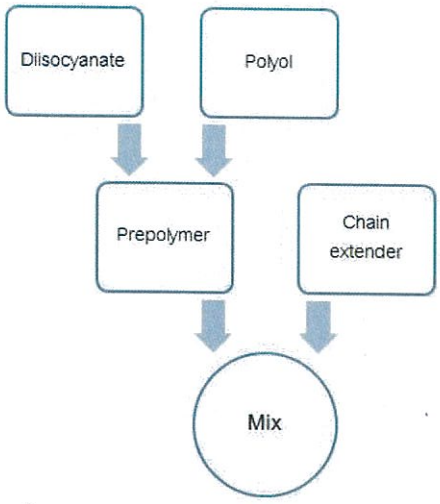
รูปที่ 2.13 กระบวนการแบบ one-shot

2.2.1.3.2 กระบวนการแบบ prepolymer

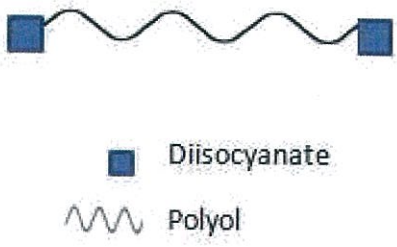
กระบวนการแบบ prepolymer แสดงดังรูปที่ 2.14 ข้อดีของกระบวนการนี้คือ สามารถสังเคราะห์พอลิยูริเทนที่มีช่วงการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลแคบ แต่มีข้อเสียคือ พอลิยูริเทนที่สังเคราะห์ได้มีความหนืดสูง กระบวนการแบบ prepolymer สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอน คือ

1. การทำปฏิกิริยาระหว่าง polyol กับ diisocyanate โดยใช้ diisocyanate ในปริมาณที่มากเกินพอ จะได้พรีพอลิเมอร์ของพอลิยูริเทนที่มีปลายสายโซ่เป็นหมู่ isocyanate (ดังรูปที่ 2.15)

2. นำพรีพอลิเมอร์ดังกล่าวไปทำปฏิกิริยากับ chain extender เพื่อผลิตเป็นพอลิยูริเทน



รูปที่ 2.14 กระบวนการแบบ prepolymer



รูปที่ 2.15 โครงสร้างพรีพอลิเมอร์

2.2.2 คาร์บอนนาโนทิวบ์

การค้นพบ carbon nanotube (CNT) ครั้งแรกนั้นเกิดขึ้นด้วยความบังเอิญในปี ค.ศ. 1991 ภายหลังการค้นพบ fullerenes 6 ปี โดยนักวิจัยของบริษัท เอ็นอีซี (NEC) ในห้องทดลองที่เมืองสึคุบา (Tsukuba) ประเทศญี่ปุ่น ชื่อ ซูมิโอะ อิจิมา (Sumio Iijima) ขณะที่เขาใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงมากตรวจสอบเขม่าสีดำที่ได้จากการเตรียม fullerenes จากกระบวนการยิงด้วยอิเล็กตรอน (Electron arc discharge) แล้วสังเกตเห็นวัสดุที่มีลักษณะคล้ายกับรากไม้ เป็นเส้นยาว บาง และจับกันอยู่เป็นกลุ่ม แต่ที่น่าสนใจคือ วัสดุนี้มีโครงสร้างของอะตอมที่เป็นระเบียบและสมมาตร ซึ่งท่อนาโนคาร์บอนที่ค้นพบครั้งแรกนั้นคือท่อชนิดผนังหลายชั้น จากนั้นในปี ค.ศ. 1993 อิจิมา และดอน เบทูน (Don Bethune) นักวิจัยของบริษัทไอบีเอ็ม (IBM) ได้นำเสนอรายงานวิจัยว่าสามารถสร้างท่อนาโนผนังชั้นเดียวได้ โดยการเติมโลหะเร่งปฏิกิริยาปริมาณเล็กน้อยในระหว่างการสังเคราะห์ CNT เพื่อป้องกันการม้วนตัวด้วยตัวเองของแผ่นแกรไฟต์ และป้องกันการเกิดเป็น fullerenes ขนาดเล็ก นับจากนั้นมา CNT ก็ได้รับความสนใจศึกษามากยิ่งขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการสร้าง CNT ให้มีขนาดและคุณสมบัติตามที่ต้องการ รวมทั้งการนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ อีกด้วย [18]

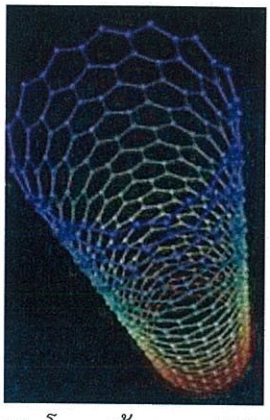
สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

CNT เป็นวัสดุที่มีอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางหลายพันเท่า มีคุณสมบัติที่แข็งแกร่งกว่าเหล็กกล้า แต่ในขณะเดียวกันก็มีความยืดหยุ่นและน้ำหนักเบา สมบัติทางฟิสิกส์ที่สำคัญอย่างมากของ CNT คือ ความสามารถในการเป็นตัวนำหรือกึ่งตัวนำไฟฟ้า นอกจากนี้ยังสามารถนำความร้อนที่ดีอีกด้วย จึงมีความคิดในการนำ CNT ไปใช้ประโยชน์ในงานหลายประเภท เช่น การทำชิพในเครื่องคอมพิวเตอร์ ทำสายเคเบิล อุปกรณ์ไฟฟ้า หรืออุปกรณ์วัดระดับสารเคมี เป็นต้น เนื่องจาก CNT มีสมบัติที่โดดเด่นหลายอย่างจึงนิยมนำมาทำเป็นวัสดุคอมพอสิตเพื่อปรับปรุงสมบัติวัสดุให้ดีขึ้น

2.2.2.1 ประเภทของ CNT

CNT แบ่งได้เป็น 2 ชนิดหลักดังนี้ [19]

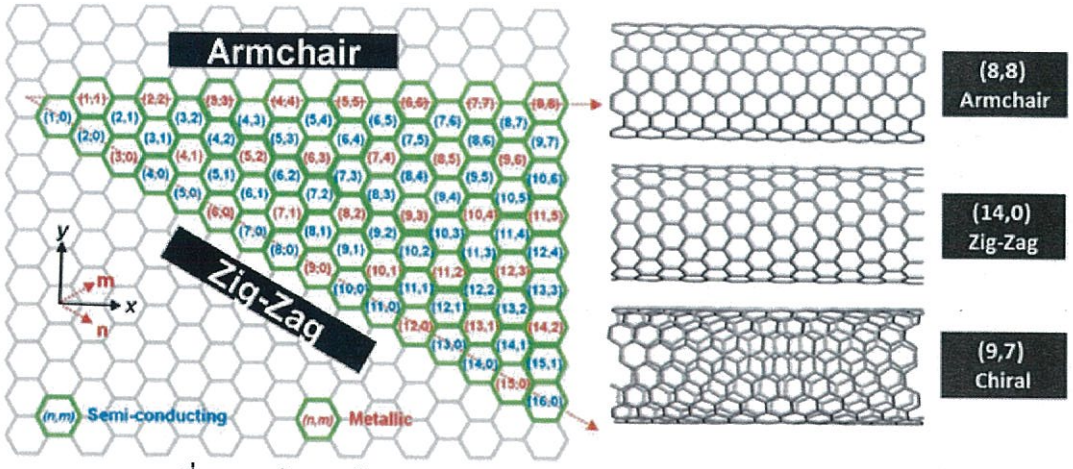
1. single-walled carbon nanotubes (SWCNT) ประกอบด้วยแผ่นกราฟีนซึ่งเป็นโครงสร้างที่เกิดจากการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนเป็นรูปหกเหลี่ยม (Hexagonal structure) คล้ายรังผึ้งม้วนตัวเข้าหากันเป็นทรงกระบอกกลวงโดยไม่มีรอยต่อ ดังรูปที่ 2.16 [19]



รูปที่ 2.16 โครงสร้างของ SWCNT [19]

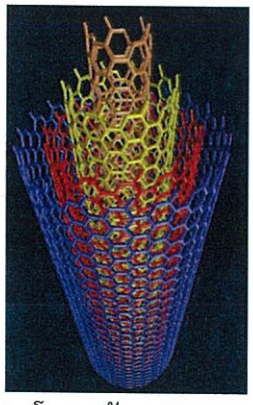
ผนังของ SWCNT นั้นอาจมีลักษณะโครงสร้างที่แตกต่างกันได้ 3 แบบตามการม้วนแผ่นแกรไฟต์ด้วยมุมบิดที่ต่างกัน คือ โครงสร้างท่อแบบ armchair แผ่นแกรไฟต์ม้วนตามแนวสมมาตรแกนตั้ง, zigzag แผ่นแกรไฟต์ม้วนตามแนวสมมาตรแกนนอนและ chiral แผ่นแกรไฟต์ม้วนด้วยมุมบิดอื่นๆ ต่างจากสองแบบแรกโดยโครงสร้างที่แตกต่างกันนี้มีผลต่อคุณสมบัติหลายๆ อย่างของท่อนาโนคาร์บอน [18] ซึ่งโครงสร้างท่อนาโนทั้งสามแบบนั้น แสดงได้ดังรูปที่ 2.17 [20]

149446



รูปที่ 2.17 โครงสร้าง CNT ชนิด armchair, zig-zag และ chiral [20]

2. multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) ประกอบด้วยแผ่นกราฟีนที่ม้วนตัวเข้าหากันเป็นทรงกระบอกกลวงซ้อนกันหลายๆ ชั้น โดยมีจุดศูนย์กลางภาคตัดขวางของท่อเป็นจุดเดียวกัน ดังรูปที่ 2.18 [19]



รูปที่ 2.18 โครงสร้างของ MWCNT [18]

2.2.2.2 การสังเคราะห์ CNT

วิธีการสังเคราะห์ CNT มี 3 วิธีหลักดังต่อไปนี้ [21]

1. arc discharge

วิธี arc discharge เป็นกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูง โดยใช้การป้อนไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 100 แอมแปร์ และศักย์ไฟฟ้าประมาณ 20 กิโลโวลต์ที่ระหว่างขั้วคาร์บอน และควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ที่ประมาณ 2000 ถึง 3000 องศาเซลเซียส ทำให้คาร์บอนเกิดการแตกตัว จากนั้นคาร์บอนที่แตกตัวจะเกิดการควบแน่นและก่อตัวใหม่เป็น CNT ที่ขั้วแคโทดได้ วิธีนี้เป็นวิธีหนึ่งที่ง่ายที่สุดในการสังเคราะห์ CNT ที่มีขนาดใหญ่ แต่ CNT จะมีขนาดที่ไม่สม่ำเสมอ แต่เดิมวิธีนี้จะใช้ในการผลิต fullerenes ร่วมกับวิธี Krätschmer – Huffman วิธีนี้สามารถผลิตได้ทั้ง MWCNT และ

SWCNT โดยผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะขึ้นกับสภาวะของบรรยากาศและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ถ้ามีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะสังเคราะห์ได้ SWCNT

2. laser ablation

เป็นการผลิตโดยใช้เทคนิค laser evaporation โดยจะยิง laser ไปบนพื้นผิวของคาร์บอนโดยตรง ใช้ก๊าซฮีเลียมทำให้เกิดการควบแน่นได้ fullerenes ต่อมามีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (เช่น นิกเกิล เหล็ก หรือ โคบอลท์) ร่วมด้วยจึงทำให้สังเคราะห์ได้ SWCNT ที่มีการกระจายตัวของเส้นผ่านศูนย์กลางแคบและได้ปริมาณผลผลิตสูง อีกทั้งยังสามารถควบคุมการกระจายตัวของเส้นผ่านศูนย์กลางได้โดยการปรับพารามิเตอร์ของปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ เทคนิคนี้ไม่เหมาะกับการผลิต CNT ในปริมาณมากแต่เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพดีสามารถควบคุมขนาดของท่อคาร์บอนได้ดี

3. chemical vapor deposition (CVD)

CVD เป็นกระบวนการทางเคมี โดยการผ่านไอหรือก๊าซของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งใช้ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน เช่น ก๊าซมีเทน (CH_4) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ก๊าซอะเซทิลีน (C_2H_2) และก๊าซเอทานอล (C_2H_5OH) เป็นต้น เข้าไปในเตาเผาที่มีอุณหภูมิประมาณตั้งแต่ 600-1200 °C ทำให้โมเลกุลของก๊าซเกิดการแตกตัว (Decomposed) ออกเป็นอะตอมของคาร์บอน ซึ่งต้องมีอนุภาคนาโนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอยู่ในกระบวนการนั้นด้วย วิธีนี้สามารถสังเคราะห์ CNT ในปริมาณมากได้ แต่มีข้อเสียคือการควบคุมตำแหน่งของท่อคาร์บอนได้ไม่ง่ายนัก

2.2.2.3 สมบัติของ CNT

1. สมบัติทางไฟฟ้า

สมบัติทางไฟฟ้าเป็นสมบัติที่น่าสนใจของ CNT ซึ่ง MWCNT มีโครงสร้างแบบ chiral ซึ่งมีความสามารถเป็นตัวนำไฟฟ้าและ SWCNT แบ่งออกเป็น 2 รูปแบบโดยขึ้นกับโครงสร้างและกระบวนการสังเคราะห์การจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนตามผนังของท่อ คือ โครงสร้างแบบ armchair (สารตัวนำไฟฟ้า) และzigzag (สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า) จึงได้มีการนำมาใช้งานในการผลิตเป็นทรานซิสเตอร์ที่มีความเร็วสูงและมีความต้านทานต่ำมาก และมีการนำมาพัฒนาในการสร้างเกทพื้นฐานเชิงตรรกะ (Logic gate) ซึ่งจะนำไปสู่การสร้างระบบของคอมพิวเตอร์นาโน รวมทั้งมีการพัฒนาที่จะนาท่อนาโนคาร์บอนไปใช้แทนโลหะ ในส่วนที่เป็นขั้วในตัวหลอดสำหรับจ่ายลำอิเล็กตรอนในการประดิษฐ์จอภาพแบบรังสีแคโทด ที่ใช้ในจอทีวี หรือจอคอมพิวเตอร์ [4]

2. สมบัติเชิงกล

สมบัติเชิงกลของ CNT มีความน่าสนใจพอๆกับสมบัติทางไฟฟ้า ปัจจุบัน CNT ได้รับการพิสูจน์แล้วว่าเป็นวัสดุที่มีความแข็งตึง (Stiffness) และแข็งแกร่ง (Strong) ที่สุดที่เคยผลิตขึ้นมา CNT มีค่ามอดุลัสของยังที่ดีที่สุด สูงได้ถึง 1000 GPa สูงประมาณ 5 เท่าของเหล็กกล้า

ขณะที่ความแข็งแรงแรงดึงอยู่ที่ 63 GPa ซึ่งสูงกว่าเหล็กกล้าประมาณ 50 เท่า สมบัติเหล่านี้ควบคู่ไปกับการที่ CNT มีความหนาแน่นต่ำ ทำให้ CNT มีประสิทธิภาพสูงในการใช้งานโครงสร้าง [4]

3. สมบัติทางความร้อน

สมบัติการนำความร้อนของวัสดุจะมีการวัดค่าสภาพการนำความร้อน (Thermal conductivity, k) เพื่อบ่งบอกถึงความสามารถในการถ่ายเทความร้อนของวัสดุนั้นๆ เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุกลุ่มคาร์บอนชนิดอื่นเช่น เพชรบริสุทธิ์มีค่าสภาพการนำความร้อนเท่ากับ 2000 – 2500 $Wm^{-1}K^{-1}$ ขณะที่แกรไฟต์ในระนาบนำความร้อนที่อุณหภูมิห้องได้ถึง 2000 $Wm^{-1}K^{-1}$ ส่วน CNT มีความสามารถนำความร้อนได้ดีมากตามแนวยาวของท่อ CNT แต่เป็นฉนวนความร้อนตามแนวขวางของท่อ [4]

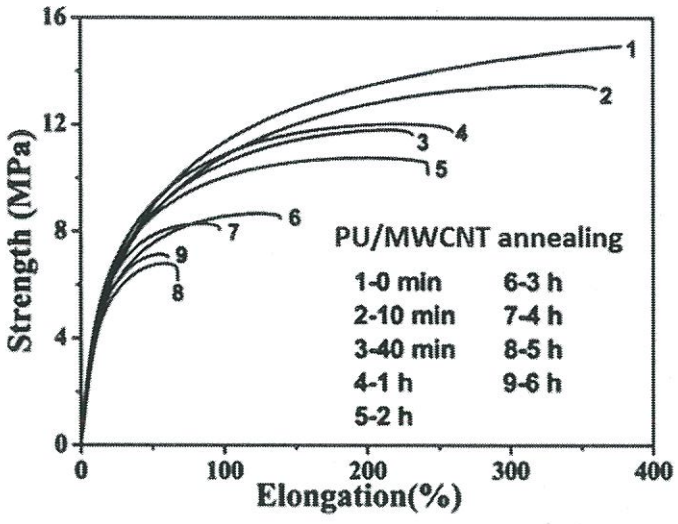
2.3 การอบอ่อน

การอบอ่อน (Annealing) เป็นกระบวนการอบให้ความร้อนช่วงอุณหภูมิระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ถึงอุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) เพียงเล็กน้อย ($T_g<T_a>T_m$,T_a= annealing temperature) โดยสามารถตรวจวิเคราะห์ T_gและT_m โดยใช้เทคนิค differential scanning calorimetry (DSC) [22] ความร้อนจะส่งผลต่อโครงสร้างของพอลิเมอร์ โดยสายโซ่พอลิเมอร์จะมีการเคลื่อนที่ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของสายโซ่พอลิเมอร์ และอาจส่งผลให้มีปริมาณการเกิดผลึกที่เพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับส่วนประกอบทางเคมีและโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์แต่ละชนิด [23] นอกจากความร้อนแล้วยังพบว่ามีปัจจัยอื่นๆในการอบอ่อนที่ส่งกระทบต่อโครงสร้างของพอลิเมอร์ เช่น เวลาในการอบอ่อน ประวัติทางความร้อนที่ผ่านมา ลักษณะทางกายภาพของชิ้นงาน และโครงสร้างทางเคมี [8] ในปัจจุบันมีงานวิจัยมากมายที่ศึกษาผลกระทบของการอบอ่อนพอลิเมอร์ชนิดอสัณฐานและชนิดกึ่งผลึกต่อการปรับปรุงสมบัติของวัสดุ เช่นการปรับปรุงสมบัติเชิงกล [24] สมบัติการนำไฟฟ้า [25] สมบัติการทนต่อแรงขีดข่วน [26]

2.4 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

2.4.1 ผลกระทบของกระบวนการอบอ่อนต่อสมบัติเชิงกล

Fengdan และคณะ [27] ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลของนาโนคอมพอสิตระหว่างพอลิยูริเทนกับคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น (PU/MWCNT) โดยทำการเตรียมนาโนคอมพอสิตที่ CNT ความเข้มข้น 10 phr ที่อุณหภูมิ 180°C แล้วทำการอบอ่อนนาโนคอมพอสิตเวลาต่างกัน เวลาที่ใช้ในการศึกษาคือตั้งแต่ 10 นาทีจนถึง 6 ชั่วโมง กราฟในรูปที่ 2.19a แสดงความเค้น-ความเครียดจากแรงดึง PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตโดยผ่านการอบอ่อนที่เวลาต่างกัน ส่วนตารางในรูป 2.19b แสดงสมบัติเชิงกลของนาโนคอมพอสิต



(a)

Annealing time	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus at 100% elongation (MPa)
0 min	23.6	574	9.9
10 min	15.2	415	11.33
20 min	13.5	364	10.81
40 min	11.8	235	10.54
1 h	12.03	265	10.88
2 h	10.77	250	10.02
3 h	8.67	152	8.55
4 h	8.28	107	–
5 h	6.79	68	–
6 h	7.15	74	–

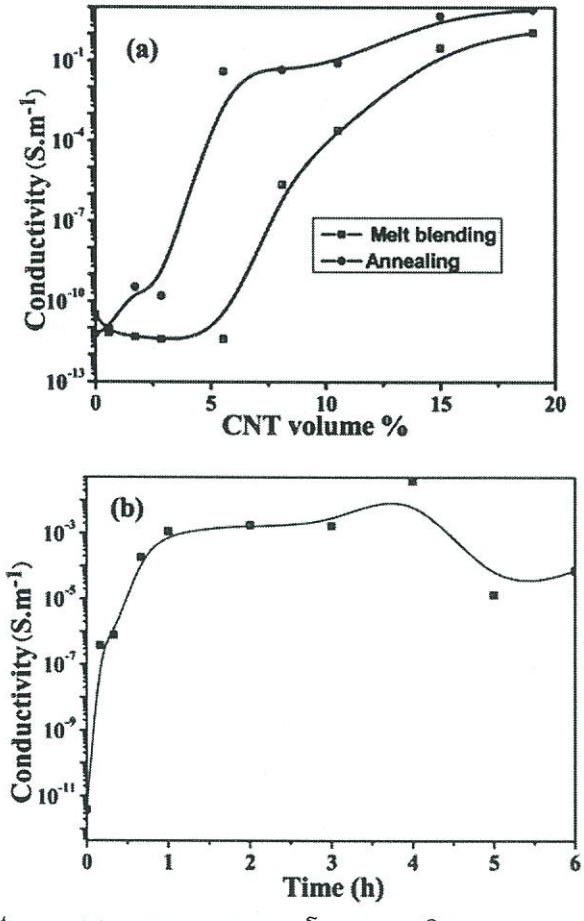
(b)

รูปที่ 2.19 (a) กราฟความเค้น-ความเครียดจากแรงดึง PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตจากการอบอ่อนที่เวลาต่างกัน และ (b) ตารางแสดงสมบัติเชิงกลของนาโนคอมพอสิต จากงานวิจัยของ Fengdan และคณะ [27]

PU ประกอบด้วยส่วนนิ่มและส่วนแข็งซึ่งสามารถแสดงความเป็นยางและเป็นพลาสติก PU จึงจัดอยู่ในพอลิเมอร์กึ่งเสริมแรงเพราะมีสายโซ่ส่วนแข็ง จากกราฟที่ 2.19a พบว่า ความแข็งแรงแรงดึงและการยืดตัว ณ จุดขาดมีค่าลดลง เนื่องจากสายโซ่หลักของ PU เกิดการสลายขณะผ่านกระบวนอบอ่อน จึงทำให้ค่าความแข็งแรงดึงและแรงยืดลดลง แต่ค่ามอดูลัสที่ low strain มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มเวลาอบอ่อนและจากข้อมูลในตารางมอดูลัสที่แรงยืด 100% มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเวลาในการอบอ่อนเพิ่มขึ้น แต่จะมีค่าลดลงเมื่อเวลาในการอบอ่อนมากกว่า 2 ชั่วโมง เนื่องจากโครงสร้างส่วนนิ่มแสดงความยืดหยุ่นและโครงสร้างส่วนแข็งมีบทบาทเป็นจุดเชื่อมโยงและเสริมแรง เมื่อผ่านการอบอ่อนจะเกิดการแยกชั้นระดับจุลภาคอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งนำไปสู่การเสื่อมสภาพของสมบัติเชิงกล [27]

2.4.2 ผลกระทบของกระบวนการอบอ่อนต่อสมบัตินำไฟฟ้า

Fengdan และคณะ [27] นอกจากจะศึกษาผลกระทบของการอบอ่อนต่อสมบัติเชิงกลแล้ว ยังได้ทำการศึกษาผลกระทบของการอบอ่อนต่อสมบัติการนำไฟฟ้าที่ปริมาณ MWCNT ที่ต่างกันด้วย ผลการศึกษาพบว่าความเข้มข้นของ CNT มีผลอย่างมากต่อค่าการนำไฟฟ้าของ PU/MWCNT นาโนคอมพอสิต critical volume fraction มีความสำคัญต่อ the percolation threshold ในการนำไฟฟ้าจากรูปแบบการเชื่อมต่อกันเป็นร่างแหของสารตัวเติม นำไปสู่การนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น ผลกระทบความเข้มข้นของ CNT และเวลาในการอบอ่อนต่อสมบัติการนำไฟฟ้าสามารถอธิบายได้ดังนี้ ก่อนการอบอ่อน CNT จะกระจายตัวทั่วทั้งพอลิเมอร์และไม่มีการเชื่อมโยงของ CNT นอกจากเกิดการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น เมื่อ CNT ไม่มีการเชื่อมโยงจึงไม่มีเส้นทางการนำไฟฟ้า คอมพอสิตจึงไม่มีสมบัติการนำไฟฟ้าหรือมีการนำไฟฟ้าต่ำ แต่หลังจากผ่านกระบวนการอบอ่อน การแพร่กระจายความร้อนทำให้ CNT เกิดการเกาะกลุ่มกันอย่างหลวมๆ สนับสนุนข้อมูลการนำไฟฟ้าแบบร่างแห โดยการเกิดจุดเชื่อมหรือการเชื่อมโยงร่างแห

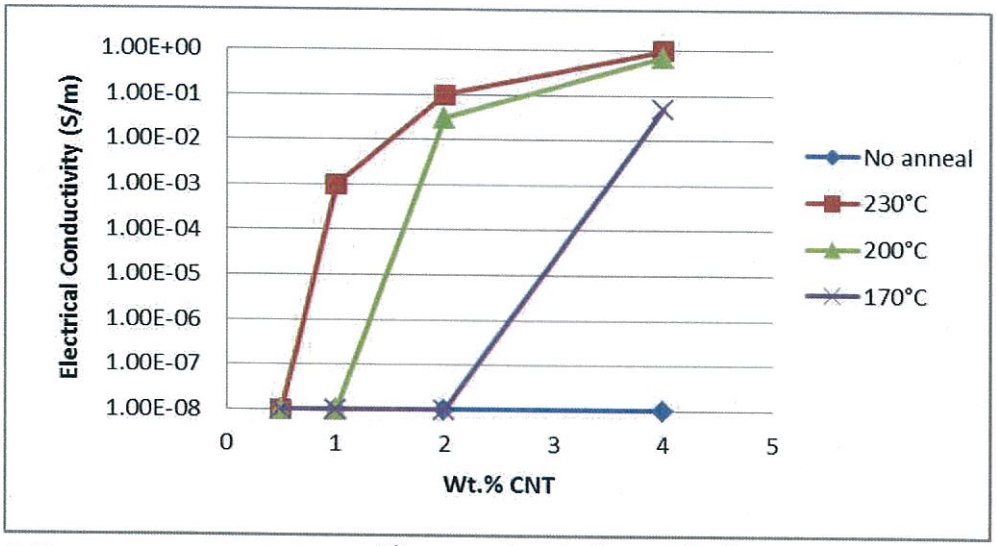


รูปที่ 2.20 การนำไฟฟ้าของ (a) PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตและ PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตผ่านการอบอ่อน และ (b) PUMWCNT นาโนคอมพอสิตผ่านการอบอ่อนที่เวลาต่างกัน จากงานวิจัยของ Fengdan และคณะ [27]

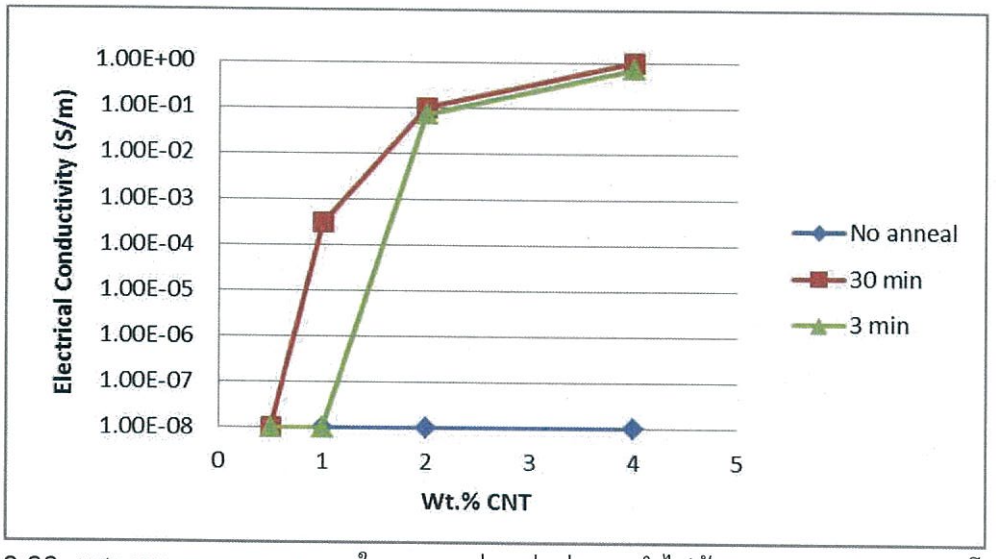
จากรูปที่ 2.20a กราฟแสดงผลกระทบปริมาณ CNT ในการนำไฟฟ้าของ PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตที่ไม่ผ่านการอบอ่อน และ PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตที่ผ่านการอบอ่อนเป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 180°C การนำไฟฟ้าของ PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ CNT เพิ่มขึ้น และ percolation threshold ของ PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตที่ผ่านการอบอ่อนจะมีค่าต่ำกว่า PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตที่ไม่ผ่านการอบอ่อน เนื่องจากการอบอ่อนที่ 180°C นี้ CNT จะเกิดการจัดเรียงตัวในเนื้อพอลิเมอร์หลอมเหลวภายใต้แรงขับของอุณหพลศาสตร์ที่ให้ CNT ง่ายต่อการจับตัวเกิดการเชื่อมโยงเป็นร่างแหซึ่งจะช่วยปรับปรุงปัญหาผลกระทบอิเล็กตรอนลอดผ่าน (Electron tunneling effect) และลด percolation threshold value อย่างไรก็ตามอาจเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องทำให้เกิดการเกาะกลุ่มของ CNT ซึ่งมีผลให้ยากต่อการเคลื่อนที่เกิดโครงสร้างร่างแห เมื่อปริมาณ CNT เพิ่มสูงขึ้นการเกิดร่างแหของ CNT จะง่ายขึ้น อย่างไรก็ตาม PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตเมื่อผ่านการอบอ่อน MWCNT จะเกิดการเชื่อมโยงเป็นร่างแหอย่างสมบูรณ์ เมื่อปริมาณ CNT เข้าใกล้ critical volume fraction ซึ่งนำไปสู่ค่า percolation threshold value ลดลง

จากรูปที่ 2.20b แสดงผลกระทบเวลาในการอบอ่อนต่อค่าการนำไฟฟ้า PU/MWCNT นาโนคอมพอสิต การนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตามเวลาที่เพิ่มขึ้นภายในเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการเกิดโครงสร้างเชื่อมโยงเป็นร่างแหของ CNT จะเกิดได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อผ่านการอบอ่อนเป็นเวลา 1 ชั่วโมงหลังจากนั้นการอบอ่อนจะทำให้การนำไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย [27]

Bani และคณะ [28] ทำการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของการนำไฟฟ้าของคาร์บอนนาโนทิวบ์ใน polystyrene (PS) ด้วยวิธีการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 170, 200 และ 230°C เป็นเวลา 3 และ 30 นาที โดยใช้ปริมาณ MWCNTที่ 1, 2 และ 4% จากรูปที่ 2.21 ผลการศึกษาพบว่า การนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องของ PS/MWCNT นาโนคอมพอสิตที่ผ่านการอบอ่อนมีค่าสูงขึ้น ในทุกช่วงปริมาณ MWCNT (ค่าต่ำกว่าเขตจำกัดในการตรวจวัด คือ 10^{-8} S/m) เนื่องจากอนุภาคในนาโนคอมพอสิตที่ไม่ผ่านการอบอ่อนยังไม่เกิดการเชื่อมต่อกัน จากรูปที่ 2.21 การนำไฟฟ้าสามารถกลับคืนมาได้โดยการอบอ่อน ผลจากการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 170°C มีการนำไฟฟ้าเล็กน้อย จนกระทั่งเพิ่มมากขึ้นที่ 4 % MWCNT การอบอ่อนที่อุณหภูมิ 230°C มีผลกระทบต่อทุกช่วงความเข้มข้นของ MWCNT อย่างมีนัยสำคัญ ทำให้ทุกช่วงความเข้มข้นสามารถนำไฟฟ้าได้ และค่าการนำไฟฟ้าเข้าใกล้ 1 S/m ที่ความเข้มข้น 4% MWCNT ซึ่งมีค่าสูงกว่าการอบอ่อนที่ 170°C และการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C มีค่าการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกับการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 230°C



รูปที่ 2.21 แสดงผลกระทบของอุณหภูมิในการอบอ่อนต่อค่าการนำไฟฟ้าของ PS/MWCNT นาโนคอมพอสิตจากงานวิจัยของ Bani และคณะ [28]



รูปที่ 2.22 แสดงผลกระทบของเวลาในการอบอ่อนต่อค่าการนำไฟฟ้าของ PS/MWCNT นาโนคอมพอสิต จากงานวิจัยของ Bani และคณะ [28]

จากรูปที่ 2.22 แสดงผลกระทบของเวลาในการอบอ่อนต่อค่าการนำไฟฟ้าของ PS/MWCNT นาโนคอมพอสิตโดยทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 230°C ใน PS/MWCNT เมื่อนาโนคอมโพสิตที่ 2-4% ของ MWCNT การอบอ่อนที่เวลา 3 และ 30 นาที มีค่าการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกัน ส่วนที่ตัวอย่าง 1% MWCNT เวลาการอบอ่อน 3 นาที นาโนคอมพอสิตยังคงความเป็นฉนวนไฟฟ้าอยู่ แต่เมื่อใช้เวลาในการอบอ่อน 30 นาทีนาโนคอมพอสิตจะสามารถนำไฟฟ้าได้

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าการนำไฟฟ้าของนาโนคอมพอสิต สามารถปรับปรุงให้สูงขึ้นได้โดยการผ่านกระบวนการอบอ่อนด้วยอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสม

บทที่ 3
วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 แผนการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้เตรียมนาโนคอมพอสิตระหว่าง PU และ MWCNT เพื่อศึกษาผลกระทบของการอบอ่อนต่อสมบัติของนาโนคอมพอสิต โดยที่ PU ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีโครงสร้างส่วนนิ่มที่แตกต่างกัน 2 ชนิดคือ PU-ester และ PU-ether การเตรียมนาโนคอมพอสิตใช้วิธีผสมแบบหลอมเหลว จากนั้นทำการศึกษาอุณหภูมิในการให้ความร้อนและเวลาในการอบอ่อนนาโนคอมพอสิต ซึ่งอาจส่งผลต่อสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติเชิงกล สมบัติร้อนและสมบัตินำไฟฟ้า

3.2 สารเคมีและอุปกรณ์

1. PU-ether: Desmopan 3695AU DPS101 จากบริษัท Bayer มีค่า tensile strength 550 Kg/cm^2, 100% modulus 120 Kg/ cm^2 และความหนาแน่น 1.20 g/ cm^2 [29]
2. PU-ester: Utechllan UE-95 AU จากบริษัท Bayer มีค่า tensile strength 450 Kg/ cm^2, 100% modulus 130 Kg/ cm^2 และความหนาแน่น 1.14 ± 0.02 g/ cm^2 [29]
3. MWCNT จากบริษัท Sigma-Aldrich มีค่า Aspect ratio (L/D) 350-550 ความยาว 4 μm และความหนาแน่น 2.1 g/mL [30]
4. กาวอีพอกซีชนิดนำไฟฟ้า: EPO-TEX EE129-4 จากบริษัท Epoxy Technology
5. PELCO Conductive silver paint จากบริษัท Ted Pella
6. สายไฟ จากบริษัท Thai wonderful wire cable มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.75 mm
7. แผ่นเทฟลอน จากบริษัท Fantastic Triumph
8. โถดูดความชื้น (Desiccator)
9. เครื่องผสมระบบปิด (Internal mixer) ของบริษัท Brabender Plasti-Corder รุ่น PL2100
10. เครื่องกดอัด (Compression machine) ของบริษัท Mach Group (1992)
11. Universal testing machine ของบริษัท Cometech
12. Differential scanning calorimeter (DSC) ของบริษัท Phoenix รุ่น 204 F1
13. Field emission scanning electron microscope (FESEM) ของบริษัท Jeol รุ่น JSM-7610F
14. LCR Meter ของบริษัท Agilent รุ่น E4980A

3.3 วิธีการทดลอง

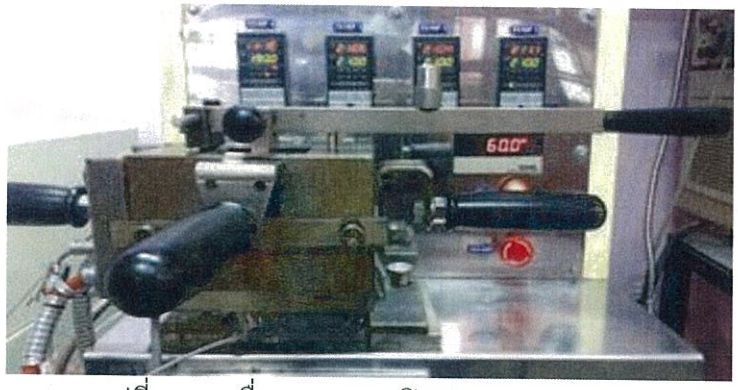
3.3.1 การเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิต

เตรียมวัสดุคอมพอสิต PU/MWCNT โดยการผสมแบบหลอมเหลวด้วยเครื่องผสมระบบปิด (internal mixer) มีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

1. เตรียมเม็ดพอลิยูริเทน โดยนำเม็ดพอลิยูริเทนทั้งสองชนิดคือ PU-ester และPU-ether มาอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
2. เตรียม MWCNT โดยนำ MWCNT อบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
3. นำ MWCNT ผสมกับเม็ดพอลิยูริเทน
4. เตรียมผสมวัสดุนาโนคอมพอสิต PU/MWCNT ที่ 0.5%wt MWCNT

4.1 เตรียม PU-ester 99.5 %wt และ MWCNT 0.5 %wt จากนั้นผสมเม็ดพอลิยูริเทนกับ MWCNT โดยเครื่อง Internal mixer กำหนดความเร็วในการหมุนสกรูที่ 60 rpm อุณหภูมิ 200° C เป็นเวลา 10 นาที*

4.2 เตรียม PU-ether 99.5 %wt และ MWCNT 0.5 %wt จากนั้นผสมเม็ดพอลิยูริเทนกับ MWCNT โดยเครื่อง internal mixer กำหนดความเร็วในการหมุนสกรูที่ 60 rpm อุณหภูมิ 210° C เป็นเวลา 8 นาที**



รูปที่ 3.1 เครื่องผสมระบบปิด (Internal mixer)

หมายเหตุ : จากงานวิจัยเรื่องการศึกษาการกระจายตัวแบบเลือกตำแหน่งของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เตรียมโดยวิธีผสมแบบหลอมเหลว พบว่า การผสม MWCNT/PU-ester ที่อุณหภูมิ 200° C เป็นเวลา 10 นาที* และ MWCNT/PU-ether อุณหภูมิ 210°C เป็นเวลา 8 นาที** MWCNT มีการกระจายตัวที่ดี

3.3.2. กระบวนการขึ้นรูปวัสดุนาโนคอมพอสิต

หลังจากผ่านกระบวนการเตรียมวัสดุคอมพอสิตแล้ว นำวัสดุคอมพอสิต PU/MWCNT ทั้ง PU-ester และ PU-ether มาขึ้นรูปด้วยกระบวนการกดอัด สำหรับแม่พิมพ์ที่ใช้ในการขึ้นรูปวัสดุคอมพอสิตมีความหนา 1 มิลลิเมตรโดยกำหนดอุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 8 นาที

รูปที่ 3.2 เครื่องกดอัด (Compression machine)

3.3.3. กระบวนการอบอ่อนวัสดุนาโนคอมพอสิต

นำแผ่นวัสดุนาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้มาทำการอบอ่อนในสภาวะที่แตกต่างกัน ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ตารางแสดงอุณหภูมิ และเวลาในการอบอ่อน MWCNT/PU-ester และ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต

อุณหภูมิ(°C)	เวลา (ชั่วโมง)		
	6	12	24
80	ester/ether 80-6	ester/ether 80-12	ester/ether 80-24
100	ester/ether 100-6	ester/ether 100-12	ester/ether 100-24
120	ester/ether 120-6	ester/ether 120-12	ester/ether 120-24

3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุคอมพอสิต

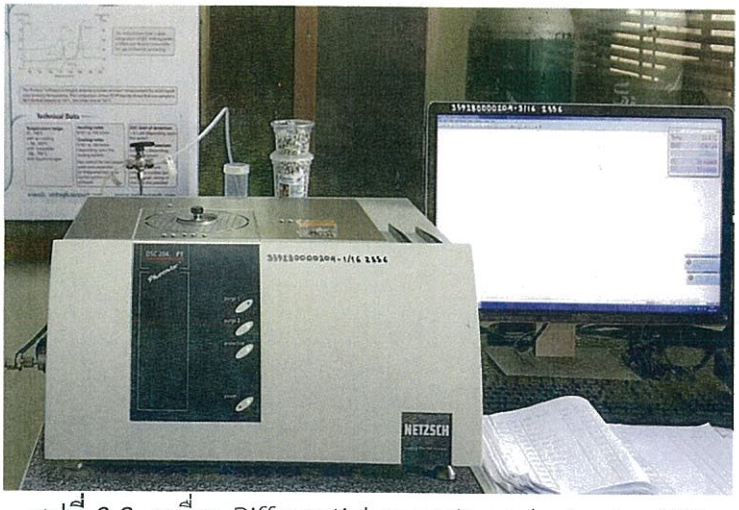
3.3.4.1 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

DSC (Differential scanning calorimetry) ดังแสดงในรูปที่ 3.3 เป็นเทคนิคสำหรับวิเคราะห์อุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงสัณฐานในพอลิเมอร์ โดยการวัดค่าความแตกต่างของพลังงานที่ใส่เข้าไปในสารตัวอย่าง และวัสดุมาตราฐาน เมื่ออุณหภูมิกับสารทั้งสองในขณะเดียวกัน ดังนั้น DSC จึงเป็นเครื่องมือวัดพลังงานความร้อนที่ให้เข้าไปหรือคายออกมาจากสารตัวอย่างในขณะที่มีการเปลี่ยนแปลง ถ้าสารดูดความร้อนในขณะการเปลี่ยนแปลงเรียกการเปลี่ยนแปลงนั้นว่า endothermic (เช่น การเปลี่ยนแปลงสถานะแก้วและการหลอมเหลว) ถ้าสารคายความร้อนในขณะเปลี่ยนแปลง เรียกการเปลี่ยนแปลงนั้นว่า exothermic (เช่น การตกผลึก) [31]

DSC เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์และประยุกต์ในการใช้งานในทางพอลิเมอร์ ทั้งทางด้านวิเคราะห์เชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณ เช่น

1. หาอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature: T_g)
2. ศึกษาการหลอมเหลว หาค่า melting temperature (T_m) และ พลังงานที่ใช้ในการหลอมเหลว (ΔH_m)
3. ศึกษาการเกิดผลึก หาค่า crystallization temperature (T_c) และ พลังงานที่ใช้ในการเกิดผลึก (ΔH_c)
4. หาค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก

เนื่องจาก PU เป็น block copolymer ที่มีทั้งโครงสร้างส่วนแข็งและส่วนนิ่ม ดังนั้นจึงอาจตรวจพบอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของทั้งโครงสร้างส่วนแข็งและส่วนนิ่ม, พลังงานที่ใช้ในการเกิด microphase separation และพลังงานที่ใช้ในกระบวนการ microphase mixing ข้อมูลที่ได้จาก DSC จะใช้ในการศึกษาวัฏภาคของส่วนแข็งและส่วนนิ่มของ PU ในวัสดุคอมพอสิต ชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยเครื่องกดอัดจะถูกใช้ในการทดสอบทั้ง PU-ester, PU-ether และวัสดุนาโนคอมพอสิตที่ผ่านกระบวนการอบอ่อน แล้ว ตัดชิ้นงานตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 6-7 มิลลิกรัม ใส่ในpan อลูมิเนียมชนิดมีฝาปิด ทำการทดสอบภายในสภาวะ heat ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน โดยกำหนดช่วงอุณหภูมิทดสอบระหว่าง -70 ถึง 250 °C ด้วยอัตราการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิที่ 10 °C/min



รูปที่ 3.3 เครื่อง Differential scanning calorimeter [32]

3.3.4.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย FESEM

FESEM (Field emission scanning electron microscopy) ดังแสดงในรูปที่ 3.4 เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของพื้นผิวของตัวอย่างในขนาดเล็กระดับไมโครเมตรหรือนาโนเมตร หลักการทำงานของ FESEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอน เมื่ออิเล็กตรอนเหล่านั้นผ่านเลนส์รวบรวมรังสีกลายเป็นลำ

อิเล็กตรอน จากนั้นจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุลงบนพื้นผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิกระเจิงขึ้น สัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์นำไปสร้างเป็นภาพต่อไป เนื่องจากใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีขนาดเล็กมาก จึงทำให้ภาพที่ได้มีการแจกแจงความละเอียดสูง [31]

การเตรียมตัวอย่างสำหรับ FESEM เริ่มจากนำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านกระบวนดึงยืดแล้ว (Fracture surface) ตัดชิ้นงานให้มีลักษณะเป็นแท่งกว้างประมาณ 2-3 มิลลิเมตร ตัดแต่งชิ้นงานให้มีความสูงประมาณ 2 มิลลิเมตรจากพื้นผิวหน้าตัด เคลือบผิวชิ้นงานด้วย platinum แล้วนำไปถ่ายภาพที่กำลังขยาย 10000 เท่า เพื่อทำการวิเคราะห์ผลต่อไป

รูปที่ 3.4 เครื่อง Field emission scanning electron microscope [32]

3.3.4.3 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง LCR meter

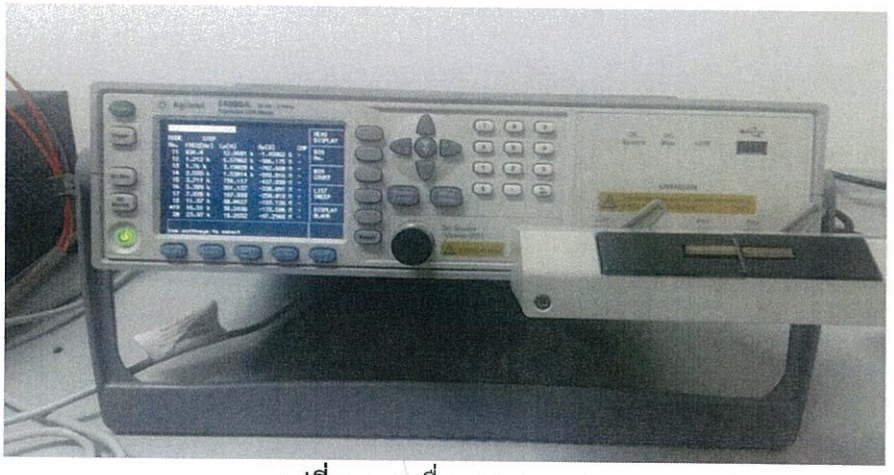
LCR meter (ดังรูปที่ 3.5) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์วัดค่าปริมาณทางไฟฟ้า โดยสามารถวัดความต้านทาน (Resistance), วัดความจุไฟฟ้า (Capacitance) และวัดความเหนี่ยวนำ (Inductane) ของวัสดุ

ในงานวิจัยนี้ใช้ LCR meter ในการวัดค่าความต้านทาน ที่ความถี่ 20 - 1×10^6 Hz โดยทดสอบด้วยไฟฟ้ากระแสสลับ กำหนดฟังก์ชันที่ใช้ทดสอบคือ Lp-Rp และความต่างศักย์ 10V การเตรียมตัวอย่างสำหรับทดสอบทางไฟฟ้าทำโดยตัดตัวอย่างชิ้นงานวัสดุคอมพอสิตที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปแล้วให้มีความกว้าง 10 มิลลิเมตร ความยาว 10 มิลลิเมตรและหนา 1 มิลลิเมตร นำชิ้นงานมาต่อกับสายไฟ ด้วยกาวอีพอกซีชนิดนำไฟฟ้า แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อบ่มกาว (curing) จากนั้นนำมาทา silver paint โดยทาให้ทั่วพื้นที่ด้านหน้าตัดที่ต่อกับสายไฟ เมื่อเตรียมชิ้นงานเสร็จแล้ว นำชิ้นงานตัวอย่างไปวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วย LCR meter

นำค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณเป็นค่า volume resistivity ดังสมการที่ 1 จากนั้นคำนวณเป็นค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity) ด้วยสมการที่ 2 แล้วนำค่าการนำไฟฟ้าที่ได้มาพลอตกราฟความสัมพันธ์กับค่าความถี่ในการทดสอบ [33]

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

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



รูปที่ 3.5 เครื่อง LCR meter

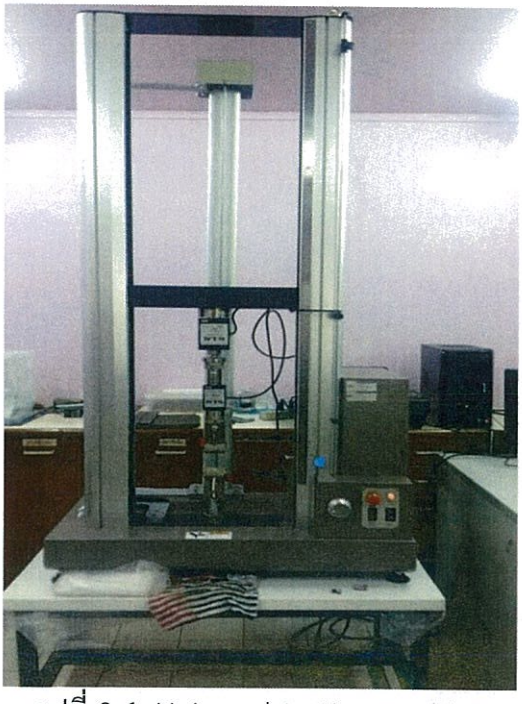
3.3.4.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล mechanical properties

โดยทั่วไปแล้วพบว่า การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของพอลิเมอร์ไม่สามารถนำมาใช้ทำนายสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์โดยอาศัยความรู้จากโครงสร้างพื้นฐานทางเคมีได้อย่างแม่นยำ ยกตัวอย่างเช่น ความแข็งแรง (Strength) ที่แท้จริงของพอลิเมอร์อาจมีค่าเพียง 0.01 - 0.1 เท่าของค่าที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ความรู้พื้นฐานจากความแข็งแรงของพันธะและแรงระหว่างโมเลกุล เพราะฉะนั้นในปัจจุบันการทดสอบสมบัติเชิงกล จึงเป็นวิธีที่ดีที่จะศึกษาถึงสมบัติและความเป็นไปได้ในการนำเอาพอลิเมอร์ไปใช้งาน[34]

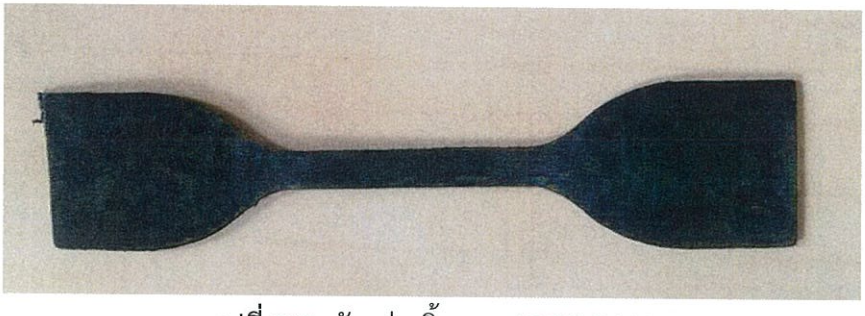
การทดสอบความทนแรงดึงของวัสดุคอมพอสิตทำโดยใช้เครื่องทดสอบความแข็งแรงของวัสดุ (Universal testing machine) ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ซึ่งการทำงานของเครื่องควบคุมด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป (Dogbone) สามารถควบคุมสภาวะทดสอบและการแสดงผลของสมบัติความทนแรงดึงของชิ้นงานทดสอบได้ [34]

ทำการทดสอบตาม ASTM D638 โดยการตัดชิ้นทดสอบ (Specimen) เป็นรูปดรัมเบลดังแสดงในรูปที่ 3.7 โดยชิ้นทดสอบมีความยาวพิกัด (Gauge length: L_0) 25 มิลลิเมตร ความกว้างของชิ้นทดสอบอยู่ในช่วง 6 มิลลิเมตร ทำการหาค่าเฉลี่ยของความกว้างและความหนาของชิ้นทดสอบ โดยทำการวัด 3 ตำแหน่งเพื่อใช้ในการคำนวณ สภาวะการทดสอบกำหนดอัตราเร็วในการดึง 500 มิลลิเมตรต่อนาที ใช้น้ำหนักทดสอบ (Load cell) 2,000 นิวตัน เครื่องทดสอบเสร็จ

เรียบร้อยโปรแกรมจะคำนวณค่า ความแข็งแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาด และมอดูลัสของนาโนคอมพอสิต



รูปที่ 3.6 Universal testing machine



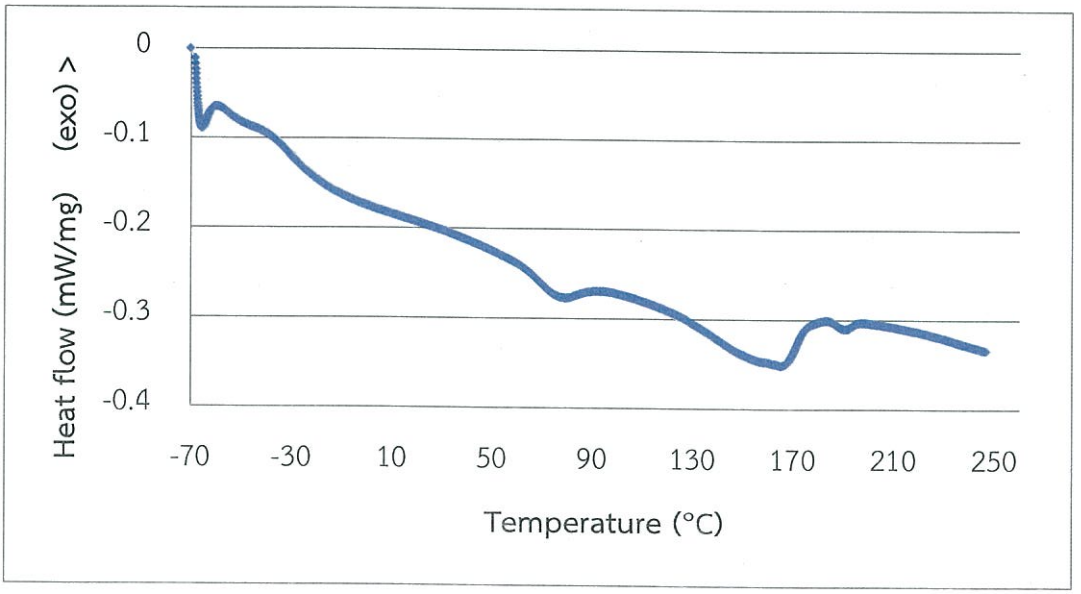
รูปที่ 3.7 ตัวอย่างชิ้นงาน ASTM D638

บทที่ 4
ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

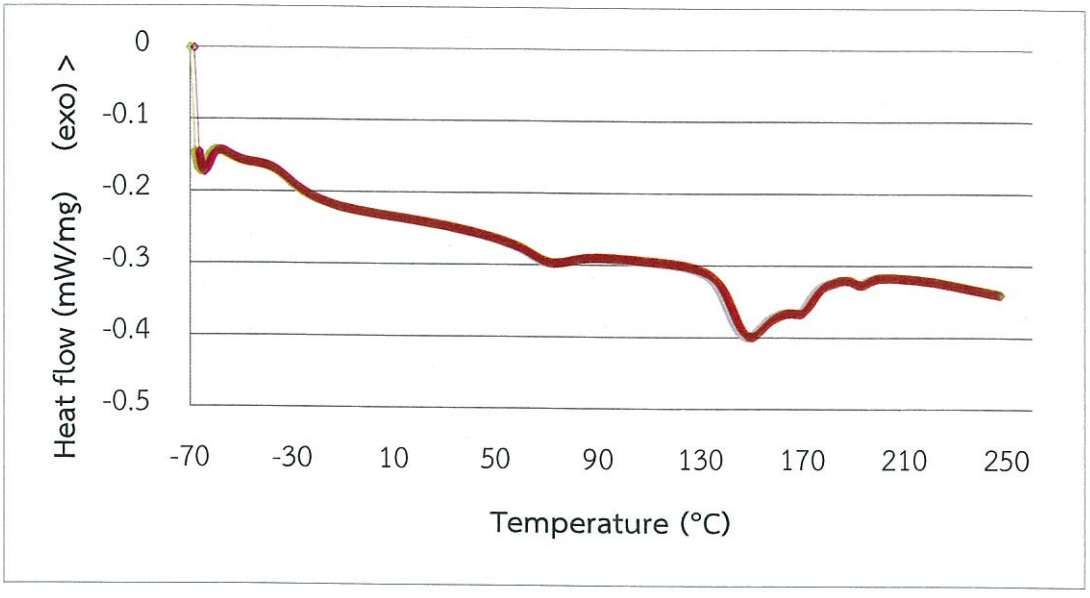
4.1 ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

PU มีโครงสร้างเป็น block copolymer ที่ประกอบด้วย โครงสร้างหลัก 2 ส่วน คือ โครงสร้างส่วนนิ่ม และโครงสร้างส่วนแข็ง และยังสามารถพบโครงสร้างทั้งสองผสมกัน (Mixed phase) เมื่อทำการวิเคราะห์ PU ด้วยเทคนิค DSC ทำให้สามารถพบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนต่างๆได้ดังนี้ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างส่วนนิ่ม ($T_{g\,(SS)}$), อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างส่วนแข็ง ($T_{g\,(HS)}$), อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโครงสร้างส่วนนิ่มและส่วนแข็งที่ผสมกันอยู่ ($T_{g\,(MP)}$), อุณหภูมิที่เกิด microphase separation (T_{MST}) และอุณหภูมิในการหลอมเหลว หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า อุณหภูมิที่เกิด microphase mixing (T_{MMT})

ในการกำหนดสภาวะการทดสอบนาโนคอมพอสิตเมื่อให้ความร้อนจะสามารถพบค่า $T_{g\,(SS)}$, $T_{g\,(HS)}$, $T_{g\,(MP)}$ และT_{MMT} รวมถึงพลังงานที่ใช้ในการเกิด microphase mixing ($\Delta H_{(MMT)}$) แสดงลักษณะกราฟ DSC ของ PU-ester และ PU-ether นาโนคอมพอสิตที่ได้แสดงดังในรูปที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ

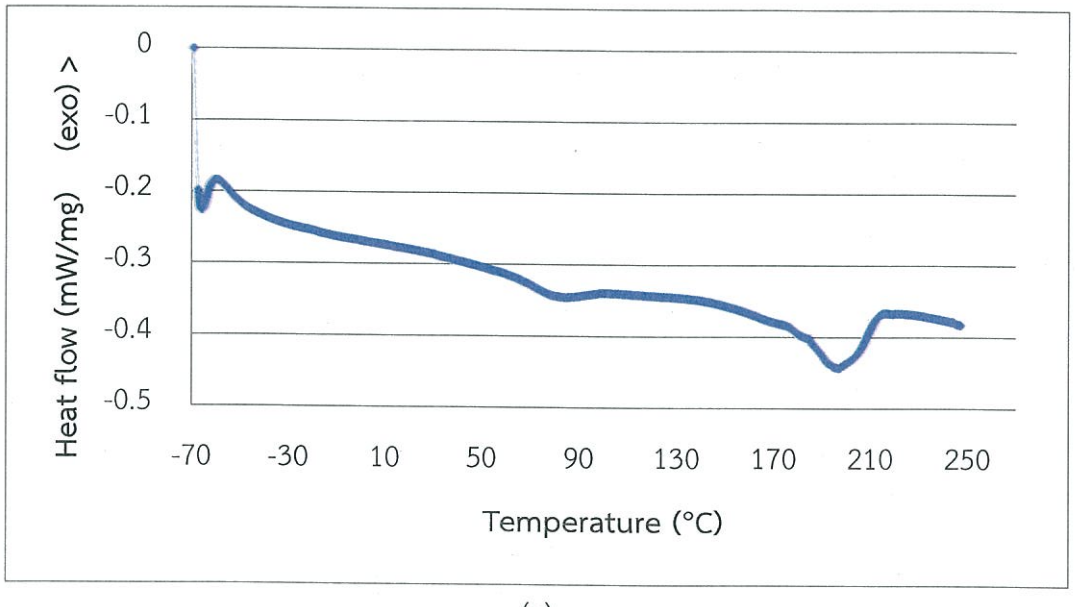


(a)

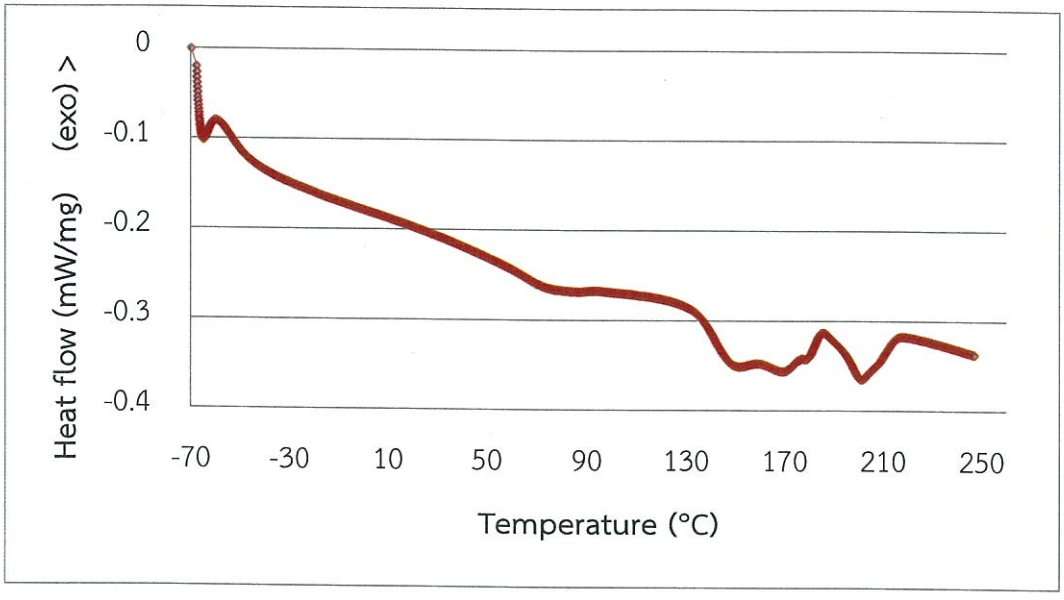


(b)

รูปที่ 4.1 กราฟ DSC ของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต (a) ไม่ผ่านการอบอ่อน และ (b) ผ่านการอบอ่อน



(a)



(b)

รูปที่ 4.2 กราฟ DSC ของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต (a) ไม่ผ่านการอบอ่อน และ (b) ผ่านการอบอ่อน

ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ของ MWCNT/PU-ester และ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต แสดงดังตารางที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ผลวิเคราะห์ DSC ของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต

สูตร	$T_{g(SS)}$	$T_{g(MP)}$	$T_{g(HS)}$	T_{MMT}			$\Delta H_{(MMT)}$
				T_{MMT1}		T_{MMT2}	
				A	B		
ester	-29.9	68.5	-	-	165.4	190.9	14.88
ester 80-6	-28.1	61.9	98.9	-	166.1	191.2	10.72
ester 80-12	-30.0	60.1	102.4	-	163.8	190.4	10.29
ester 80-24	-28.0	61.4	102.3	-	167.4	191.6	9.89
ester 100-6	-31.1	62.9	-	124.6	160.7	191.5	19.64
ester 100-12	-30.5	62.3	-	126.8	164.7	189.3	20.26
ester 100-24	-29.8	61.9	-	127.5	166.2	190.4	21.54
ester 120-6	-32.5	64.5	-	145.0	165.7	188.8	17.35
ester 120-12	-33.4	62.6	-	145.3	166.9	190.6	16.71
ester 120-24	-31.9	63.9	-	148.5	167.2	191.9	17.07

ตารางที่ 4.2 ผลวิเคราะห์ DSC ของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต

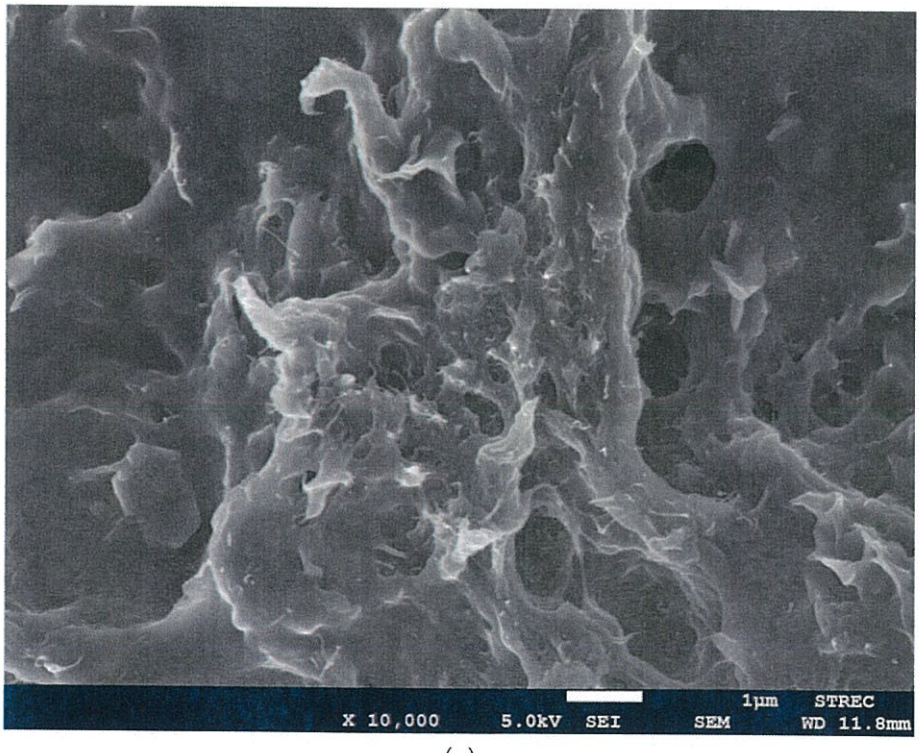
สูตร	$T_{g(MP)}$	$T_{g(HS)}$	T_{MMT}				$\Delta H_{(MMT)}$
			T_{MMT1}			T_{MMT2}	
			A	B	C		
no ether	73.9	-	-	-	-	196.3	14.91
ether 80-6	67.4	100.0	-	166.9	177.2	198.9	15.25
ether 80-12	65.2	98.0	-	161.4	174.8	196.0	15.87
ether 80-24	64.7	100.0	-	166.4	177.8	198.5	11.83
ether 100-6	68.2	118.6	-	165.9	177.2	198.0	12.04
ether 100-12	67.7	119.2	-	162.7	-	196.9	11.11
ether 100-24	66.4	121.7	-	165.0	176.7	197.7	10.90
ether 120-6	67.5	-	145.1	161.4	-	196.3	19.92
ether 120-12	68.3	-	148.4	168.2	-	199.2	18.79
ether 120-24	61.7	-	151.5	169.2	179.6	200.6	19.28

จากตารางที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ DSC กราฟของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต โดยทั่วไปมีส่วนอสัณฐานของโครงสร้างส่วนนิ่มและส่วนแข็งของ PU จะผสมอยู่ด้วยกัน แต่อย่างไรก็ตามส่วนแข็งและส่วนนิ่มไม่ได้ผสมกันทั้งหมดยังคงมีโครงสร้างส่วนแข็งและส่วนนิ่มบางส่วนที่แยกตัวออกมา โดยที่ MWCNT เข้าไปกระจายตัวในโครงสร้างส่วนแข็งของ PU-ester เมื่อทำการอบอ่อนทำให้เกิด microphase separation เมื่อโครงสร้างส่วนแข็งแยกส่วนออกมา ค่า $T_{g(MP)}$ จึงลดลงประมาณ 7 °C ที่อุณหภูมิการอบอ่อน 80°C พบค่า $T_{g(HS)}$ ซึ่งแสดงถึงส่วนอสัณฐานของโครงสร้างส่วนแข็ง และพบ T_{MMT} 2 ตำแหน่ง คือช่วงอุณหภูมิ 164°C และ 192°C แสดงถึงโครงสร้างส่วนแข็งที่จัดเรียงตัวเป็นระเบียบและโครงสร้างผลึกของส่วนแข็ง ส่วนที่อุณหภูมิการอบอ่อนที่ 100°C และ 120°C พบการแยกของ peak T_{MMT} มากขึ้น (T_{MMT1A} และ T_{MMT2A}) แสดงว่ามีโครงสร้างที่เป็นระเบียบมากขึ้น สำหรับที่เวลาในการอบอ่อนของอุณหภูมิ 100°C และ 120°C พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ค่า T_{MMT1A} มีแนวโน้มสูงขึ้น แสดงว่าโครงสร้างมีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมากขึ้น เมื่อพิจารณาค่า $\Delta H_{(MMT)}$ คือ ค่าพลังงานที่ใช้ในการหลอมให้โครงสร้างส่วนนิ่มและโครงสร้างส่วนแข็งมาผสมกัน ถ้าหากวัสดุมีความเป็นผลึกมาก ค่า $\Delta H_{(MMT)}$ จะสูงขึ้นหรือค่า T_{MMT} สูงขึ้นด้วย จากผลการทดลองพบว่า T_{MMT} มีการเปลี่ยนแปลงไป ส่วนการเปลี่ยนแปลงค่า $\Delta H_{(MMT)}$ ไม่มีทิศทางอย่างชัดเจน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าเมื่อทำการอบอ่อนจะเกิด microphase separation โครงสร้างส่วนแข็งแยกตัวออกมาและเมื่ออุณหภูมิและเวลาการอบอ่อนมากขึ้นจะทำให้โครงสร้างส่วนแข็งเกิดการจัดเรียงเป็นระเบียบมากขึ้น

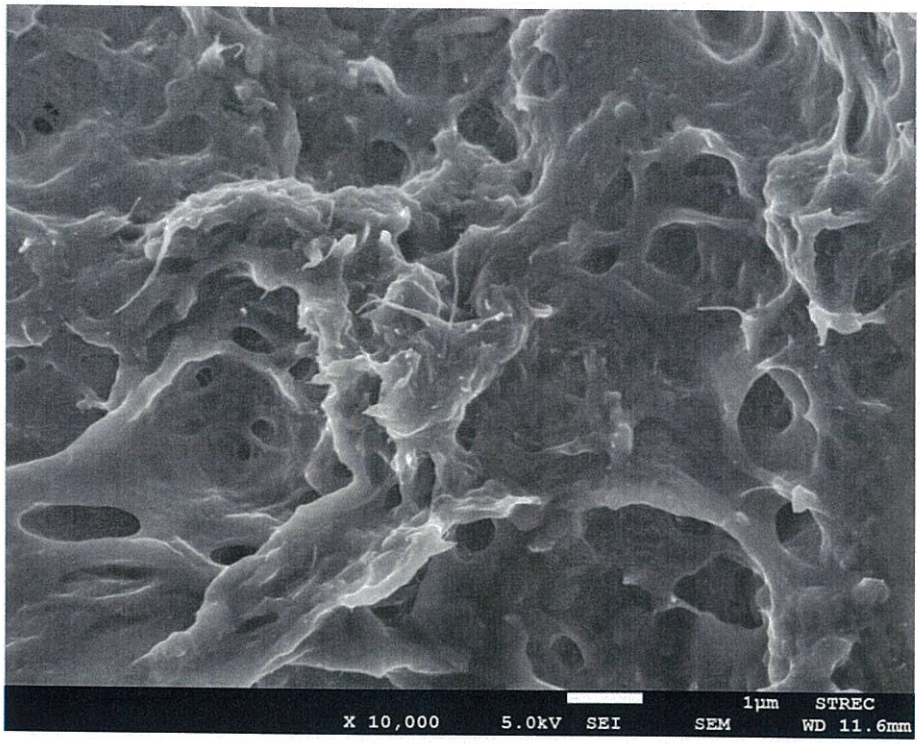
จากตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ DSC กราฟของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต พบผลกระทบของการอบอ่อนคล้ายคลึงกับที่เกิดใน PU-ester นาโนคอมพอสิต เมื่อทำการอบอ่อน เกิด microphase separation โครงสร้างส่วนนิ่มและส่วนแข็งแยกออกจากกัน ค่า $T_{g(MP)}$ จึงลดลง และยังพบค่า $T_{g(HS)}$ ที่อุณหภูมิอบอ่อน 80°C และ100°C แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างส่วนแข็งที่แยกออกมายังมีส่วนที่เป็นอสัญฐานอยู่ด้วย และที่อุณหภูมิอบอ่อน 120°C พบว่ามีค่า T_{MMT} มีแนวโน้มสูงขึ้นและมีการแยก peak มากขึ้น (T_{MMT1A}, T_{MMT1B} และ T_{MMT2}) จากการที่โครงสร้างมีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อน ทำให้เกิด microphase separation มากขึ้น ทำให้โครงสร้างมีการจัดเรียงตัวเป็นผลึกมากขึ้น แต่เวลาในการอบอ่อนไม่มีทิศทางการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน

4.2 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย FESEM

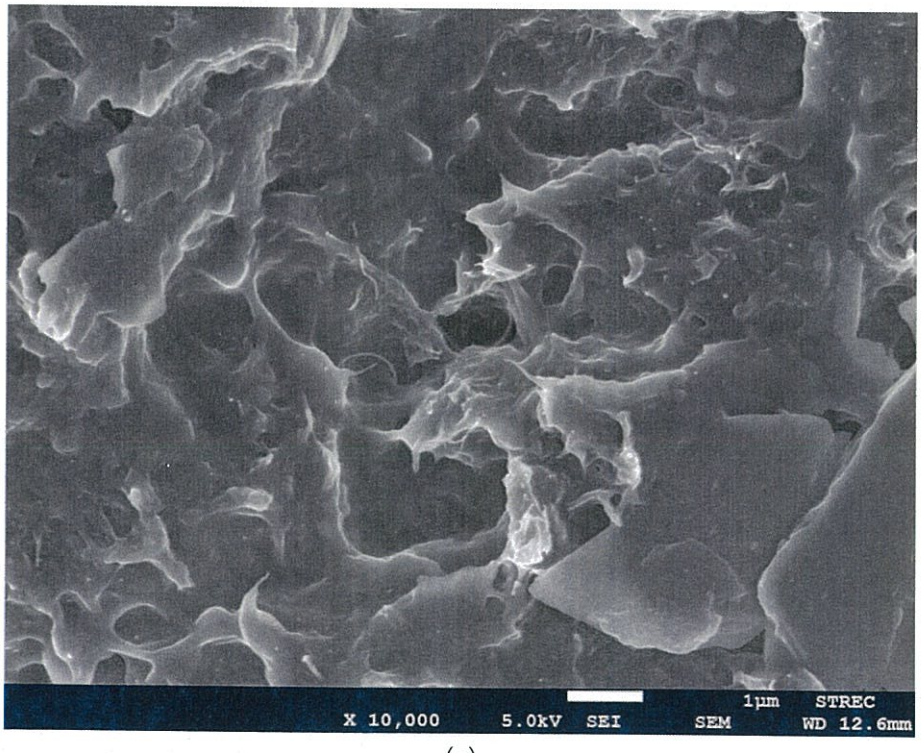
ในงานวิจัยนี้ใช้ FESEM เพื่อศึกษาการกระจายตัวของอนุภาค MWCNT ในวัสดุนาโนคอมพอสิตให้ผลการวิเคราะห์ ดังรูปที่ 4.3 PU-ester นาโนคอมพอสิตและ 4.4 PU-ether นาโนคอมพอสิต โดยบริเวณที่เป็นจุดสว่างคือ MWCNT นั้นเอง



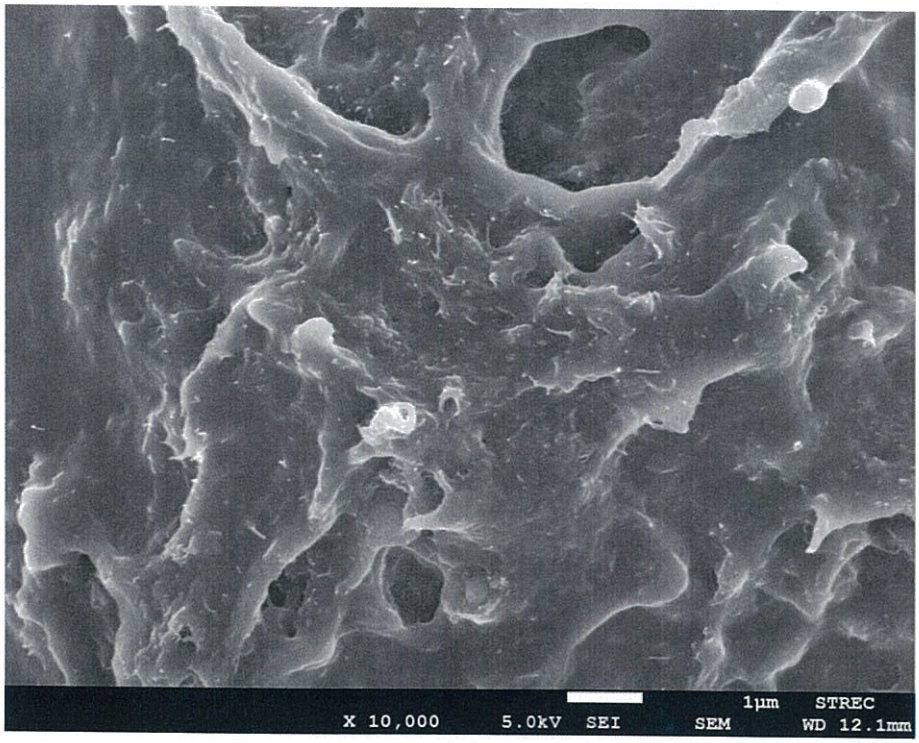
(a)


X 10,000 5.0kV SEI SEM
1µm STREC
WD 11.6mm

(b)


X 10,000 5.0kV SEI SEM
1µm STREC
WD 12.6mm

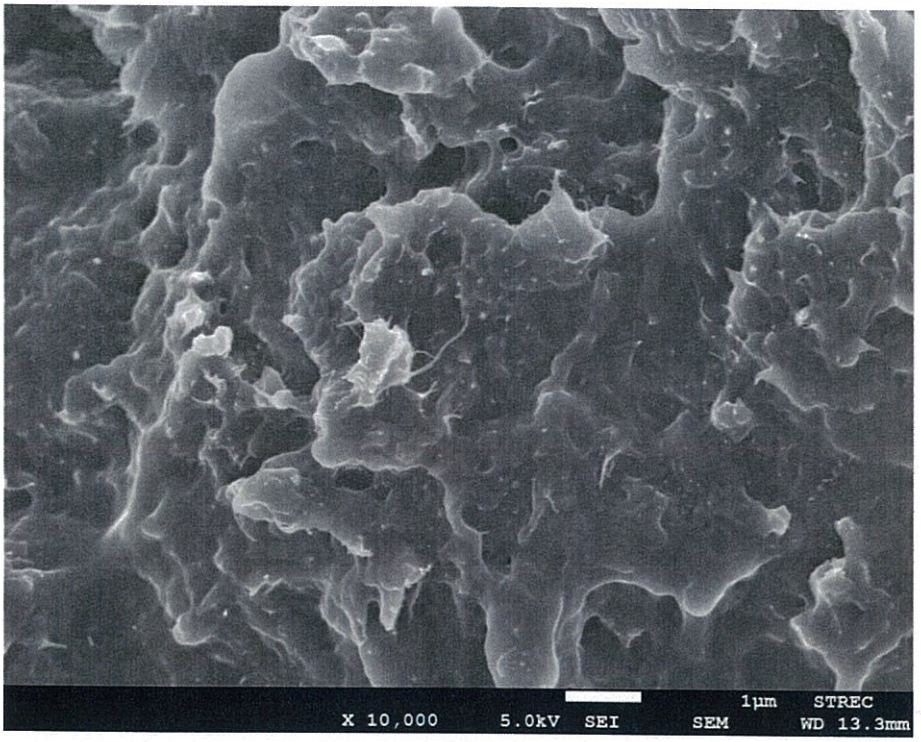
(c)



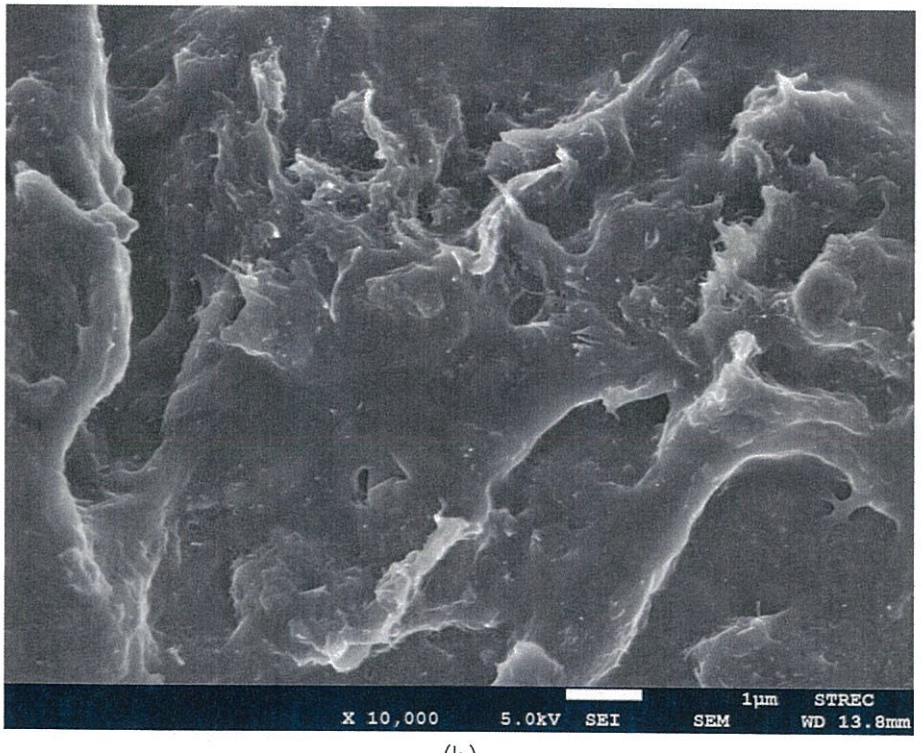
(d)

รูปที่ 4.3 ภาพ FESEM ที่กำลังขยาย x10000 เท่าของพื้นผิวแตกหักของ PU-ester นาโนคอมพอสิต (a) ester ไม่ผ่านการอบอ่อน (b) ester 80-6 (c) ester 100-6 และ (d) ester 120-6

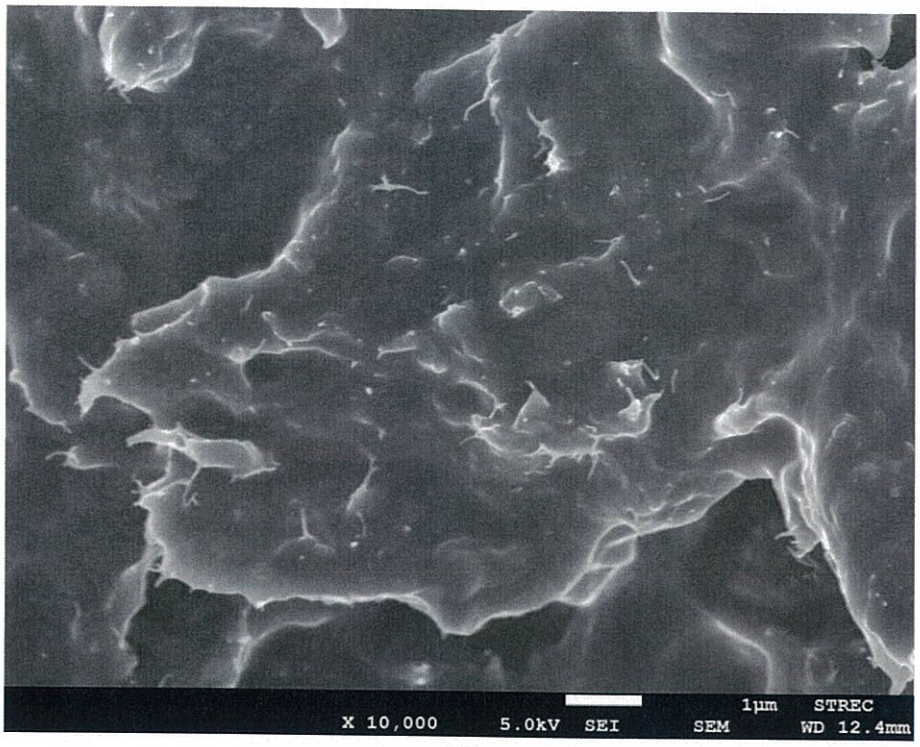
จากรูปที่ 4.3 เป็นการเปรียบเทียบการกระจายตัวของ MWCNT ในชิ้นงานที่แตกหักจากการทดสอบสมบัติเชิงกลของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต แสดงให้เห็นว่าคอมพอสิตที่เตรียมได้เป็นนาโนคอมพอสิต และเมื่อผ่านการอบอ่อนแม้จะมีการเกิด microphase separation ขึ้นแต่ MWCNT ไม่กลับมาเกาะกลุ่มกัน (Aggregate) โดยรูป (a) เป็นนาโนคอมพอสิตที่ไม่ผ่านการอบอ่อน สังเกตเห็นว่า MWCNT มีการกระจายตัวที่ดีในวัสดุนาโนคอมพอสิต และจากรูป (b) (c) และ(d) เป็นนาโนคอมพอสิตที่ผ่านการอบอ่อนที่เวลาเท่ากันแต่อุณหภูมิแตกต่างกัน (ester 80-6 ester 100-6 และester 120-6) จะเห็นว่า MWCNT ยังสามารถกระจายตัวได้ดีถึงแม้ว่าการอบอ่อนด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกมากขึ้นแต่ไม่ทำให้ MWCNT กลับมาเกาะกลุ่มกัน


X 10,000 5.0kV SEI SEM 1µm STREC WD 13.3mm

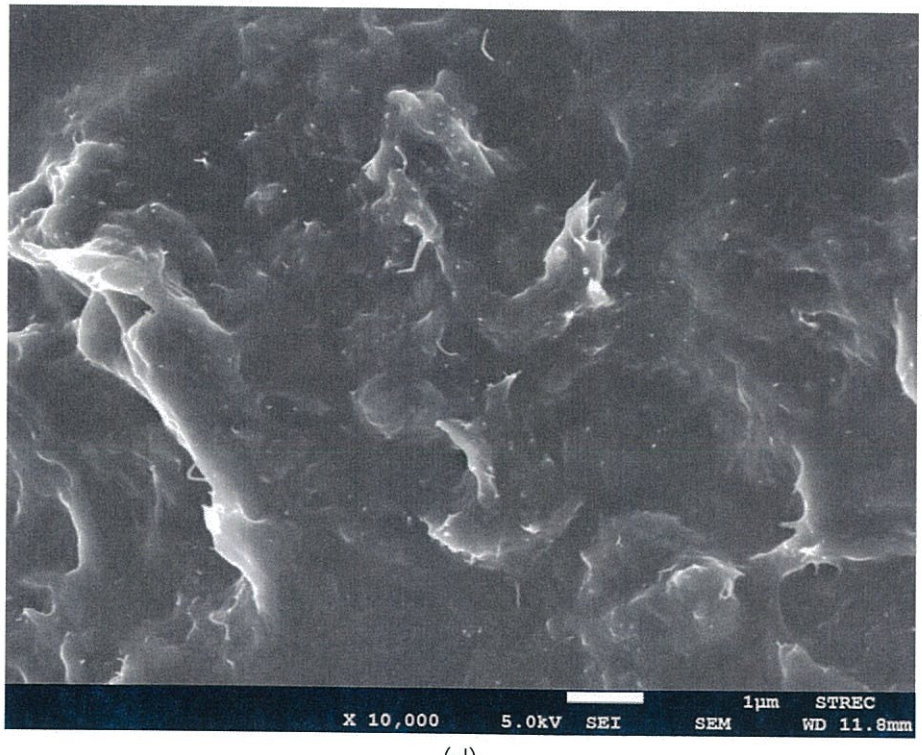
(a)


X 10,000 5.0kV SEI SEM 1µm STREC WD 13.8mm

(b)



(c)



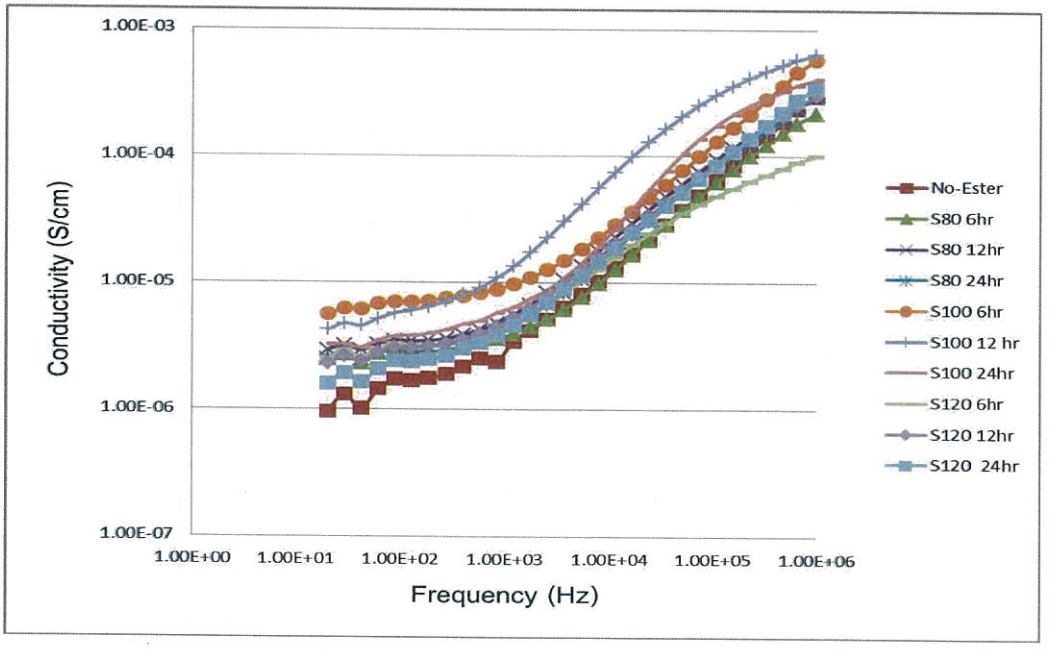
(d)

รูปที่ 4.4 ภาพ FESEM ที่กำลังขยาย x10000 เท่าของพื้นผิวแตกหักของ PU-ether นาโนคอมพอสิต (a) ether ไม่ผ่านการอบอ่อน (b) ether 80-12 (c) ether 100-6 และ (d) ether 120-6

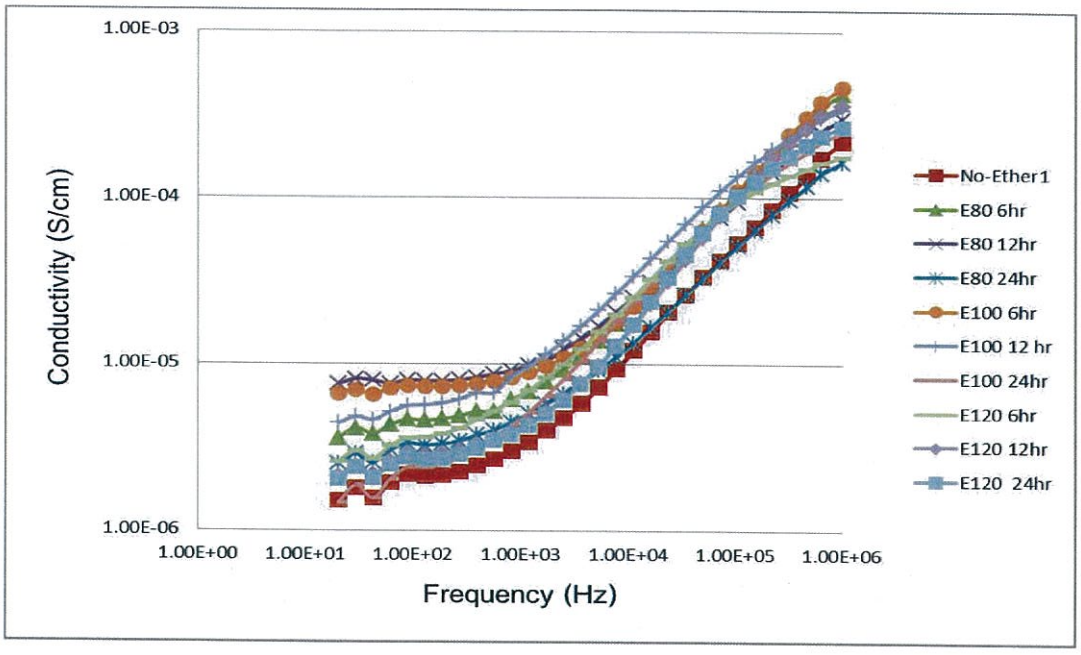
จากรูปที่ 4.4 เป็นการเปรียบเทียบการกระจายตัวของ MWCNT ในชิ้นงานที่แตกหักจากการทดสอบสมบัติเชิงกลของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต โดยผลที่ได้สอดคล้องกับที่พบใน PU-ester นาโนคอมพอสิต คือการอบอ่อนแม้จะทำให้เกิด microphase separation และเหนี่ยวนำให้โครงสร้างส่วนแข็งเกิดโครงสร้างที่เป็นผลึกมากขึ้น แต่ MWCNT ยังคงสามารถกระจายตัวได้ดีในเนื้อพอลิเมอร์เมตทริกซ์ ดังแสดงในรูป (b) (c) และ(d) ซึ่งเป็นนาโนคอมพอสิตที่ผ่านการอบอ่อน (ether 80-12 ether 100-6 และ ether 120-6)

4.3 ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง LCR meter

ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของ MWCNT/PU-ester และ MWCNT/ PU-ether นาโนคอมพอสิต โดยหาค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ความถี่ 20 ถึง $1x10^6$ Hz เมื่อนำไปแปลงเป็นค่าการนำไฟฟ้าปรากฏความสัมพันธ์กับความถี่ที่สภาวะในการอบอ่อนต่างๆ ดังรูปที่ 4.5 PU-ester นาโนคอมพอสิต และ 4.6 PU-ether นาโนคอมพอสิต

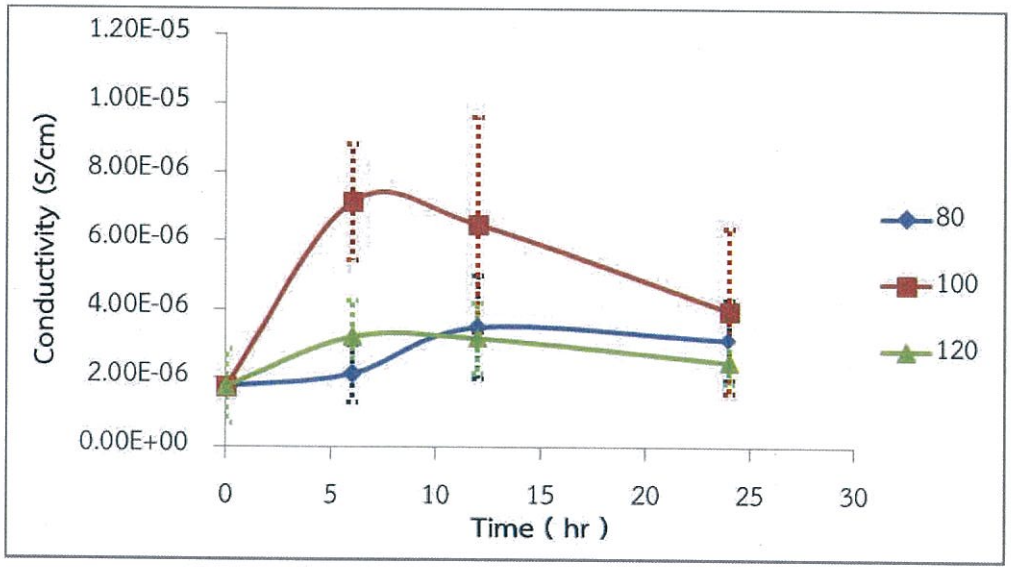


รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับความถี่ของ PU-ester นาโนคอมพอสิตที่อุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อนต่างกัน

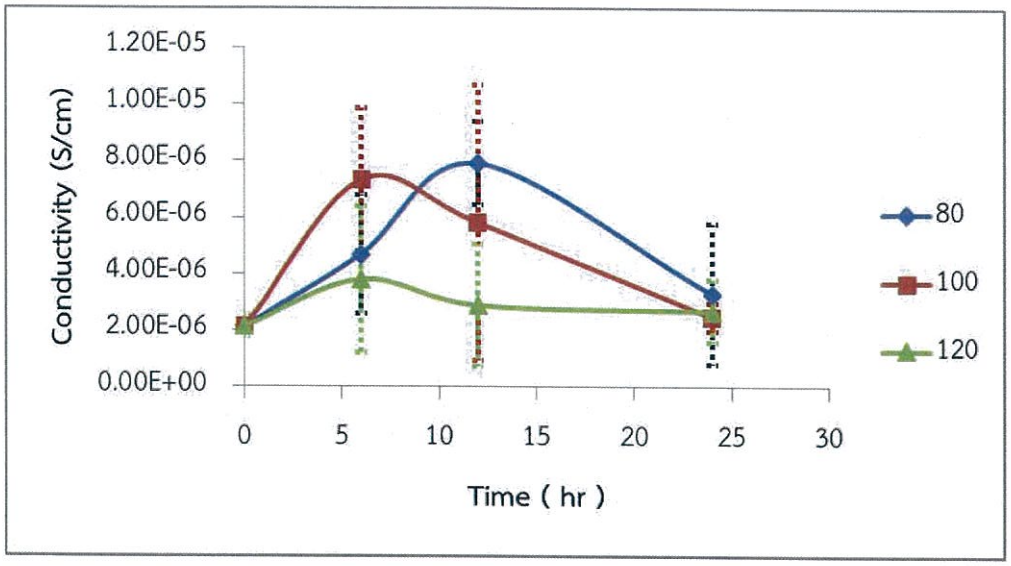


รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับความถี่ของ PU-ether นาโนคอมพอสิตที่อุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อนต่างกัน

จากรูปที่ 4.5 และ 4.6 พบว่าที่ช่วงความถี่ต่ำตั้งแต่ 20 ถึง 200 Hz นาโนคอมพอสิตที่สภาวะการอบอ่อนต่างๆมีค่าการนำไฟฟ้าคงที่ หลังจากนั้นค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นตามความถี่ที่เพิ่มสูงขึ้น จึงกำหนดค่าความถี่ที่ 200 Hz มาใช้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับเวลาในการอบอ่อนที่สภาวะต่างๆ ดังรูปที่ 4.7 และ 4.8



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับเวลาในการอบอ่อนของ PU-ester นาโนคอมพอสิต



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับเวลาในการอบอ่อนของ PU-ether นาโนคอมพอสิต

ค่าการนำไฟฟ้าของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.7 MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิตที่ผ่านการอบอ่อนมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าที่ไม่ผ่านการอบอ่อน สืบเนื่องจากการอบอ่อนจะเหนี่ยวนำให้เกิด microphase separation โดยโครงสร้างส่วนแข็งแยกส่วนออกมาและจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมากขึ้นตามเวลาและอุณหภูมิการอบอ่อนที่สูงขึ้น โดยที่อุณหภูมิอบอ่อน 80 °C พบ $T_{g(HS)}$ ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างอสัณฐานของโครงสร้างส่วนแข็ง เมื่อพิจารณาสมบัตินำไฟฟ้าพบว่า ที่เวลา 6 ชั่วโมง ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นและเริ่มคงที่ที่เวลา 12 ชั่วโมง ส่วนที่อุณหภูมิอบอ่อน 100 °C โครงสร้างส่วนแข็งมีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมากขึ้น (จากการพบ T_{MMT} เพิ่มขึ้น) จึงส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เมื่อใช้อุณหภูมิอบอ่อนสูงขึ้น คือที่ 120 °C โครงสร้างส่วนแข็งมีความเป็นผลึกมากขึ้น แต่พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าลดลง เนื่องจากมีโครงสร้างเป็นผลึกอย่างมาก จึงทำให้ไปขัดขวางการนำไฟฟ้า สรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด เนื่องจาก MWCNT ซึ่งกระจายตัวในโครงสร้างส่วนแข็ง

ค่าการนำไฟฟ้าของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.8 MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต ผลที่ได้คล้ายคลึงกับการอบอ่อน PU-ester นาโนคอมพอสิต คือการอบอ่อนส่งผลให้ค่านำไฟฟ้าสูงขึ้น เมื่อพิจารณาผลที่ได้จาก DSC พบว่าอุณหภูมิในการอบอ่อนที่มากขึ้นทำให้เกิด microphase separation เพิ่มขึ้นและทำให้โครงสร้างส่วนแข็งมีความเป็นผลึกสูงขึ้น ซึ่งผลึกจะส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าลดลง เมื่อเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกอย่างมาก คือที่อุณหภูมิ 120°C และเนื่องจาก MWCNT กระจายตัวในโครงสร้างส่วนนิ่มซึ่งไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่สูงมากในการอบอ่อนเพื่อให้เกิดค่านำไฟฟ้าที่สูงขึ้น คือการอบอ่อนที่อุณหภูมิอบอ่อน 80°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และที่อุณหภูมิอบอ่อน 100°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หากใช้อุณหภูมิสูงจะใช้เวลาใน

การอบอ่อนน้อยกว่าที่อุณหภูมิต่ำ โดยสภาวะการอบอ่อนที่จะเกิดจุดที่ค่านำไฟฟ้าสูงที่สุดคือที่อุณหภูมิอบอ่อน 80°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

4.4 ผลการศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง universal testing machine

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง universal testing machine เพื่อศึกษาสมบัติเชิงกลของ PU/MWCNT นาโนคอมพอสิต การศึกษาสมบัติเชิงกลของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต ให้ผลการทดสอบ ดังตารางที่ 4.3 และ รูปที่ 4.9 ถึง 4.10

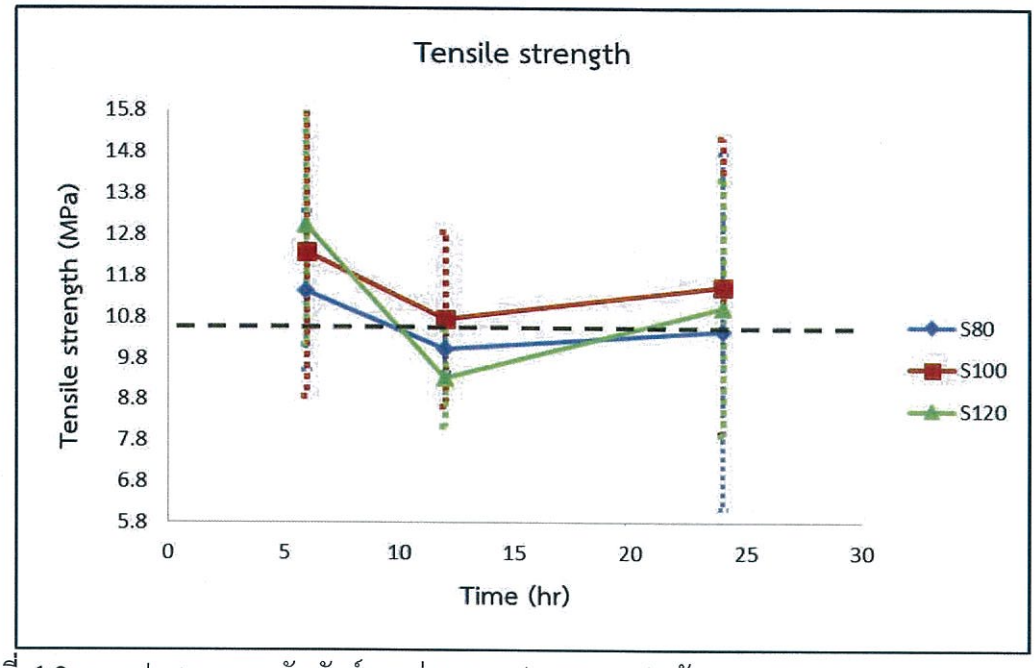
ตารางที่ 4.3 แสดงผลวิเคราะห์ค่า modulus, tensile strength และ elongation ของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต

สภาวะ PU-ester		Modulus	Tensile strength	Elongation
No anneal		30.59±1.09	10.42±3.13	428.83±131.81
80	6	27.14±8.10	11.43±1.93	471.05±107.22
	12	24.02±2.20	10.03±0.53	573.72±22.37
	24	19.07±4.81	10.47±4.32	638.30±316.87
100	6	30.90±6.88	12.40±3.52	381.76±182.29
	12	24.86±7.92	10.75±2.11	471.00±161.2
	24	23.11±5.99	11.56±3.58	431.46±261.92
120	6	24.02±5.06	13.05±29.4	573.72±190.36
	12	24.86±1.69	9.31±1.18	471.00±102.61
	24	24.65±3.07	11.03±3.11	431.46±261.92

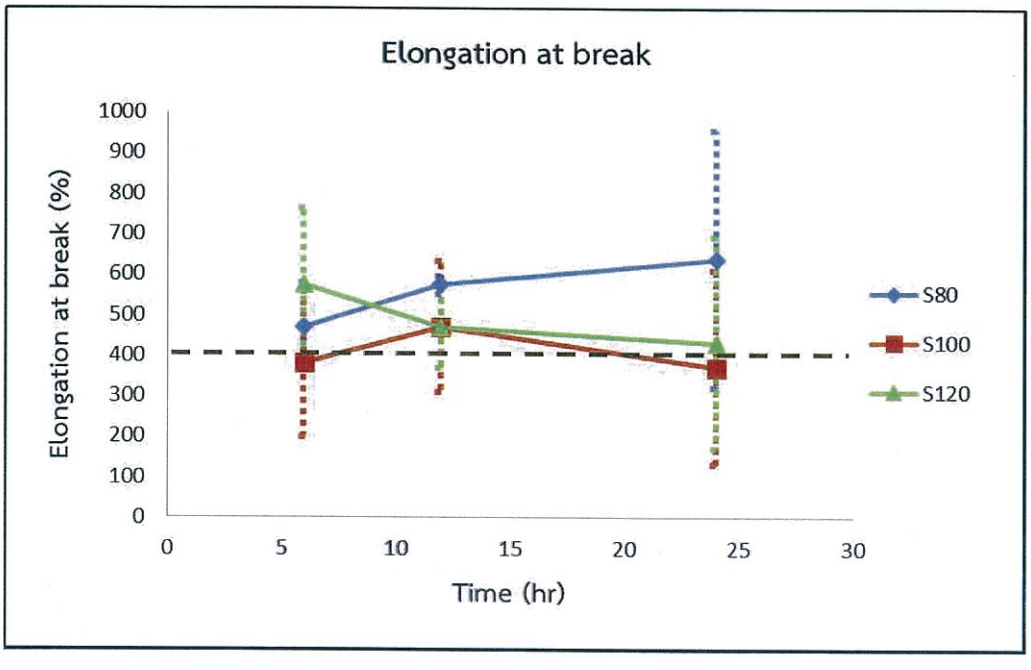
จากตารางที่ 4.3 แสดงผลการทดสอบ modulus ของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต พบว่าเมื่อทำการอบอ่อน modulus ไม่มีทิศทางการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนทั้งอุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อน แต่ tensile strength และ elongation at break ของ PU-ester นาโนคอมพอสิตมีการเปลี่ยนแปลง ดังรูปที่ 4.9 และ 4.10

จากรูปที่ 4.9 แสดงผลการทดสอบ tensile strength ของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต พบว่า MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิตที่ผ่านการอบอ่อนมีค่า tensile strength มากกว่าที่ไม่ผ่านการอบอ่อนเนื่องจาก MWCNT จะกระจายตัวในโครงสร้างส่วนแข็งของ PU-ester จึงช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับนาโนคอมพอสิต ทำให้เมื่อผ่านการอบอ่อน มีค่า tensile strength สูงขึ้น ที่อุณหภูมิอบอ่อน 80°C 100°C และ120°C ที่เวลา 6 ชั่วโมงมีค่า tensile strength มากกว่า

ที่เวลา 12 และ24 ชั่วโมง โดยที่เวลา 12 และ24 ชั่วโมงมีค่า tensile strength ใกล้เคียงกับ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิตที่ไม่ผ่านการอบอ่อนนาโนคอมพอสิตอย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง tensile strength กับเวลาของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง elongation at break กับสภาวะการอบอ่อนของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต

จากรูปที่ 4.10 แสดงผลการทดสอบ elongation at break ของ MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต พบว่าเมื่อ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิตที่ผ่านการอบอ่อนมีค่า elongation ใกล้เคียงกับนาโนคอมพอสิตที่ไม่ผ่านการอบอ่อน เนื่องจาก MWCNT กระจายตัวในโครงสร้างส่วนแข็งจึงไม่ได้ส่งผลต่อค่า elongation โดยตรง

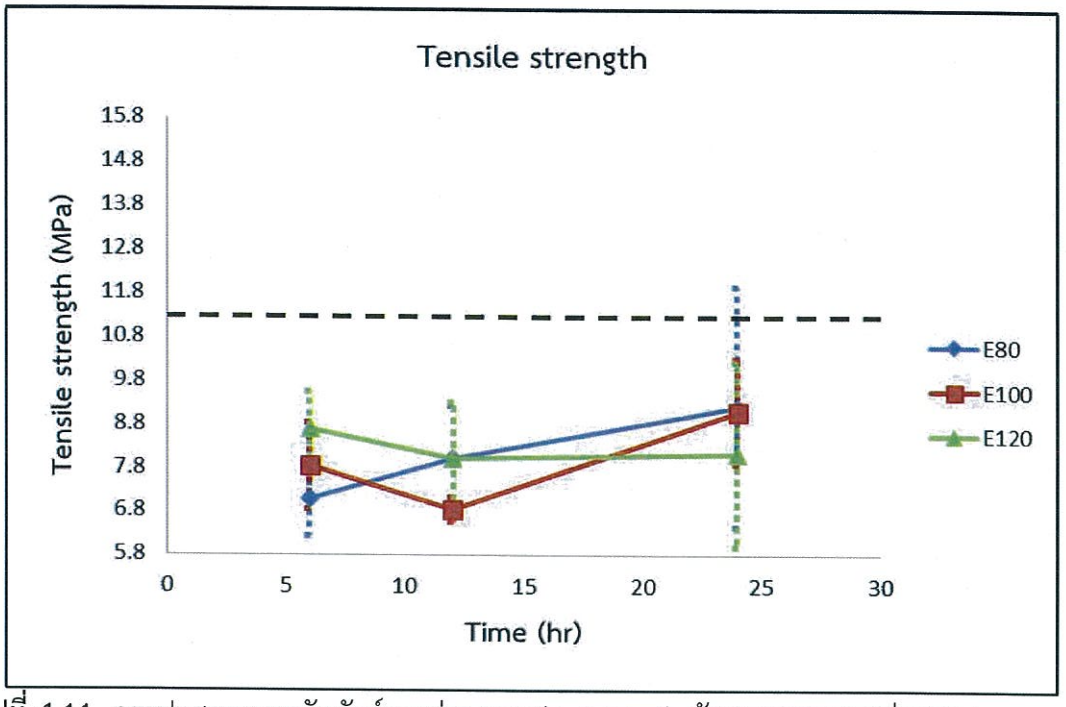
ศึกษาสมบัติเชิงกลของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต ให้ผลการทดสอบ ดังตารางที่ 4.4 และ รูปที่ 4.11 และ 4.12

ตารางที่ 4.4 แสดงผลวิเคราะห์ค่า modulus, tensile strength และ elongation ของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต

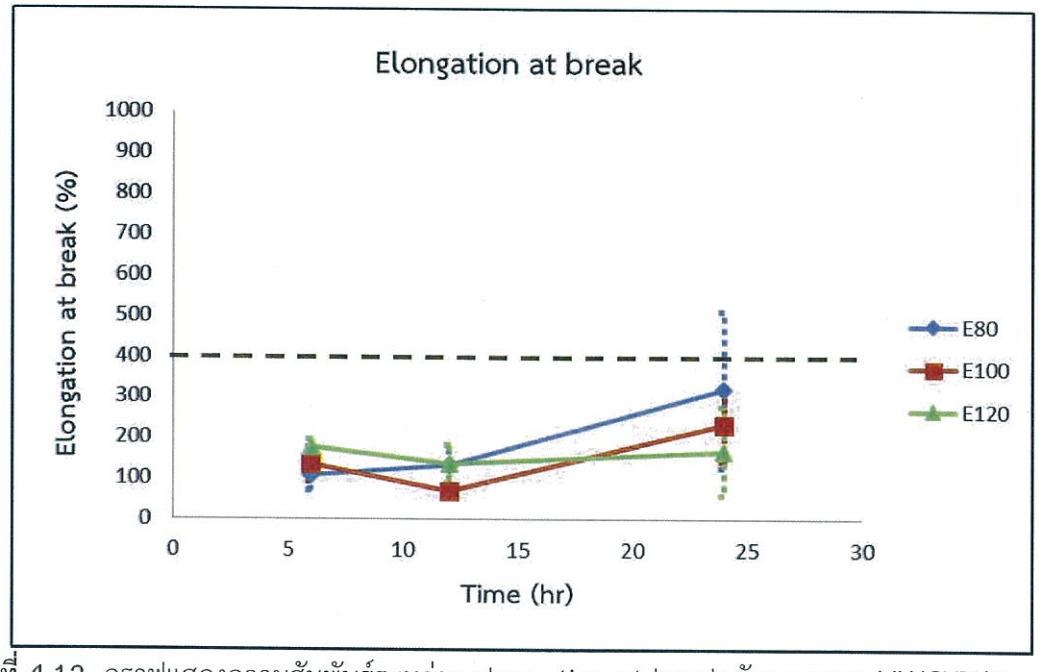
สภาวะ PU-ether		Modulus	Tensile strength	Elongation
No anneal		26.98±6.58	4.73±11.52	424.62±261.04
80	6	27.68±1.28	7.09±0.88	108.60±36.75
	12	29.23±2.76	7.99±1.21	133.11±50.31
	24	28.90±1.05	9.19±2.75	319.60±192.74
100	6	29.13±2.24	7.84±0.99	135.28±41.22
	12	31.76±4.68	6.84±0.28	70.45±16.42
	24	29.40±1.30	9.08±1.21	232.44±89.47
120	6	29.23±2.41	8.69±0.83	179.24±16.28
	12	31.76±2.06	7.99±1.31	136.79±46.58
	24	28.17±3.00	8.10±2.12	168.15±110.09

จากตารางที่ 4.4 แสดงผลการทดสอบ modulus ของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต พบว่าเมื่อทำการอบอ่อนค่า modulus ไม่มีทิศทางการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนทั้งอุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อน แต่ tensile strength และ elongation at break มีการเปลี่ยนแปลง ดังรูปที่ 4.11 และ 4.12

จากรูปที่ 4.11 แสดงผลการทดสอบ tensile strength ของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต พบว่า MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิตที่ผ่านการอบอ่อนมีค่า tensile strength น้อยกว่าที่ไม่ผ่านการอบอ่อน เนื่องจาก MWCNT กระจายในตัวในโครงสร้างส่วนนิ่มของ PU-ether เมื่อผ่านการอบอ่อนเกิด microphase separation ทำให้เกิดการแยกส่วนกันระหว่างโครงสร้างส่วนนิ่มและโครงสร้างส่วนแข็ง จึงทำให้มีการส่งผ่านแรงได้ไม่ต่อเนื่อง ส่งผลให้ tensile strength ลดลง



รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง tensile strength กับสภาวะการอบอ่อนของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต



รูปที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง elongation at break กับเวลาของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต

จากรูปที่ 4.12 แสดงผลการทดสอบ elongation at break ของ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต พบว่า MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิตที่ผ่านการอบอ่อนมีค่า elongation น้อยกว่าที่ไม่ผ่านการอบอ่อน เนื่องจาก MWCNT กระจายตัวในโครงสร้างส่วนนิ่มของ PU-ether MWCNT

จึงไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ในโครงสร้างส่วนนิ่มทำให้ค่า elongation ลดลง แต่เมื่อใช้เวลาในการอบอ่อนเพิ่มขึ้น (24 ชั่วโมง) จะเกิด stress relaxation ส่งผลให้ค่า elongation สูงขึ้นเล็กน้อย

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อน PU/MWCNT นาโนคอมพอสิต พบว่า MWCNT/PU-ester นาโนคอมพอสิต ที่อุณหภูมิการอบอ่อน 100°C เวลา 6 ชั่วโมง และ MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิต ที่อุณหภูมิการอบอ่อน 80°C เวลา 12 ชั่วโมง มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด จากผลของ DSC พบว่า เมื่อทำการอบอ่อนวัสดุนาโนคอมพอสิตที่อุณหภูมิและเวลามากขึ้นจะเกิด microphase separation มากขึ้น โครงสร้างส่วนนิ่มและส่วนแข็งแยกออกจากกัน โครงสร้างส่วนแข็งเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึก สำหรับ PU-ester นาโนคอมพอสิต การใช้อุณหภูมิการอบอ่อนสูง (120°C) ส่งผลให้มีความเป็นผลึกมากแต่ไม่ส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น เช่นเดียวกันกับการใช้อุณหภูมิการอบอ่อนต่ำ (80°C) ที่ทำให้เกิดโครงสร้างอสัณฐานของโครงสร้างส่วนแข็งก็ไม่ส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้า ส่วน PU-ether ที่อุณหภูมิการอบอ่อน 80 และ 100°C การเกิด microphase separation และการเกิดผลึกในโครงสร้างส่วนแข็งไม่ส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้าอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจาก MWCNT กระจายตัวในโครงสร้างส่วนนิ่ม จึงไม่จำเป็นต้องใช้การอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงในการเหนี่ยวนำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโครงสร้าง ในทางตรงกันข้ามการเกิดผลึกของโครงสร้างส่วนแข็งเมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูง มีผลให้สมบัติการนำไฟฟ้าลดลง ส่วนสมบัติเชิงกลของ PU-ester มี MWCNT กระจายตัวในโครงสร้างส่วนแข็ง ส่งผลให้มีค่า tensile strength สูงขึ้นเมื่อผ่านการอบอ่อนแต่ ไม่ได้ส่งผลต่อค่า elongation at break และ PU-ether มี MWCNT กระจายตัวในโครงสร้างส่วนนิ่ม ส่งผลให้มีค่า tensile strength และค่า elongation at break ลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการอบอ่อนของ PU/MWCNT นาโนคอมพอสิตที่มีโครงสร้างส่วนนิ่มแตกต่างกันโดยมีปัจจัยศึกษาต่างๆได้แก่ อุณหภูมิในการอบอ่อน และเวลาในการอบอ่อน สามารถสรุปข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไปได้ดังนี้

1. ควรทำการศึกษาผลกระทบของปริมาณ MWCNT ที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าเนื่องจากในงานวิจัยใช้เพียง 0.5 %wt MWCNT ซึ่งอาจเป็นปริมาณที่น้อยเกินไปทำให้เห็นค่าการนำไฟฟ้าที่ไม่ชัดเจน

2. ควรทำการศึกษาความเป็นผลึกโดยใช้เทคนิค x-ray Diffraction

3. ควรทำการศึกษาการอบอ่อน MWCNT/PU-ether นาโนคอมพอสิตเพิ่มเติม ที่อุณหภูมิ 80°C ในระหว่างช่วง 6 ถึง 24 ชั่วโมง และที่อุณหภูมิ 100°C ในระหว่างช่วงเวลา 0 ถึง 12 ชั่วโมง

เอกสารอ้างอิง

1. มาลินี ชัยศุภกิจสินธ์. 2552. **ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.** กรุงเทพฯ : ม. ป.ท.
2. M. M. Schwartz. 1996. **Composite Materials Properties, Nondestructive Testing, and Repair.** London : Prentice Hall.
3. S. Lee. 2002. **The Polyurethanes Book.** New York : J. Wiley.
4. P. J. F. Harris. 2009. **Carbon nanotubes Science Synthesis, Properties and Application.** New York : Cambridge University Press.
5. S. Reich, C. Thomsen and J. Maultzsch. 2004. **Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical Properties.** Weinheim : Wiley-VCH.
6. P. J. F. Harris. 2015. **Carbon Nanotube Science and Technology.** [Online]. Available : http://www.personal.reading.ac.uk/~scsharip/tubes.htm.
7. R. K. Gupta, E. Kennel and K. J. Kim. 2010. **Polymer Nanocomposites Handbook.** Boca Raton : CRC Press.
8. G. S. Y. Yeh, R. Hosemann, J. L. Cackovic and H. Cackovic. 1976. "Annealing Effects of Polymers and Their Underlying Molecular Mechanisms." *Polymer.* 17 : 309-318.
9. สุวันชัย พงษ์สุกิจวัฒน์, กอบบุญ หล่อทองคำ, เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร, ธาชาย เหลืองวรานันท์, มาวิน สุประดิษฐ ณ อยุธยาและปฐมา วิสุทธิพิทักษ์กุล. 2548. **วัสดุผสม.** กรุงเทพฯ : ม.ป.ท.
10. M. M. Schwartz. 1997. **Composite Matetials Properties, Nondestructive, Testing and Repair.** London : Prentice Hall.
11. สมฤทัย ตันมา. 2015. **พอลิเมอร์คอมพอสิตนำไฟฟ้า.** [Online]. Available : archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2550/ichem1050st_ch2.pdf.
12. Y. W. Mai and Z. Z. Yu. 2006. **Polymer Nanocomposites.** Cambridge : Woodhead Publishing.
13. E. Beyou, S. Akbar, P. Chaumont and P. Cassagnau. 2013. **Polymer Nanocomposites Containing Functionalised Multiwalled Carbon NanoTubes: a Particular Attention to Polyolefin Based Materials.** Croatia : In Tech.
14. Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J, Liang, B. Wei and D. Wu. 1999. "Study on Poly(methyl methacrylate)/Carbon nanotube Composites." *Materials science and engineering.* 271(1) : 395-400.
15. N. J. Mills. 1986. **Plastics Microstructure, Properties and Applications.** Oxford

: Butterworth-Heinemann.

16. G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk and H. E. Schroeder. 1996. **Thermoplastic Elastomers.** Hamburg : Hanser Publishers.
17. G. Oertel. 1993. **Polyurethane Handbook.** Hamburg : Hanser Gardner Publications.
18. สุรวุฒิ ช่วงโชติ และ พิชญ์ ศุภผล. 2015. **ท่อนาโนคาร์บอน**. [Online]. Available : http://www.technologymedia.co.th/articledetail.asp?arid=2484&pid=257.
19. เฉลิม พล สาริบุตร. 2015. **วัสดุนาโนคาร์บอนและการประยุกต์ใช้.** [Online]. Available : http://www.nano.kmitl.ac.th/files/nano_innovation/2557/training/05-วัสดุนาโนคาร์บอน.
20. S. A. Hodge, M. K. Bayazit, K. S. Coleman and M. S. P. Shaffer. 2015. **Carbon nanotubes.** [Online]. Available : http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2012/CS/c 2cs15334c/c2cs15334c-f2.gif.
21. D. M. Guldi and N. Martín. 2010. **Carbon Nanotubes and Related Structures Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications.** Weinheim : Wiley-VCH.
22. Y. Yanagihara, N. Osaka, S. Murayama and H. Saito. 2013. "Thermal Annealing Behavior and Structure Development of Crystalline Hard Segment Domain in a Melt-Quenched Thermoplastic Polyurethane." *Polymer*. 54 : 2183-2189.
23. E. W. Fischer. 1972. "Effect of Annealing and Temperature on the Morphological Structure of Polymer." *Pure and applied chemistry*. 31(1-2) : 113–132.
24. Y. I. Ko, Y. Lee, K. Devarayan, B. S. Kim, T. Hayashi and I. S. Kim. 2014. "Annealing Effects on Mechanical Properties and Shape Memory Behaviors of Silicone-Coated Elastomeric Polycaprolactone Nanofiber Filaments." *Materials letters*. 131 : 128–131.
25. H. Palza, C. Garzón and O. Arias. 2012. "Modifying the Electrical Behaviour of Polypropylene/Carbonnanotube Composites by Adding a Second Nanoparticle and by Annealing Processes." *Express polymer letters*. 6(8) : 639–646.
26. M. Nachman and K. Kwiatkowski. 2013. "The Effect of Thermal Annealing on the Abrasion Resistance of a Segmented Block Copolymer Urethane Elastomers." *Wear*. 306(1-2) : 70-310.
27. F. Jiang, L. Zhang, Y. Jiang, Y. Lu and W. Wang. 2012. "Effect of Annealing

Treatment on the Structure and Properties of Polyurethane/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites." *Journal of applied polymer science*. 126 : 845–852.

28. B. H. Ciprianoa, A. K. Kotab, A. L. Gershonb, C. J. Laskowskib, T. Kashiwagic, H. A. Bruckb and S. R. Raghavana. 2008. "Conductivity Enhancement of Carbon Nanotube and Nanfiber-Based Polymer Nanocomposites by Melt Annealing." *Polymer*. 49 : 4846-4851.
29. กฤตยา ครองสกุล, กัณณิกา คงขาวและกุสุมาลย์ เนินปลอด. 2557. "การศึกษาการกระจายตัวแบบเลือกตำแหน่งของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เตรียมโดยวิธีผสมแบบหลอมเหลว." โครงงานพิเศษวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
30. บริษัท Sigma Aldrich. 2016. **Carbon Nanotubes.** [Online]. Available : http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/791431?lang=en&region=TH.
31. ชลลดา ฤตวิรุฬห์. 2014. **Characterization.** กรุงเทพฯ : ม.ป.ท.
32. ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2016. **Measurement & Technical Work.** [Online]. Available : http://www.strec.chula.ac.th/measurement-technical-work.
33. D. Banfield. 2000. "Understanding and Measuring Electrical Resistivity in Conductive Inks and Adhesives." *Sgia.*
34. จุฑารัตน์ ปรัชญาวรากร. 2014. **Testing.** กรุงเทพฯ : ม.ป.ท.